

Р.Рипан, И.Четяну

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

1

Acad. prof. RALUCA RIPAN
Lector ION CETEANU

CHIMIA METALELOR

Volumul I

EDITURA DIDACTICA SI PEDAGOGICA BUCURESTI — 1968

Р. Рипан
И. Четяну

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 1

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Перевод с румынского

доктора физ.-мат. наук И. Б. БЕРСУКЕРА,
канд. хим. наук Н. И. БЕЛИЧУКА

Под редакцией

академика В. И. СПИЦЫНА

и

канд. хим. наук И. Д. КОЛЛИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1971

Учебник по неорганической химии, предназначенный для учащихся химических техникумов, а также студентов нехимических вузов. Большой и удачно подобранный фактический материал делает его также ценным справочным пособием для лаборантов и младших научных сотрудников химических лабораторий.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Выход из печати книги Р. Рипан и И. Четьяну совпал с протекающей в научно-методической литературе дискуссией по вопросу о содержании курса неорганической химии, преподаваемого студентам младших курсов химических и нехимических специальностей. Обсуждается вопрос о том, какое место должно быть отведено физическим методам исследования, спектроскопии, термодинамике, магнетохимии, различным исследованиям с применением резонанса (ЯМР, ЭПР и т. д.).

Критический обзор ряда руководств позволяет отметить, что чрезмерное увлечение детальным изучением физических методов исследования приводит к тому, что снижается внимание и уменьшается значение рассмотрения химических свойств веществ и методов их синтеза. Между тем, исследования свойств веществ в особых условиях (воздействие радиации, высокие температуры и т. д.) развиваются в настоящее время быстрыми темпами. Материал, освещающий эти вопросы, а также условия получения и применения металлов и их соединений, в существующих учебниках представлены явно недостаточно.

Таким образом, перевод данной книги, являющейся своего рода энциклопедическим учебным пособием для изучающих химию металлов и их неорганических соединений, следует признать весьма своевременным.

В основу построения книги авторами взят периодический закон Д. И. Менделеева, что позволяет логически развертывать и усложнять имеющийся фактический материал. В предлагаемом вниманию читателей курсе химии металлов дается наглядная картина зависимости между свойствами веществ и их внутренним строением.

Все сильнее стираются грани, отделяющие неорганическую химию от других областей химической науки. Поэтому весьма ценно, что в настоящем учебном пособии уделяется достаточно внимания соединениям, находящимся на границе между органической и неорганической химией, а именно металлоорганическим соединениям. Широко обсуждается также химия технологических процессов. Хорошо иллюстрируется связь химических теорий с практическим использованием металлов и их соединений в промышленности, сельском хозяйстве, оборонной технике.

Описанию свойств металлов в каждой главе авторы предпосылают подробные таблицы физико-химических величин как самих металлов, так и их главных неорганических соединений (окислы, гидроксиды, соли, гидриды и т. д.). Значительное место уделено методам открытия¹ и определения ионов металлов. Химические свойства неорганических соединений металлов излагаются на протяжении всей книги в едином плане с тем, чтобы подчеркнуть генетическую связь между различными классами неорганических соединений.

Конечно, в построении книги имеются некоторые спорные вопросы. В состоянии электронейтральных атомов аналогами бора и алюминия можно считать элементы подгруппы галлия, как это принято авторами книги. Однако в соединениях указанных элементов наблюдается и другая закономерность: ионам бора и алюминия аналогичны ионы элементов подгруппы скандия. Это вызывает и соответствующие аналогии в химических свойствах.

Большое внимание уделяется природному сырью и методам очистки металлов. Однако описательная часть излишне перегружена перечислением большого числа минералов, причем некоторые наименования повторяются в разных главах.

Мы уверены, что книга румынских ученых Р. Рипан и И. Четяну встретит хороший прием у студентов, изучающих неорганическую химию, и научных работников, специализирующихся в этой области.

В Спицын

ВВЕДЕНИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В настоящее время известно 104 химических элемента (или простых веществ, образованных атомами одинакового типа), которые можно классифицировать по многим критериям.

Попытки классифицировать элементы, свести их в семьи и виды предпринимались издавна. Эти попытки подвели к открытию естественного закона периодичности физических и химических свойств элементов, на основании которого Д. И. Менделеев в 1869 г. создал периодическую систему.

По закону периодичности — этому фундаментальному закону природы — химические и физические свойства металлов, связанные со структурой электронных слоев атомов, меняются периодически с изменением атомного номера элемента.

Повторение химических свойств элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера, обусловлено регулярным повторением строения внешних электронных слоев.

Электроны на атомных орбитах всех химических элементов располагаются в следующем порядке (табл. 1): $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $4f$, $5d$, $6p$, $7s$, $5f$ и $6d$. В соответствии с квантовыми принципами построения электронных слоев различают элементы главных групп периодической системы, переходные элементы, лантаниды и актиниды. Каждый химический элемент отличается от предшествующего тем, что появляется один дополнительный электрон на s - или p -орбиталях внешнего слоя. В предпоследнем электронном слое каждого атома из элементов главных подгрупп и малых периодов находятся 8 электронов, а в больших периодах — по 18 электронов. У переходных элементов дополнительный электрон находится на d -орбиталях предпоследнего слоя, а у лантанидов и актинидов — на f -орбиталях предпоследнего слоя.

Кроме классификации химических элементов, основанной на строении электронных оболочек и представлениях периодической системы, давно существует традиционное разделение их на металлы и неметаллы.

По физическим (таким, как агрегатное состояние, кристаллическая структура, цвет, прозрачность, блеск, электропроводность, теплопроводность, магнитные и механические свойства и т. д.)

Таблица I
 ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ С УКАЗАНИЕМ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Период	Элементы главных подгрупп		Переходные элементы		Лантаниды и актиниды
	Электроны на внешних s- и p-орбиталях		Электроны на внешних d-орбиталях		
VII	7s s2 Fr Ra 87 88	→ 6d Ac* 89	→ 5f f2 f3 f4 f5 f6 f7 f8 f9 f10 f11 f12 f13 f14 Th* Pa* U* Np* Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103		Электроны на внешних f-орбиталях
VII	6s s2 Cs Ba 55 56	→ 6p p2 p3 p4 p5 p6 Tl Pb Bi Po At Rn 81 82 83 84 85 86	→ 5d d2 d3 d4 d5 d6 d7 d8 d9 d10 La* Hf Ta W Re Os Ir Pt Au* Hg 57 72 73 74 75 76 77 78 79 80		
V	5s s2 Rb Sr 37 38	→ 5p p2 p3 p4 p5 p6 In Sn Sb Te I Xe 49 50 51 52 53 54	→ 4d d2 d3 d4 d5 d6 d7 d8 d9 d10 Y Zr Nb Mo* Tc Ru Rh Pd* Ag* Cd 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48		
IV	4s s2 K Ca 19 20	→ 4p p2 p3 p4 p5 p6 Ga Ge As Se Br Kr 31 32 33 34 35 36	→ 3d d2 d3 d4 d5 d6 d7 d8 d9 d10 Sc Ti V Cr* Mn Fe Co Ni Cu* Zn 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30		
III	3s s2 Na Mg 11 12	→ 3p p2 p3 p4 p5 p6 Al Si P S Cl Ar 13 14 15 16 17 18			
II	2s s2 Li Be 3 4	→ 2p p2 p3 p4 p5 p6 B C N O F Ne 5 6 7 8 9 10			
I	1s s2 H He 1 2				

Основные электронные конфигурации атомов, отмеченных звездочкой: Cr, Mo — d5s;
 Cu, Ag, Au — d10s; Pd — d10; La, Ac — ds2; Gd — 4f75d 6s2; Th — 6d27s2; Th — 6d27s2;
 Pa — 5f6d7s2; U — 5f6d7s2; Np — 5f46d7s2.

и химическим свойствам металлы отличаются от расположенных в главных группах элементов с неметаллическим характером.

Из 104 известных химических элементов 82 относят к металлам, 22 — к неметаллам. Из 82 металлов 22 находятся в главных подгруппах, 60 — в побочных; 32 из числа последних представляют собой переходные металлы, 14 — лантаниды и 14 — актиниды.

Некоторые элементы (теллур, мышьяк, сурьма и германий) ведут себя как металлы в одних условиях и как неметаллы — в других.

В данном томе описаны металлы главных подгрупп периодической системы.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Металлы главных подгрупп периодической системы имеют во внешнем электронном слое от одного до шести валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях (от I до IV группы). Li и Be в предпоследнем электронном слое имеют по 2 электрона, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al — по 8 электронов, а Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Po — по 18 электронов.

Распределение электронов по оболочкам и атомным орбиталям металлов главных подгрупп приведено в табл. 2 и 3. Периодическое повторение последовательности заполнения внешних электронных слоев соответствует периодичности физических и химических свойств элементов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Твердые чистые вещества в обычном состоянии — это кристаллы с почти полным упорядочением структурных единиц: атомов, ионов или молекул.

Известна небольшая группа аморфных твердых веществ — стекло, смолы, пластические массы и др., составные части которых (макромолекулы или макроионы) почти совсем не упорядочены. Твердые аморфные вещества можно рассматривать как переохлажденные жидкости с очень большой вязкостью. Они не имеют упорядоченной кристаллической решетки, не имеют определенных точек плавления, а плавятся в широком интервале температур. Они изотропны; это означает, что физические свойства таких веществ неизменны во всех направлениях.

В кристаллах частицы твердого вещества расположены в определенном геометрическом порядке (симметрично), образуя трехмерную кристаллическую решетку.

Твердые кристаллические вещества обладают определенными структурными геометрическими формами, имеют определенные температуры плавления. Кристаллы анизотропны (за исключением кристаллизующихся в кубической системе); анизотропия выражается в том, что ряд физических свойств — показатель преломления,

Таблица 2

Период	Орбитали	Металлы главных подгрупп					
		Электроны на внешних орбиталях					
		s			s и p		
2	L K	6,939 Li 1 Литий 2 3	9,0122 Be 2 Бериллий 2 4				
3	M L K	22,9898 Na 8 Натрий 2 11	24,312 Mg 8 Магний 2 12	26,9815 Al 8 Алюминий 2 13			
4	N M L K	39,102 K 8 Калий 2 19	40,08 Ca 8 Кальций 2 20	69,72 Ga 8 Галлий 2 31	72,59 Ge 8 Германий 2 32		
5	O N M L K	85,47 Rb 18 Рубидий 8 2 37	87,62 Sr 18 Стронций 8 2 38	114,82 In 18 Индий 8 2 49	118,69 Sn 18 Олово 8 2 50	121,75 Sb 18 Сурьма 8 2 51	
6	P O N M L K	132,905 Cs 18 Цезий 8 2 55	137,34 Ba 18 Барий 8 2 56	204,37 Tl 18 Таллий 8 2 81	207,19 Pb 18 Свинец 8 2 82	208,98 Bi 18 Висмут 8 2 83	(210) Po 18 Полоний 8 2 84
7	Q P O N M L K	(223) Fr 18 Франций 18 8 87	(226) Ra 18 Радий 8 2 88				
Группа		IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA

Таблица 3

Металлы главных подгрупп

		Распределение электронов по слоям и орбиталиям																		
Слои		K		L		M			N				O				P			Q
		1	2	2		3			4				5				6			7
Орбитали		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s	
3	Li	2	1																	
4	Be	2	2																	
11	Na	2	2	6	1															
12	Mg	2	2	6	2															
13	Al	2	2	6	2	1														
19	K	2	2	6	2	6	—	1												
20	Ca	2	2	6	2	6	—	2												
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1								
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	2								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3							
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	2				
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	1			
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	2			
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	3			
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	4			
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1	
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	2	

электро- и теплопроводность, механическое сопротивление, скорости растворения и роста кристаллов, — характеризуются неодинаковыми величинами при измерении в различных направлениях кристалла. Геометрическая форма и физические свойства кристаллов определяются собственной пространственной решеткой, для которой характерны взаимное расположение частиц, образующих кристалл, расстояние и природа связи между ними.

Пространственная, или трехмерная решетка образуется из параллельно расположенных в пространстве и связанных между собой плоскостей, которые, в свою очередь, состоят из параллельно расположенных рядов частиц. Расстояние между частицами называется периодом решетки.

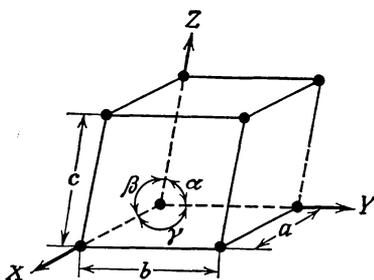


Рис. 1. Элементарная ячейка пространственной решетки.

В кристаллографии за структурную единицу принимается элементарная ячейка пространственной решетки, которая занимает минимально возможный объем и обладает всеми свойствами трехмерной кристаллической решетки. Элементарная ячейка кристаллической решетки считается определенной, когда известна природа и положение частиц, образующих кристалл, длина ребер a , b , c и величина углов α , β и γ между гранями ячейки. При многократном

повторении элементарных ячеек с одинаковыми пространственными параметрами получаются трехмерные решетки. Наиболее устойчивая и вероятная кристаллическая структура отвечает самому компактному расположению частиц, когда между частицами, образующими решетку, остается минимальное незанятое пространство.

Форма, структура решетки и физико-химические свойства кристаллов подчиняются закону постоянства углов между плоскостями (закон Роме де л'Исле), закону симметрии, закону рациональных показателей (закон Хаю).

Кристаллы могут быть классифицированы либо по признаку геометрической симметрии частиц, либо по природе связи между ними.

С точки зрения симметрии возможны 32 класса кристаллов, которые делятся на семь основных кристаллических систем: кубическую, гексагональную, тетрагональную, ромбическую, моноклинную, ромбоэдрическую и триклинную.

Под кристаллической системой понимают совокупность геометрических форм, которые могут быть выведены из одной и той же простейшей формы путем изменения углов и ребер.

Вот характерные особенности шести из перечисленных выше кристаллических систем.

Кубическая система имеет три одинаковые взаимноперпендикулярные пространственные оси.

Гексагональная система имеет четыре пространственные оси, причем одна (главная) ось перпендикулярна трем остальным, которые эквивалентны и наклонены друг к другу под углом 60° .

Тетрагональная система имеет три пространственные оси, перпендикулярные друг другу. Одна из этих осей длиннее или короче двух других.

Ромбическая система (или орторомбическая) имеет три взаимноперпендикулярные пространственные оси разной длины.

Моноклинная система имеет три пространственные оси, из которых две перпендикулярны друг другу, а третья — наклонена к плоскости, образуемой первой и второй осями.

Триклинная система имеет три пространственные оси, образующие между собой острые или тупые углы.

По природе химических связей между частицами различаются кристаллы с электровалентными, ковалентными, металлическими, вандерваальсовыми или водородными связями. Строго разделить кристаллы по природе связи невозможно, так как кроме типичных форм связи встречаются и промежуточные; в то же время связи в одном кристалле могут быть неидентичными.

Кристаллы, в которых связи по своей природе одинаковы, называются гомодесмическими, а имеющие несколько видов связей, — гетеродесмическими. Как правило, для гетеродесмических структур характерны слабые связи, что определяет соответствующие твердость, механическую прочность, температуру плавления и т. п.

Большинство металлов главных подгрупп периодической системы кристаллизуется в гранцентрированной кубической системе (Ca, Sr, Al, Tl, Sn, Pb), имеют плотно упакованную гексагональную (Be, Mg, Ca, Sr, Tl) или кубическую объемноцентрированную решетку (Li, Na, K, Rb, Cs, Ba). Некоторые металлы при кристаллизации образуют ромбические (Ga, In), ромбоэдрические, гексагональные (Sb, Bi), кубические, типа алмаза (Ge) и моноклинные (Po) решетки (табл. 4).

Кристаллические пространственные решетки металлов строятся из атомов, между которыми находятся свободные валентные электроны. С помощью этих электронов, движущихся на уровнях энергетических зон, между всеми соседними атомами образуются металлические связи, которые непрерывно разрываются и восстанавливаются в кристаллической решетке металлов.

В кристаллической структуре некоторых металлов (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi и др.) проявляются связи, промежуточные между металлической и ковалентной.

Для изучения внутренней кристаллической структуры (или поликристаллических агрегатов) металлов используется рентгеноструктурный анализ, электронографический метод, основанный на дифрак-

Таблица 4

Период	Металлы главных подгрупп										
2	Li: 	Be: 	<p>Атомный радиус (по Уильямсу), А Радиус иона Li* (по Аренсу), А Атомный вес, см³/г - атом Плотность при 20°, г/см³ Температура плавления, °С Температура кипения, °С</p>				<p>Символ </p> <p>Кристаллическая структура </p> <p>Цвет в компактном состоянии</p> <p>Удельная теплоемкость, кал/г</p> <p>Теплота образования атома в газообразном состоянии, ккал/моль (при 25°)</p> <p>Электроотрицательность (по Полингу)</p> <p>Магнитная восприимчивость $\chi_v \cdot 10^{-6}$ при 18°; эл.-магн. ед.</p> <p>Электропроводность (Hg=1)</p> <p>Валентность</p>				
	Серебристо-белый	Светло-серый						1,57 0,837 0,68 39,00 13,00 1,0 0,534 0,50 179,5 11 1340 I	1,12 0,397 0,35 76,63 4,85 -1,5 1,86 -1,0 1284 10,4 2967 II		
3	Na: 	Mg: 	Al: 								
	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	1,91 0,295 0,97 25,98 23,70 0,9 0,971 0,51 97,7 21,6 883 I	1,60 0,246 0,66 35,90 14,00 1,2 1,74 0,55 651 20,4 1107 II	1,430 0,214 0,51 75,00 10,00 1,5 2,703 0,65 660,2 37,7 2450 III, (II), (I)					
4	K: 	Ca: 	Ga: 	Ge: 							
	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серовато-белый	2,35 0,177 1,33 19,80 45,40 0,8 0,862 0,53 63,5 15,4 776 I	1,97 0,168 0,99 46,04 29,90 1,0 1,55 1,10 849 21,8 1440 II	1,53 0,079 0,62 66,00 11,76 1,6 5,927 -0,24 29,78 1,87 2237 III, (II), (I)	1,39 0,074 0,53 78,44 13,55 1,8 5,35 -0,12 958,5 - 2700 IV, (II)			
5	Rb: 	Sr: 	In: 	Sn: 	Sb: 						
	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый (β-Sn)	Серебристо-белый	2,50 0,080 1,47 18,90 55,80 0,8 1,532 0,20 38,7 8,1 713 I	2,15 0,174 1,12 39,20 33,40 1,0 2,63 -0,2 771 3,0 1384 II	1,67 0,057 0,81 58,20 15,75 1,7 7,31 -0,41 156,4 11,2 2109 III, (II), (I)	1,58 0,0542 0,71 72,00 16,30 1,8 7,295 0,026 231,84 7,2 2362 IV, (II)	1,61 0,050 0,62 60,80 18,20 1,9 6,62 -1,346 630,5 2,4 1380 III, (IV), (V)	
6	Cs: 	Ba: 	Tl: 	Pb: 	Bi: 	Po: 					
	Золотисто-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Голубовато-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	2,72 0,048 1,67 18,83 71,06 0,7 1,870 0,22 28,45 4,9 690 I	2,24 0,068 1,34 41,96 37,70 0,9 3,74 0,9 710 1,5 1695 II	1,71 0,0311 0,95 43,34 17,26 1,8 11,85 -0,24 304,5 5,3 1457 I, III	1,75 0,0306 0,84 46,34 18,27 1,8 11,54 -0,12 327,4 4,6 1725 II, (IV)	1,82 0,0294 0,74 49,70 21,24 1,9 9,84 -1,35 271,5 0,9 1560 (I), (II), III, (IV), (V)
7	Fr: 	Ra: 	Кристаллическая структура								
	-	Серебристо-белый	 - Гранецентрированная кубическая	 - Орторомбическая	 - Тетрагональная	 - Ромбоэдрическая гексагональная					
	1,80 - - 0,7 - - 27 - - I	1,37 31,00 45,20 0,9 5,00 - ~700 - 1140 II	 - Объемноцентрированная кубическая	 - Кубическая типа алмаза	 - Гексагональная компактная	 - Моноклиная					
Группа	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A					

ции электронов, нейтронографический метод (дифракция нейтронов). С помощью этих методов исследования удается установить тип кристаллической решетки, определить радиусы атомов в решетке и другие ее константы, например, минимальное расстояние между центрами двух соседних частиц.

Кубическая гранецентрированная решетка (или компактная кубическая упаковка)

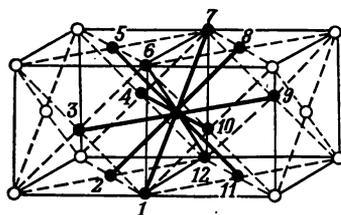
В кубической гранецентрированной решетке (рис. 2) в восьми углах и шести центрах граней куба находятся атомы одного и того же металла, связанные между собой металлическими связями. Это самое плотное заполнение пространства (74,05% общего объема) шарами одинакового размера. Каждый атом в такой решетке расположен на одинаковом расстоянии от соседних 12 атомов. За 12 атомами, окружающими данный атом, следует второй слой атомов, удаленный от центра на расстояние, на 41% большее, чем первый слой. Для гранецентрированной решетки характерно координационное число 12.

Каждый атом, расположенный в углу куба, принадлежит восьми элементарным ячейкам, каждый атом в центре грани принадлежит двум элементарным ячейкам. Число атомов, принадлежащих элементарной ячейке гранецентрированной кубической решетки, равно четырем (определяется по уравнению: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$). Совокупность атомов (принимаемых за сферы равных размеров) в этом типе решетки имеет кубическую симметрию: атомы расположены слоями один над другим таким образом, что атомы слоя 4 находятся над атомами слоя 1, а атомы слоя 5 находятся над атомами слоя 2. Атомы слоя 2 находятся в пустотах слоя 1 и атомы слоя 3 расположены в пустотах слоя 2. Атом каждого слоя соприкасается с шестью соседними атомами, расположенными в вершинах правильного шестиугольника.

Постоянная гранецентрированной кубической решетки равна половине ребра куба $a:d = a/2$.

Гексагональная плотнейшая упаковка

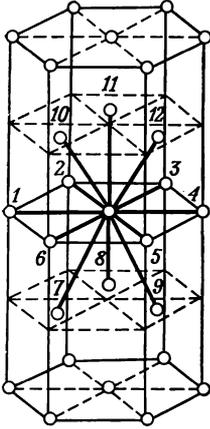
В гексагональной решетке (рис. 3) каждый атом окружен равноотстоящими 12 атомами (шестью атомами в той же плоскости, тремя атомами в верхней и тремя в нижней плоскости); такое расположение соответствует самому компактному заполнению пространства шарами одинакового размера (74,05% общего объема).



Р и с. 2. Гранецентрированная кубическая решетка (цифры обозначают индексы координации).

Совокупность атомов в гексагональной решетке имеет гексагональную симметрию, атомы расположены слоями 1, 2, 1, 2... Атомы слоя 2 расположены в пустотах слоя 1, атомы слоя 4, находящиеся в пустотах слоя 3, налагаются на атомы слоя 2. Число атомов, принадлежащих одной элементарной ячейке гексагональной решетки, равно двум и определяется отношением

$$(12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3) \times 1/3 = 2$$



Р и с. 3. Гексагональная компактная решетка (цифры обозначают индексы координации).

Объемноцентрированная кубическая решетка

В объемноцентрированной кубической решетке (рис. 4) каждый атом окружен восемью равноотстоящими ближайшими атомами, расположенными в углах куба, и шестью соседними атомами, расположенными в углах октаэдра на 15% дальше от центрального атома. В отличие от плотнейших упаковок эта решетка более рыхлая, и координационное число центрального атома может иметь значение, равное 14.

В объемноцентрированной кубической решетке каждый из восьми атомов в углах куба принадлежит восьми элементарным ячейкам, и только центральный атом куба принадлежит одной элементарной ячейке.

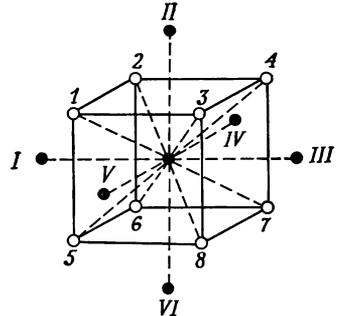
Число атомов, принадлежащих элементарной ячейке объемноцентрированной кубической решетки, равно двум и определяется по уравнению

$$8 \times 1/8 + 1 \times 1/1 = 2$$

Постоянная объемноцентрированной кубической решетки d равна половине грани куба a , умноженной на $\sqrt{3}$, т. е. $d = \frac{1}{2} a \sqrt{3}$.

Другие типы кристаллических решеток

Кубическая решетка типа алмаза (рис. 5) подобна гранецентрированной кубической решетке с тем отличием, что атомы в ней расположены не только на гранях куба, но и в центрах четырех восьмых частей куба, которые чередуются с четырьмя пустыми частями. Атом, находящийся в центре каждой восьмой части куба, окружен



Р и с. 4. Объемноцентрированная кубическая решетка (цифры обозначают индексы координации).

четырьмя соседними атомами, расположенными в вершине тетраэдра.

Сурьма и висмут кристаллизуются в слоистой и чрезвычайно рыхлой ромбической решетке, в которой каждый атом имеет три ближайших соседа.

Металлы Ca, Sr, Tl, Sn диморфны, т. е. существуют в двух кристаллических формах, которые имеют определенные температуры взаимного перехода и различную скрытую теплоту перехода.

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Согласно элементарной теории металлического состояния Друде — Лоренца, считалось, что металлы образованы атомами и положительными ионами, как бы погруженными в электронный газ. С помощью этой модели объясняли в прошлом некоторые физические свойства металлов, например, кристаллическую структуру, электро- и теплопроводность, оптические свойства и т. п. Считалось, что притяжение между положительными ионами и электронным газом определяет устойчивость металлической структуры и что свободное движение электронного газа под действием тепла или электрического поля определяет величину проводимости металлов.

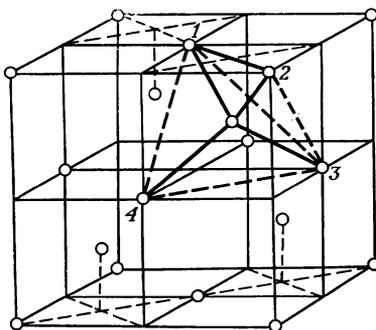
Теория Друде — Лоренца не учитывала природу и характер сил межатомной связи в металле и не могла объяснить ряд свойств металлов.

Как явствует из термодинамических соображений, теория Друде — Лоренца не отражает реальной действительности: с ее помощью нельзя объяснить атомную теплоемкость металлов. Если следовать этой модели, электронный газ должен увеличивать теплоемкости металлов, а это не наблюдается при обычной температуре и сказывается лишь при очень высоких температурах.

На основании работ Зоммерфельда, Блоха, Ферми, Бриллюэна и др. возникла новая теория металлического состояния, предсказывающая энергетическое распределение валентных электронов в кристалле металла, которое заметно отличается от распределения в свободных атомах.

В свободных атомах металлов электроны распределены по ограниченному числу энергетических уровней или орбиталей.

Кристаллы рассматриваются как гигантские молекулы, образованные из атомов одного элемента, распределенные в пространстве



Р и с. 5. Кубическая решетка типа алмаза.

в соответствующих кристаллических решетках и связанные между собой металлическими связями. В кристаллах металлов отдельные энергетические уровни атомов расщепляются, образуя большое число близких энергетических уровней, которые имеют очень малую разницу в энергиях. Это, так называемые, энергетические полосы.

Для объяснения металлической связи Блох разработал теорию молекулярных орбиталей. По этой теории, валентные электроны атомов металлического кристалла принадлежат не каждому атому в отдельности, а всем соседним атомам вместе взятым и находятся на уровнях энергетических зон взаимодействующих атомов. Согласно Блоху, электроны металлов не совсем свободны (как полагал Зоммерфельд), а находятся под влиянием периодически изменяющегося поля, существующего в кристаллической решетке. Принимая во внимание это периодическое поле, Блох показал, что в зависимости от количества движения электрона его энергия изменяется не постоянно, а лишь при определенных критических значениях, и только при значительном отклонении от этих критических значений энергия электрона в решетке очень близка к энергии свободного электрона.

Подобно тому, как в атомах электроны могут находиться только в определенных энергетических состояниях, в кристаллах металлов электроны распределяются по различным дозволенным уровням энергетических полос (зон).

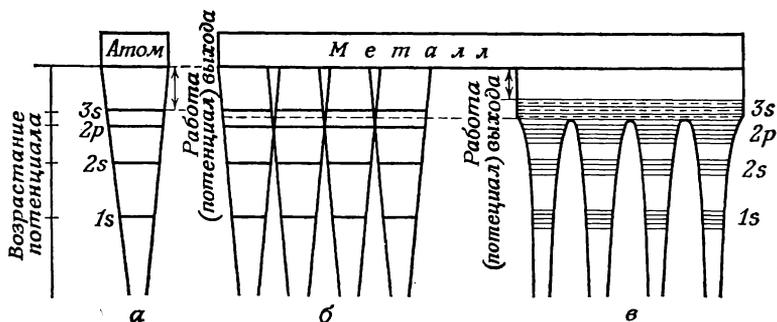
Распределение электронов по энергетическим уровням происходит согласно принципу Паули (на каждом энергетическом уровне могут находиться максимум два типа электронов с противоположными спинами) и рассчитывается по статистике Ферми — Дирака.

Вследствие образования энергетических полос, обусловленных внешними орбиталями атома, уменьшается потенциал ионизации (энергия отрыва электрона) металла в сравнении с потенциалом ионизации свободного атома. Для атомов меди потенциал ионизации равен 7,72 эв, тогда как потенциал ионизации компактного металла составляет 4,3 эв.

В атоме натрия 11 электронов распределяются вокруг ядра на шести энергетических уровнях ($1s^2, 2s^2 \cdot 2p_x^2 \cdot 2p_y^2 \cdot 2p_z^2, 3s^1$), при этом каждый уровень имеет два электрона за исключением последнего — с одним электроном. Когда атомы натрия подходят друг к другу на близкие расстояния и образуют кристалл металлического натрия, каждый расщепленный энергетический уровень расщепляется на серию энергетических уровней, и валентные электроны обобществленных атомов, таким образом, через энергетические уровни полос переходят с одного атома на другой, даже не преодолевая потенциал ионизации (как в случае нейтрального атома). На рис. 6,а схематически показаны энергетические уровни атома натрия, а на рис. 6,в приведены энергетические полосы кристалла металлического натрия в сравнении с атомами натрия (рис. 6,б).

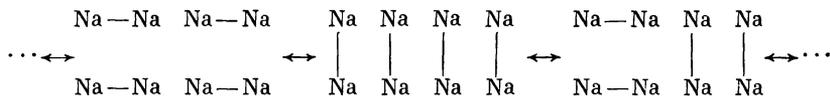
Теория металлического состояния позволяет объяснить электро- и теплопроводность, термоэлектрические явления, контактную разность потенциалов, термоэлектронную эмиссию, магнитные свойства, а также некоторые особенности химического поведения металлов.

Для объяснения металлической связи Полинг выдвинул валентную теорию металлов. Принимая во внимание большое координационное число металлов и то, что для образования локализованных



Р и с. 6. Схематическое изображение уровней и энергетических зон в атоме натрия и кристалле металлического натрия (по Полингу).

ковалентных связей между соседними атомами валентных электронов недостаточно, Полинг предположил, что связи в металлической кристаллической решетке находятся в резонансе и валентные электроны в кристалле распределены статистически (равномерно) между всеми соседними атомами. Согласно теории Полинга, между атомами металлов устанавливаются двухэлектронные связи, которые непрерывно разрываются и восстанавливаются между различными парами соседних атомов в решетке. В образовании металлических связей в кристаллическом натрии принимает участие один валентный электрон от каждого атома. Схема, поясняющая двумерное представление, такова:

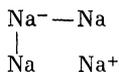


Резонанс по трем пространственным направлениям кристалла натрия определяет большую устойчивость.

В зависимости от числа валентных электронов на каждые два соседних атома кристаллической решетки приходится лишь та или иная доля простой связи.

Чтобы объяснить прочность металлической связи, Полинг допускает существование и ионных форм связи, образуемых при переходе

электрона от одного атома к другому. По этой схеме нетрудно прийти к структуре



позволяющей иону Na^- образовать дополнительную связь при дополнительной свободной орбитали («металлической орбитали»), необходимой для второй связи. В то же время атом, расположенный на другом конце диагонали, представленный ионом Na^+ , не имеет валентного электрона и создавать связь не может. Полинг ввел также понятие металлической валентности: от 1 до 6.

Если металлическая валентность определяется числом электронов, которые участвуют в образовании связи в металле, то такая валентность для элементов с атомными номерами 19—32 имеет следующие значения:

1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga

Эти данные показывают, что наибольшее число металлических связей образуют отнюдь не металлы главных подгрупп (у которых в образовании связи участвуют электроны s - и p -орбиталей), а переходные металлы VI, VII и VIII групп (у которых участвуют d -, s - и p -орбитали). Наиболее прочно связаны между собой атомы в кристаллах электронов VIб, VIIб, VIIIа групп.

Различиями в металлической валентности объясняются в основном разные физические свойства металлов. Чем больше валентных электронов имеет атом, тем больше металлических связей он может образовывать с соседними атомами и тем выше, как правило, механическая прочность металла.

Металлы с большим числом металлических связей имеют малые атомные радиусы, для них характерны высокие температуры плавления и кипения, большая плотность, пониженная летучесть и высокая механическая прочность.

Если же d -орбитали полностью заняты электронами, то металлических связей меньше и физические свойства таких элементов значительно уступают свойствам металлов с незанятыми d -орбиталями.

В отличие от ковалентной связи, которая насыщена и направлена в пространстве, металлическая связь ненасыщена, нелокализована и не имеет определенного направления в пространстве; металлические связи соединяют все соседние атомы кристаллической решетки, обеспечивают связь каждого атома с большим числом других частиц в кристаллической решетке. Металлы, не обладающие пространственно направленными связями, пластичны.

В последние годы сделаны попытки дать объяснение металлической связи на основании теории поля лигандов. При этом получены

важные результаты, касающиеся прочности и направленности металлических связей. Рассмотрение этих проблем выходит за рамки настоящей работы.

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Шкала атомных масс

По традиции масса атома называется атомным весом.

В табл. 2 приведены значения соответствующих атомных масс (весов) металлов главных подгрупп периодической системы, отнесенные к $^{12}\text{C} = 12$ (с 1961 г. установлена единая шкала атомных масс на основе $^{12}_6\text{C} = 12,000$).

Цвет, прозрачность и металлический блеск

В компактном состоянии (в виде слитка, бруска, пластинки и т. п.) металлы главных подгрупп периодической системы имеют белый серебристый цвет (см. табл. 4); исключение составляют цезий — золотистого цвета, бериллий — светло-серого цвета, альфа-олово и германий — матово-белые вещества. В тонкоизмельченном состоянии большинство металлов имеют темно-серый или черный цвета (их валентные электроны полностью поглощают излучение видимой области спектра).

Вследствие того, что валентные электроны поглощают световую энергию (она увеличивает их кинетическую энергию), металлы непрозрачны и не пропускают излучения в видимой области спектра.

Металлы с гладкой и неокисленной поверхностью обладают металлическим блеском из-за отражения света от их поверхности. Металлический блеск характерен для металлов в компактном состоянии; магний и алюминий сохраняют металлический блеск даже в виде порошков.

Атомные радиусы

Приведенные в табл. 4 атомные радиусы определены по Уэльсу в ангстремах или же вычислены для координационного числа 12, чтобы их можно было сравнивать между собой.

Для металлов главных подгрупп периодической системы значения атомных радиусов возрастают с увеличением атомного номера и уменьшаются в периодах (исключение составляют Sb, Pb, Bi, Po).

Если построить график изменения атомных радиусов всех химических элементов в зависимости от их атомного номера, максимумы кривой будут соответствовать щелочным, а минимумы — переходным металлам с малыми атомными радиусами.

Ионные радиусы

В табл. 4 и 5 приведены значения ионных радиусов в ангстремах (по Аренсу) для электроположительных ионов металлов главных подгрупп периодической системы в ряду валентности, соответствующей номеру группы (исключение составляет полоний). Значения

Таблица 5

Li ⁺ 0,68	Be ²⁺ 0,35				
Na ⁺ 0,97	Mg ²⁺ 0,66	Al ³⁺ 0,51			
K ⁺ 1,33	Ca ²⁺ 0,99	Ga ³⁺ 0,62	Ge ⁴⁺ 0,53		
Rb ⁺ 1,47	Sr ²⁺ 1,12	In ³⁺ 0,81	Sn ⁴⁺ 0,71	Sb ⁵⁺ 0,62	
Cs ⁺ 1,67	Ba ²⁺ 1,34	Tl ³⁺ 0,95	Pb ⁴⁺ 0,84	Bi ⁵⁺ 0,74	Po ⁴⁺ 1,02
Fr ⁺ 1,80	Ra ²⁺ 1,37				

ионных радиусов в группах возрастают с увеличением атомного номера и уменьшаются в периодах с ростом положительного заряда.

Радиусы катионов меньше радиусов соответствующих атомов; они также зависят от координационного числа кристаллической решетки и от поляризации ионов.

Атомный объем

Атомный объем выражается соотношением массы атома и плотности элемента. Эта величина лишь приблизительно представляет действительный объем атомов, так как включает и пространство между атомами (в различных агрегатных состояниях элементов) при той температуре, при которой измерялась плотность:

$$V = \frac{M}{d}$$

В табл. 4 приведены значения атомных объемов металлов главных подгрупп периодической системы при температуре 20° (в см³/г-атом).

В каждой группе значения атомных объемов возрастают с увеличением атомного номера, а в периоде, как правило, — уменьшаются.

Атомный объем элементов изменяется периодически, поскольку он связан с удалением электронов, окружающих ядро. Изменения

атомного объема химических элементов в зависимости от их атомного номера можно графически представить кривой, на которой максимумы соответствуют щелочным, а минимумы — тяжелым переходным металлам.

Плотность или удельный вес

Плотность или удельный вес — это отношение атомного веса к атомному объему; выражается в граммах на 1 см^3 .

Согласно отношению $d = M/V$, плотность химических элементов прямо пропорциональна атомному весу и обратно пропорциональна атомному объему. Поскольку плотность веществ изменяется с температурой, необходимо указывать температуру, при которой была измерена плотность.

Металлы, имеющие плотность ниже 5 г/см^3 , считаются легкими, выше 5 г/см^3 — тяжелыми.

По табл. 4 можно проследить изменение плотности (измеренной при 20°) металлов главных подгрупп периодической системы в зависимости от их атомного номера как в группах, так и в периодах.

Температура плавления

Температура, при которой твердое кристаллическое вещество переходит в жидкое состояние, называется температурой, или точкой плавления. Для измерения температуры плавления металлов могут быть использованы (в зависимости от уровня температур) ртутные термометры, термометры с натрием, со сплавом натрия и калия, с галлием или термопары железо— константан, никель — хром, платина — родий. Термопары должны быть соединены с милливольтметром или микровольтметром — в зависимости от разности потенциалов на свободных концах термопары.

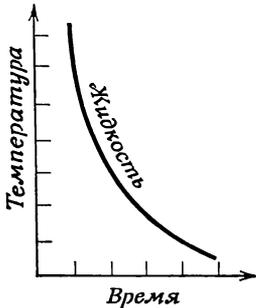
Металлы с малым атомным объемом плавятся при более высоких, а металлы с большим атомным объемом при более низких температурах, так как разрушение кристаллической решетки последних происходит легче.

В главных подгруппах I, II, V групп температура плавления металлов понижается с ростом атомного номера; в главных подгруппах III, IV групп такой закономерности нет. В каждом периоде температуры плавления металлов главных подгрупп возрастают с увеличением атомного номера (исключения: Ga, Bi, Po).

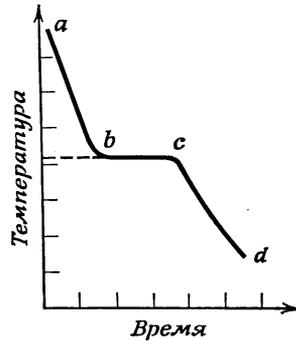
Из металлов главных подгрупп наиболее легкоплавкие Fr (27°), Cs ($28,45^\circ$), Ga ($29,78^\circ$), Rb ($38,7^\circ$), K ($63,6^\circ$), Na ($97,7^\circ$); наиболее тугоплавкие Be (1284°), Ge ($958,5^\circ$), Ca (849°).

Температура, при которой металл переходит из жидкого (расплавленного) состояния в твердое, называется температурой затвердевания. Чистые металлы всегда затвердевают при постоянной температуре.

Имея значения температур и зная время, которое необходимо для затвердевания металла, можно построить кривую охлаждения. Если в процессе охлаждения металл не испытывает какого-либо изменения состояния или аллотропного превращения и температура понижается равномерно (рис. 7), кривая идет плавно. Если же во время охлаждения расплавленного металла происходит резкое выделение или поглощение тепла, плавный ход кривой нарушается и появляется ступенька — горизонтальный участок (рис. 8).



Р и с. 7. Кривая охлаждения металла при неизменном агрегатном состоянии и состоянии аллотропных переходов.



Р и с. 8. Кривая охлаждения металла, который переходит из расплавленного в твердое состояние. На отрезках *ab* и *cd* температура уменьшается монотонно; на отрезке *bc* металл затвердевает, и температура остается почти постоянной.

Затвердевание — процесс экзотермический, во время которого потеря тепла вследствие теплопроводности, конвекции и излучения компенсируется выделением теплоты кристаллизации. Проводя процесс в обратном направлении, можно построить кривую плавления соответствующего металла. На основе экспериментальных данных установлено, что температура затвердевания металлов отличается от температуры их плавления.

Если чистый металл переходит из одного аллотропного состояния в другое, кривая его охлаждения содержит большее число ступенек. Ступенька, отвечающая самой высокой температуре, соответствует переходу расплавленного металла в твердое состояние (первоначальная кристаллизация), а последующие ступеньки — вторичным процессам кристаллизации.

Абсолютная температура плавления (т. пл.) металла обратно пропорциональна коэффициенту его расширения. Таким образом, если k — коэффициент объемного расширения для всех металлов, то отношение $k/т. пл. = 0,06$ показывает, что расширение 1 см^3 металла в интервале между абсолютным нулем и температурой

плавления не зависит от природы металла, и поэтому все металлы, взятые при абсолютном нуле, должны расширяться приблизительно на 6%, прежде чем расплавиться.

Атомная теплота плавления

Количество тепла (выраженное в килокалориях), необходимое для плавления 1 г-атом металла, называется атомной теплотой плавления. Атомная теплота плавления металлов главных подгрупп периодической системы уменьшается с увеличением атомного номера и увеличивается в периодах с увеличением атомного номера (исключения: Ga, In, Tl, Sn, Pb).

Температура кипения

Температура, при которой давление пара вещества в жидком состоянии равно атмосферному давлению, называется температурой, или точкой кипения.

В главных подгруппах I, III и IV групп температура кипения металлов уменьшается с увеличением атомного номера, во II группе такой закономерности нет, в V группе температура кипения сурьмы ниже, чем висмута. В периодах температуры кипения металлов главных подгрупп возрастают с увеличением порядкового номера (исключения: Sb, Bi, Po; см. табл. 4).§

Удельная теплоемкость

Удельной теплоемкостью называется количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г вещества на 1°.

Удельная теплоемкость металлов (см. табл. 4) главных подгрупп периодической системы уменьшается в подгруппах сверху вниз, а в периодах — слева направо (с увеличением атомного номера).

По закону Дюлонга и Пти произведение удельной теплоемкости на атомный вес постоянно для всех металлов и равно примерно 6,4. Это число называется атомной теплоемкостью.

Удельная теплоемкость \times атомный вес $\approx 6,4$ (атомная теплоемкость)

Закон Дюлонга и Пти применим главным образом к химическим элементам с атомными весами выше 35.

Потенциалы ионизации

Энергия, необходимая для превращения атома в ион, называется потенциалом ионизации атома. По числу электронов, отделившихся от одного атома при образовании иона, различают первый, второй, третий, четвертый и т. д. потенциалы ионизации. Значения потен-

Таблица 6

ПЕРВЫЕ, ВТОРЫЕ, ТРЕТЬИ И Т. Д. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ

Li 5,40 75,70 121,80 — —	Be 9,32 18,20 153,90 — —	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Al 5,95</td> <td>← Потенциал ионизации</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>18,82</td> <td>← »</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>28,44</td> <td>← »</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>119,60</td> <td>← »</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>154,28</td> <td>← »</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>				Al 5,95	← Потенциал ионизации	1	18,82	← »	2	28,44	← »	3	119,60	← »	4	154,28	← »	5
Al 5,95	← Потенциал ионизации					1														
18,82	← »					2														
28,44	← »					3														
119,60	← »					4														
154,28	← »	5																		
Na 5,14 47,30 71,70 —	Mg 7,63 15,10 79,40 109,53	Al 5,95 18,82 28,44 119,60 154,28																		
K 4,34 31,70 45,50 —	Ca 6,25 11,87 51,10 67,20 —	Ga 5,97 20,50 30,80 63,90 —	Ge 8,13 15,95 34,20 45,70 93,50																	
Rb 4,17 27,36 39,7 — —	Sr 5,68 10,86 42,98 — —	In 5,79 18,90 27,85 57,90 —	Sn 7,30 14,56 30,70 39,40 80,90	Sb 8,64 17,00 24,90 44,20 55,70																
Cs 3,89 23,40 35,00 — —	Ba 5,21 10,19 36,75 — —	Tl 6,12 20,29 29,80 48,50 —	Pb 7,42 14,91 31,97 42,10 69,40	Bi 7,25 16,72 26,60 45,46 55,70	Po — — — — —															
Fr — — — — —	Ra 5,21 9,96 34,26 — —																			

циалов ионизации связаны со строением атома и характерны для каждого элемента.

Потенциалы ионизации вычисляются из спектральных данных и измеряются в электронвольтах или *ккал/моль*:

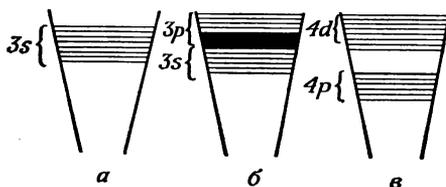
$$1 \text{ эв} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,801 \cdot 10^{-20} \text{ кал.}$$

По данным табл. 6 по мере увеличения атомного номера первые потенциалы ионизации металлов главных подгрупп системы (*ккал/моль*) уменьшаются в подгруппах и возрастают в периодах.

Изменение потенциалов ионизации в подгруппах и периодах для металлов главных подгрупп периодической системы приведено в табл. 6.

Электро- и теплопроводность

По теории Блоха — Зоммерфельда, электронная проводимость возможна лишь тогда, когда электроны способны переходить из одного разрешенного квантового состояния в другое. Как правило, металлы — хорошие проводники электрического тока, поскольку они имеют либо частично занятые валентные энергетические уровни (как у щелочных металлов, рис. 9а), либо накладывающиеся энергетические зоны (как у щелочноземельных металлов, рис. 9б), что допускает изменение квантовых состояний электронов при наложении малого потенциала. При наложении двух энергетических зон образуется большое число легко доступных незанятых энергетических уровней.



Р и с. 9. Энергетические зоны щелочных и щелочноземельных металлов и изоляторов (по Эвансу).

Для теоретического определения электропроводности необходимо знать, как распределяются электроны по энергетическим уровням зон и какова статистическая вероятность того, что электрон займет уровень с определенной энергией.

У диэлектриков валентные зоны полностью заняты, и высшие энергетические зоны не накладываются друг на друга, а разделены запрещенной зоной (рис. 9в). Переход одного электрона с уровня валентной оболочки на самый близкий незапрещенный уровень осуществляется только при наложении сильного электрического поля.

Если запрещенная зона узкая (меньше 1 эв ; для германия, например, она равна $0,75 \text{ эв}$), то при повышении температуры некоторые электроны приобретают энергию, достаточную для того, чтобы покинуть валентную зону, и кристалл становится проводником. Это истинные или беспримесные полупроводники.

Проводимость полупроводников (Ge, Si и т. д.) увеличивается с ростом температуры в отличие от электропроводности металлических проводников, падающей с повышением температуры. Проводимость полупроводников определяется не только электронами, перешедшими на высшие энергетические уровни, но и дырками, которые остаются в валентной зоне после выхода электронов. Дырки при наложении напряжения перемещаются в сторону, противоположную движению электронов.

Примеси оказывают очень большое влияние на электропроводность полупроводников; в этом случае механизм проводимости более сложный.

Теплопроводность металлов изменяется так же, как электропроводность. Это легко объясняется теорией Блоха — Зоммерфельда. Существует закон Видеманна — Франца, согласно которому при постоянной температуре отношение коэффициентов теплопроводности k и электропроводности γ постоянно и не зависит от природы металла:

$$\frac{k}{\gamma} = 1,6 \times 10^{-6}$$

Для металлов, впрочем, как и для любых веществ, характерно различное электрическое сопротивление.

Удельное сопротивление ρ материала — это сопротивление (в омах) куба с гранью высотой 1 см при напряжении 1 в, приложенном к двум противоположным граням. За единицу удельного сопротивления принимается 1 ом·см. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью (γ) и имеет размерность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Изменение электропроводности металлов главных подгрупп периодической системы можно проследить как в подгруппах, так и в периодах (табл. 7).

Теплопроводность металла зависит от тех же электронов, которые определяют и электропроводность, поэтому наблюдается некоторая аналогия между этими видами проводимости.

Магнитные свойства

Для того чтобы предсказать поведение металла во внешнем магнитном поле, необходимо знать его удельную магнитную восприимчивость. Эта величина (χ_s) задается отношением магнитной восприимчивости (χ) и плотности (d).

Магнитная восприимчивость — это отношение намагничиваемости J (магнитный момент, отнесенный к единице объема) к интенсивности внешнего магнитного поля H :

$$\frac{J}{H} = \chi \quad \text{и} \quad \frac{\chi}{d} = \chi_s.$$

Когда поле, создаваемое намагниченным телом, имеет то же направление, что и поле индуктора (северный полюс магнита находится против южного полюса индуцированного поля), удельная магнитная восприимчивость положительна. Если индуцированное поле противоположно полю внешнего индуктора (северный полюс магнита находится против северного полюса наведенного магнита), то магнитная восприимчивость отрицательна.

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называют диамагнитными, вещества с небольшой положительной удельной магнитной восприимчивостью — парамагнитными, а при значительно больших ее значениях — ферромагнитными.

Для металлов с симметричной электронной структурой (электроны образуют замкнутые магнитные поля) характерны диамагнитные свойства. Металлы с асимметричной электронной структурой (с неспаренными электронами) имеют некомпенсированные магнитные поля и обладают парамагнитными свойствами. Ферромагнитные свойства металлов обнаруживаются, когда незамкнутые внутренние магнитные поля замыкаются внешним полем.

По значению удельной магнитной восприимчивости металлы главных подгрупп периодической системы делятся на парамагнитные (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Al, Sn) и диамагнитные (Be, Sr, Ga, In, Tl, Ge, Pb, Sb, Bi). В табл. 4 приведены значения $\chi_s \cdot 10^{-6}$ в электромагнитных единицах при 18° для металлов главных подгрупп.

В отличие от намагниченности ферромагнитных металлов, которая сохраняется после удаления внешнего магнитного поля, намагниченность диамагнитных и парамагнитных металлов исчезает, когда внешнее магнитное поле перестает действовать.

Введенные в магнитное поле парамагнитные металлы концентрируют внутри своего объема силовые линии внешнего поля, а диамагнитные металлы, помещенные в магнитное поле, как бы отталкивают силовые линии.

Экспериментально магнитная восприимчивость измеряется с помощью магнитных весов.

Механические свойства

Для металлов характерны пластичность, ковкость, твердость, прочность, эластичность и другие свойства, имеющие исключительно важное практическое значение.

Свойство металлов (и сплавов) деформироваться без трещин под действием определенной нагрузки называется пластичностью. Пластические деформации в компактных металлах заключаются в смещении слоев кристаллической решетки или в механическом растяжении. Они не исчезают при снятии нагрузки. Ковкость и твердость металлов зависит от их пластичности.

Свойство металла (или сплава) деформироваться под влиянием сжатия при температуре ниже температуры плавления без трещин вплоть до образования листов называется ковкостью. Область ковкости лежит между нижним пределом эластичности и пределом разрыва данного металла. Под действием внешних сил кристаллы металлов деформируются главным образом по определенным плоскостям решетки, называемым плоскостями скольжения, и по линиям, называемым направлениями скольжения.

Ковкость уменьшается при переходе от кристаллов с кубической гранцентрированной решеткой к металлам с центрированной кубической и гексагональной решетками. Условия, определяющие образование или изменение кристаллической структуры, сильно влияют на ковкость металлов или сплавов. До определенной температуры ковкость растет за счет ослабления связи между кристалликами, а после достижения допустимой максимальной температуры ковкость уменьшается — металлы становятся хрупкими. Это связано с образованием окисных пленок между кристаллами.

Ковкость металлов зависит также от скоростей кристаллизации, окисления, деформации, а также от содержания в них различных примесей.

Способность металлов вытягиваться в нити называется тягучестью. Операция протягивания проволоки, во время которой ее диаметр уменьшается, называется трепфилитированием.

Растяжение зависит от ковкости и тягучести и определяется с помощью дуктилометров.

Способность металла аккумулировать энергию пластической деформации до разрыва принято называть тягучестью. Так как тягучесть зависит от способа механического нагружения, различают тягучесть при растяжении, сжатии, кручении, изгибе и т. д. Металлы с малой тягучестью хрупки, а металлы с большой тягучестью устойчивы и разрываются только после больших пластических деформаций.

Твердость

Сопrotивление царапанию или проникновению одного металла в другой, измеряемое его непрерывной деформацией, называется твердостью. Для оценки твердости можно использовать минералогическую шкалу, шкалы Бринелля, Роквелла, Виккерса, Шора и т. д.

Десятиградусная условная минералогическая шкала твердости, установленная Моосом, служит для оценки твердости минералов (или металлов по сравнению с минералами). Основным критерий этой шкалы: твердый металл царапает более мягкий.

Твердость следующих минералов выражается целыми числами: тальк (1), гипс (2), кальцит (3), флюорит (4), апатит (5), ортоклас (6), кварц (7), топаз (8), корунд (9), алмаз (10).

Твердость по Бринеллю (в $\text{кг}/\text{мм}^2$) — это статическая твердость. Она представляет собой отношение силы, действующей на твердый стальной шарик (шарик Бринелля), к площади (в мм^2) ямки, которая остается на поверхности образца от шарика. По румынскому стандарту, шарик должен иметь диаметр 10 или 5 мм; время приложения силы не меньше 15 сек; сила равна $30 D^2$, $10 D^2$ или $5 D^2$ (в кг).

Согласно табл. 7, твердость металлов главных подгрупп по минералогической шкале уменьшается в подгруппах с увеличением атомного номера (исключение — барий) и увеличивается в периодах. Из металлов главных подгрупп самые твердые — Ge, Be, Sb, Ba, самые мягкие — Cs, Rb, Na, K, Li.

По свойствам металлы главных подгрупп периодической системы и их сплавы можно классифицировать различными способами.

Цветные металлы (Be, Mg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi) главных подгрупп можно подразделить на легкие (Mg, Be, Al) и тяжелые (Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi); на легкоплавкие (Ga, In, Sn, Bi, Tl, Pb, Mg, Al), мягкие (Ga, Pb, Tl, Sn) и твердые (Be, Ge); на диамагнитные (Be, Ga, In, Tl, Ge, Pb, Sb, Bi) и парамагнитные (Mg, Al, Sn); на металлы с высокими пластическими свойствами (Mg, Pb, Ge, Al, Be, Sn) и хрупкие металлы (Sb, Bi) и металлы ковкие (Sn, Pb) и т. д.

Все цветные металлы главных подгрупп и их сплавы имеют особое значение для современной техники.

Электрохимическое поведение

Самые электроположительные элементы (франций, цезий, радий) расположены в левом нижнем углу периодической системы (табл. 8), а самые электроотрицательные (фтор, кислород, хлор) — в верхнем правом углу. В развернутой таблице периодической системы (табл. 9) элементы неметаллического характера занимают треугольную область, расположенную в правой верхней части.

В главных подгруппах периодической системы электроположительный характер элементов с увеличением атомного номера усиливается, а электроотрицательный ослабляется. Аналогично в главных подгруппах в том же порядке усиливается основной характер окисей и гидроокисей соответствующих элементов и ослабляется кислотность кислородсодержащих кислот.

Элементы Al, Ge, Sb, Po, Ga, Sn, Bi обладают как электроположительными, так и электроотрицательными свойствами.

Элементы главных подгрупп средней части периодической системы имеют нечетко выраженный электрохимический характер, они могут поляризоваться положительно или отрицательно — в зависимости от того, с какими элементами они соединяются. Электроположительный характер элементов побочных подгрупп (переходных металлов) выражен слабо, и эти элементы в различных соединениях имеют несколько степеней окисления.

Таблица 8

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Период	Группа																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
0																		1,008 ⁶ ₀ Nn
1	1,007 ⁹ ₁ H																	4,002 ⁶ ₂ He
2	6,939 ⁹ ₃ Li	9,012 ² ₄ Be	10,81 ⁵ ₅ B	12,011 ¹ ₆ C	14,008 ⁷ ₇ N	15,999 ⁴ ₈ O	18,998 ⁴ ₉ F											20,183 ¹ ₁₀ Ne
3	23,999 ⁹ ₁₁ Na	24,312 ¹² ₁₂ Mg	26,981 ⁵ ₁₃ Al	28,086 ⁵ ₁₄ Si	30,973 ⁹ ₁₅ P	32,064 ⁴ ₁₆ S	36,453 ³ ₁₇ Cl											39,948 ³ ₁₈ Ar
4	39,102 ¹⁹ ₁₉ K 63,54 ²⁸ ₂₈ Cu	40,08 ²⁰ ₂₀ Ca 65,37 ³⁰ ₃₀ Zn	44,956 ²¹ ₂₁ Sc 69,72 ³¹ ₃₁ Ga	47,88 ²² ₂₂ Ti 72,59 ³² ₃₂ Ge	50,942 ²³ ₂₃ V 74,921 ³³ ₃₃ As	51,988 ²⁴ ₂₄ Cr 78,96 ³⁴ ₃₄ Se	54,938 ²⁵ ₂₅ Mn 79,909 ³⁵ ₃₅ Br	55,847 ²⁶ ₂₆ Fe	58,933 ²⁷ ₂₇ Co	58,71 ²⁸ ₂₈ Ni								83,80 ³⁶ ₃₆ Kr
5	85,47 ³⁷ ₃₇ Rb 107,87 ⁴⁷ ₄₇ Ag	87,62 ³⁸ ₃₈ Sr 112,40 ⁴⁸ ₄₈ Cd	88,906 ³⁹ ₃₉ Y 114,91 ⁴⁹ ₄₉ In	91,22 ⁴⁰ ₄₀ Zr 118,70 ⁵⁰ ₅₀ Sn	92,906 ⁴¹ ₄₁ Nb 121,75 ⁵¹ ₅₁ Sb	95,94 ⁴² ₄₂ Mo	101,07 ⁴³ ₄₃ Tc	102,905 ⁴⁴ ₄₄ Ru	106,42 ⁴⁵ ₄₅ Rh	106,90 ⁴⁶ ₄₆ Pd								131,90 ⁴⁸ ₄₈ Xe
6	132,905 ⁵⁵ ₅₅ Cs 197,967 ⁷⁹ ₇₉ Au	137,34 ⁵⁶ ₅₆ Ba 200,59 ⁸⁰ ₈₀ Hg	138,91 ⁵⁷ ₅₇ La* 204,37 ⁸¹ ₈₁ Tl	178,49 ⁷² ₇₂ Hf 207,95 ⁸² ₈₂ Pb	180,948 ⁷³ ₇₃ Ta 208,980 ⁸³ ₈₃ Bi	183,85 ⁷⁴ ₇₄ W (210) ⁸⁴ ₈₄ Po	186,21 ⁷⁵ ₇₅ Re (210) ⁸⁵ ₈₅ At	190,23 ⁷⁶ ₇₆ Os	195,08 ⁷⁷ ₇₇ Ir	195,08 ⁷⁸ ₇₈ Pt								(222) ⁸⁶ ₈₆ Rn
7	(223) ⁸⁷ ₈₇ Fr	(229) ⁸⁸ ₈₈ Ra	(227) ⁸⁹ ₈₉ Ac**															
* 6	140,12 ⁵⁸ ₅₈ Ce	140,907 ⁵⁹ ₅₉ Pr	144,24 ⁶⁰ ₆₀ Nd	151,96 ⁶³ ₆₃ Eu	157,25 ⁶⁴ ₆₄ Gd	158,924 ⁶⁵ ₆₅ Tb	162,50 ⁶⁶ ₆₆ Dy	167,259 ⁶⁸ ₆₈ Er	168,934 ⁶⁹ ₆₉ Tm	173,04 ⁷⁰ ₇₀ Yb								174,97 ⁷¹ ₇₁ Lu
** 7	232,038 ⁹⁰ ₉₀ Th	(231) ⁹¹ ₉₁ Pa	238,03 ⁹² ₉₂ U	(237) ⁹³ ₉₃ Np	(247) ⁹⁶ ₉₆ Cm	(247) ⁹⁷ ₉₇ Bk	(249) ⁹⁸ ₉₈ Cf	(253) ¹⁰⁰ ₁₀₀ Fm	(256) ¹⁰¹ ₁₀₁ Md	(259) ¹⁰² ₁₀₂ No								(257) ¹⁰³ ₁₀₃ Lw

Примечание. В скобках приведены массовые числа самых устойчивых изотопов.

Химическая активность может быть оценена и по значению первого потенциала ионизации, т. е. по разности потенциалов, которая устанавливается между металлом и раствором его соли. На практике непосредственно измеряется не электродный потенциал одного металла, а разность потенциалов двух различных металлических электродов (один из них — исследуемый), помещенных в растворы их солей.

Поскольку нет метода измерения абсолютного значения потенциала одного электрода, нулевой точкой выбран условно потенциал стандартного (нормального) водородного электрода.

Условно принято считать, что потенциал водородного электрода равен нулю при давлении водорода в 1 атм и при активности (менее строго — концентрации) ионов водорода H^+ в растворе, равной единице. Водородный электрод состоит из платинированной платиновой пластинки, погруженной в содержащий водородные ионы раствор, через который проходит слабый ток водорода.

Разность потенциалов, которая устанавливается между металлом, погруженным в раствор его соли (содержащий 1 *g*-ион металла в литре), и стандартным водородным электродом, называется стандартным окислительным потенциалом металла. За знак электродного потенциала условно принят знак заряда соответствующего электрода в сравнении с нормальным водородным электродом (стандартным). Отрицательный потенциал имеют электроды, заряженные отрицательно по отношению к нормальному водородному электроду; во время работы гальванического элемента такой электрод окисляется. Положительный потенциал имеют электроды, которые по отношению к стандартному водородному электроду заряжены положительно; в этом случае во время работы гальванического элемента ионы металла переходят из раствора на электрод.

По стандартным потенциалам окисления металлов главных подгрупп составлен электрохимический ряд напряжений (табл. 10). Он определяет поведение металлов главных подгрупп периодической системы по отношению к воздуху, воде, кислотам, гидроксидам щелочных металлов или по отношению к другим металлам.

Металлы, находящиеся в начале ряда, более активны и реакционноспособны, легче окисляются (растворяются в воде или разбавленных кислотах) и легче ионизируются, легче вытесняют металлы, стоящие в ряду после них, из растворов солей и образуют более устойчивые соединения, которые труднее восстанавливаются.

Металлы, расположенные после водорода, химически менее активны, труднее окисляются, растворяются только в кислотах окислительного характера, и их соединения легче восстанавливаются. Каждый металл вытесняет из растворов их солей металлы, которые стоят после него в электрохимическом ряду, и замещается металлами, которые ему предшествуют. Чем дальше два металла друг от друга в электрохимическом ряду напряжений, тем больше ЭДС элемента из этих двух металлов в растворах своих солей.

Таблица 10

Система	Нормальные потенциалы, в (при 25°)	
Li \rightarrow Li ⁺ + e	-3,0245	<p>↑ Вытесняют во- Вытесняют ↓ Растворя- Растворя- Вытесняют в кис- Вытесняют из ↓ ются только ются в кис- дород из воды водород из ↓ в кислород- лотах при при нагревании воды ↓ ных кисло- нагретии и растворяются ↓ тах в разбавленных ↓ кислотах</p> <p>↓ Уменьшается электроположительный характер и ↓ увеличивается тенденция катионов к присоеди- ↓ нию электронов</p> <p>↑ Не окисля- Окисляются на воздухе Легко окис- ↓ ются на при нагревании ляются на ↓ воздухе холоду на ↓ воздухе</p> <p>↓ Окислы восстанавливаются трудно</p> <p>↑ Окислы восстанавливаются легко</p>
Cs \rightarrow Cs ⁺ + e	-3,020	
Rb \rightarrow Rb ⁺ + e	-2,990	
K \rightarrow K ⁺ + e	-2,925	
Ra \rightarrow Ra ²⁺ + 2e	-2,92	
Ba \rightarrow Ba ²⁺ + 2e	-2,90	
Sr \rightarrow Sr ²⁺ + 2e	-2,89	
Ca \rightarrow Ca ²⁺ + 2e	-2,87	
Na \rightarrow Na ⁺ + e	-2,714	
Mg \rightarrow Mg ²⁺ + 2e	-2,375	
Be \rightarrow Be ²⁺ + 2e	-1,69	
Al \rightarrow Al ³⁺ + 3e	-1,67	
Ga \rightarrow Ga ³⁺ + 3e	-0,52	
Ga \rightarrow Ga ²⁺ + 2e	-0,45	
In \rightarrow In ³⁺ + 3e	-0,34	
Tl \rightarrow Tl ⁺ + e	-0,338	
In \rightarrow In ²⁺ + 2e	-0,25	
Sn \rightarrow Sn ²⁺ + 2e	-0,140	
Pb \rightarrow Pb ²⁺ + 2e	-0,126	
H ₂ \rightarrow 2H ⁺ + 2e	0	
Sb \rightarrow Sb ³⁺ + 3e	+0,20	
Bi \rightarrow Bi ³⁺ + 3e	+0,23	
Po \rightarrow Po ³⁺ + 3e	+0,56	
Po \rightarrow Po ²⁺ + 2e	+0,65	
Tl \rightarrow Tl ³⁺ + 3e	+0,71	
Pb \rightarrow Pb ⁴⁺ + 4e	+0,80	

Электродвижущая сила гальванического элемента E — максимальная разность потенциалов между его электродами; она равна алгебраической сумме разностей потенциалов на поверхности раздела различных фаз, образующих элемент:

$$E = E_+ + E_- + E_c + E_d,$$

где E_+ и E_- — разности потенциалов между электродами и раствором; E_d — разность потенциалов на поверхности раздела двух растворов, называемая диффузионным потенциалом; E_c — контактная разность потенциалов.

ЭДС элемента E условно считается равной разности потенциалов положительного и отрицательного электродов (без учета диффузионного потенциала E_d , который устанавливается вследствие разности концентраций между растворами электродов, при условии, что внешняя цепь разомкнута):

$$E = E_2 \text{ (окислитель)} - E_1 \text{ (восстановитель)}.$$

Зависимость между электродным потенциалом и активностью ионов раствора определяется следующим уравнением:

$$E_1 \text{ или } E_2 = E_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где E_0 — нормальный (стандартный) потенциал соответствующего электрода; n_e — заряд иона; F — постоянная Фарадея (96493 кулон); $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность ионов металлов в растворе.

Для расчета ЭДС гальванического элемента, составленного из двух металлических электродов (например, Zn и Cu, ионы которых имеют одну и ту же валентность), погруженных в растворы солей соответствующих металлов, используется уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$E = E_{01} - E_{02}$ — нормальная ЭДС соответствующего элемента при активности ионов в растворе $a_1 = 1$ и $a_2 = 1$; a_2 — активность ионов раствора окислителя; a_1 — активность ионов раствора восстановителя; n_e — заряд, равный 2 для медных и цинковых электродов.

С химической точки зрения металлы резко отличаются от неметаллов, так как в большинстве соединений металлы оказываются электроположительными, в то время как неметаллы могут быть и электроположительными, и электроотрицательными. Металлы, обладающие переменной валентностью, в низшем валентном состоянии образуют амфотерные основания (гидроокиси), а в высшем валентном состоянии — кислоты, анион которых содержит амфотерный элемент.

Электроотрицательность элементов *

Под электроотрицательностью элемента понимают силу, с которой в его ковалентных связях притягиваются электроны.

У металлов главных подгрупп периодической системы электроотрицательность (между 0,7 у Fr, Cs и 2,0 у Po) уменьшается с ростом атомного номера и повышается в периодах с увеличением атомного номера (см. табл. 4).

Чем больше элементы различаются по электроотрицательности, тем легче они взаимодействуют между собой и образуют соединения с большей теплотой образования (а значит и устойчивостью) и резко выраженным ионным характером связи. По разности электроотрицательностей двух реагирующих элементов можно определить природу связи в образовавшемся соединении.

Чем отрицательнее элемент, тем больше у него тенденция к присоединению электронов; чем положительнее, тем больше тенденция элемента к отдаче электронов.

Из металлов главных подгрупп периодической системы наиболее электроотрицательны Po (2,0), Sb (1,9), Bi, Ge, Sn, Pb, Tl (1,8).

* По Полингу.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

В 1889 г. американский исследователь Кларк впервые вычислил химический состав земной коры (условно — до глубины 16 000 м) в весовых процентах. Большой вклад в уточнение состава земной коры внесли Вернадский, Ферсман, Ноддак, Хевеши, Гольдшмидт и др.

По предложению Ферсмана числа, выражающие процентный состав химических элементов в земной коре, называются показателями (параметрами) Кларка, или кларками. Данные табл. 11 пока-

Таблица 11

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Атом- ный номер	Металл	Вес. %	Атом- ный номер	Металл	Вес. %
13	Алюминий	7,50	55	Цезий	$1,0 \cdot 10^{-3}$
20	Кальций	3,50	4	Бериллий	$6,0 \cdot 10^{-4}$
11	Натрий	2,64	31	Галлий	$4,0 \cdot 10^{-4}$
19	Калий	2,40	32	Германий	$4,0 \cdot 10^{-4}$
12	Магний	2,35	81	Таллий	$3,0 \cdot 10^{-4}$
56	Барий	0,05	51	Сурьма	$1,0 \cdot 10^{-4}$
38	Стронций	0,035	49	Индий	$1,0 \cdot 10^{-5}$
37	Рубидий	$8,0 \cdot 10^{-3}$	83	Висмут	$1,0 \cdot 10^{-5}$
50	Олово	$8,0 \cdot 10^{-3}$	84	Полоний	$5,0 \cdot 10^{-6}$
3	Литий	$5,0 \cdot 10^{-3}$	88	Радий	$2,0 \cdot 10^{-10}$
82	Свинец	$1,6 \cdot 10^{-3}$	87	Франций	—

зывают распространенность металлов главных подгрупп периодической системы, выраженную в весовых процентах.

Формы, в которых встречаются в природе металлы главных подгрупп периодической системы, указаны в табл. 12.

Таблица 12

Металлы и интерметаллические соединения	Sn, Pb, Sb, Bi
Оксиды	Be, Mg, Al, Sn, Pb, Sb, Bi
Гидроокиси	Be, Mg, Al
Галогениды и галогеносоли	Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Al, Pb, Bi
Сульфиды и тиосоли	Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi
Сульфаты	K, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Pb
Нитраты	Na, K, Mg, Ca, Ba
Фосфаты	Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Pb
Арсенаты	Mg, Ca, Pb
Карбонаты	Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, Bi
Силикаты	Na, K, Li, Ca, Mg, Be, Al, Tl, Pb, Cs, Ba, Sr, Pb, Bi, Sb, Sn
Бораты	Na, Mg, Ca, Al
Титанаты и ниобаты	Na, Ca
Ванадаты, молибдаты и вольфраматы	Ca, Pb

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

К главной подгруппе I группы периодической системы относятся следующие элементы: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr); они называются щелочными металлами.

В периодической системе элементов щелочные металлы расположены после инертных газов, а вслед за ними идут металлы главной подгруппы II группы.

Электронная структура щелочных металлов приведена в табл. 13.

Таблица 13

Эле- мент	Z	K		L			M			N				O			P			Q					
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	7p	7d					
Li	3	2	1																						2s ¹
Na	11	2	2	6	1																				3s ¹
K	19	2	2	6	2	6	—	1																	4s ¹
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1													5s ¹
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	1										6s ¹
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	—	1							7s ¹

Атомы щелочных металлов имеют на последнем электронном уровне один валентный электрон, а на предпоследнем — по восьми электронов (исключение — литий, который, помимо валентного, имеет только два электрона). В химических реакциях наибольшую роль играет один электрон последнего электронного уровня, поэтому он называется валентным электроном.

В табл. 14 приведены наиболее важные константы щелочных металлов.

В твердом или жидком состоянии в отсутствие воздуха и влаги щелочные металлы имеют металлический блеск и белый серебристый цвет (цезий — золотистый). На воздухе металлический блеск быстро исчезает, поверхность металлов покрывается пленкой, которая частично защищает их от дальнейшего окисления.

Таблица 14

Элемент	Литий Li	Натрий Na	Калий K	Рубидий Rb	Цезий Cs	Франций Fr
Цвет	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Золотисто-белый	
Кристаллическая структура	Объемноцентрированная кубическая					
Атомный номер	3	11	19	37	55	87
Атомный вес	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905	223
Атомный радиус, А	1,57	1,91	2,35	2,50	2,72	—
Радиус иона Me ⁺ , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,78 0,60 0,68	0,98 0,95 0,97	1,33 1,33 1,33	1,49 1,48 1,47	1,65 1,69 1,67	— — 1,80
Атомный объем при 20°, см ³ /г-атом	13,00	23,70	45,4	55,8	71,06	—
Плотность, г/см ³ при 20°	0,534	0,971	0,862	1,532	1,870	
Твердость по Бригеллю, кг/мм ²	—	0,070	0,037	0,022	0,015	
Твердость по Моосу	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	
Температура плавления, °С	179,5	97,7	63,5	38,7	28,45	
Температура кипения, °С	1340	883	776	713	690	
Удельная теплоемкость при 20°, кал/г·град	0,837	0,295	0,177	0,0802	0,0480	
Коэффициент теплопроводности λ, кал·см ⁻¹ ·сек ⁻¹ ·град ⁻¹ (при 0°)	0,16	0,33	0,23			
Сопротивление ρ·10 ⁶ при 0°, ом·см	8,55	4,34	6,10	11,6	19,0	

Продолжение табл. 14

Элемент	Литий Li	Натрий Na	Калий K	Рубидий Rb	Цезий Cs	Фран- ций Fr
Электропроводность (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9	
Магнитная восприимчи- вость $\chi \cdot 10^{-6}$, эл-магн. ед. (при 18°)	0,50	0,51	0,53	0,20	0,22	
Теплота образования атомов в газообразном состоянии, ккал/моль (при 25°)	39,00	25,98	19,80	18,90	18,83	
Потен- циал $Me \rightarrow Me^+ + e$	5,40	5,14	4,34	4,17	3,89	
иони- $Me^+ \rightarrow Me^{2+} + e$	75,70	47,30	31,70	27,36	23,4	
зации, $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e$	121,8	71,70	45,5	39,7	35	
<i>эв</i>						
Потен- циал иониза- $Me \rightarrow Me^+ + e$	124,4	118,5	100	96,1	89,7	
ции, ккал/моль						
Нормальные потенциа- лы, для Me/Me^+ , <i>э</i> (при 25°)	-3,0245	-2,714	-2,925	-2,990	-3,020	
Валентность	I	I	I	I	I	I
Массовые числа природ- ных изотопов	7,6	23	39, 41, 40	85, 87	133	223
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	

Щелочные металлы имеют гранецентрированную кубическую решетку, большой атомный радиус и атомный объем, малую плотность (меньше 2), пониженную твердость (ниже 1 по шкале Мооса — они мягкие и их можно резать ножом), низкую температуру плавления и кипения (низкоплавкие металлы). Пары щелочных металлов интенсивно окрашены: пары лития в красный цвет, натрия — в желтый, калия — в фиолетовый, рубидия в фиолетово-розовый, цезия в голубой. Это свойство позволяет идентифицировать их оптически

методами. В атмосфере водорода пары натрия имеют фиолетовый цвет, калия — голубовато-зеленый, рубидия и цезия — зеленовато-голубой.

В табл. 15 приведены значения длин волн (в ангстремах) для наиболее характерных спектральных линий щелочных металлов.

Таблица 15

ДЛИНЫ ВОЛН ХАРАКТЕРНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Длина волны, А					
Li	6707,844;	6103,642;	4602,86;	4273,28;	3322,61	
Na	5895,923;	5889,953;	5688,224;	5682,657;	3302,988;	3302,323
K	7698,979;	7664,907;	4047,204;	4044,140		
Rb	7947,60;	7800,227;	4215,556;	4201,851		
Cs	8943,50;	8521,10;	4593,18;	4555,355		

Из атомов натрия, калия, рубидия и цезия под действием ультрафиолетовых лучей выбиваются электроны, интенсивность потока которых пропорциональна интенсивности поглощенного света. Это свойство позволяет использовать щелочные элементы (особенно цезий и рубидий) для изготовления фотоэлементов (используемых в телевидении, звуковом кино и т. д.). При растворении или электрическом распылении щелочных металлов в жидком аммиаке или в этиловом эфире образуются интенсивно окрашенные коллоидные растворы (раствор лития имеет голубой или коричневый цвет, натрия — голубой, фиолетовый или пурпурный, калия и цезия — зеленовато-голубой, рубидия — голубовато-зеленый. Такие растворы весьма электропроводны.

По электронной структуре (по магнитной восприимчивости) щелочные металлы парамагнитны.

Все щелочные металлы, кроме натрия и цезия, имеют ряд изотопов. Изотопы $^{40}_{19}\text{K}$, $^{87}_{37}\text{Rb}$ и природный франций $^{223}_{87}\text{Fr}$ радиоактивны.

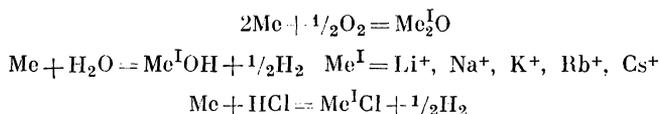
Щелочные металлы обладают резко выраженными электроположительными свойствами и занимают первые места в электрохимическом ряду напряжений. Они очень активны и ведут себя как восстановители, легко теряя валентный электрон и образуя электроположительные одновалентные ионы. Их потенциалы ионизации малы и уменьшаются в подгруппе.

Вследствие большой химической активности щелочные металлы не встречаются в природе в свободном состоянии. Наиболее распространены соединения натрия и калия; соединения лития, рубидия и цезия встречаются крайне редко и, как правило, вместе с солями натрия и калия.

В земной коре щелочные металлы находятся в виде сложных силикатов, простых (галогенидов, нитратов, сульфатов, карбонатов

и т. д.) и двойных солей. При медленном разложении натриевых $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ или калиевых $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ полевых шпатов в атмосферных условиях (вода и двуокись углерода) натрий и калий переходят в растворимые соединения.

Щелочные металлы легко окисляются на воздухе, в воде и кислотах:



Для предотвращения окисления их хранят в закрытых сосудах или под петролейным эфиром, керосином, толуолом, парафиновым маслом и т. п.

Рубидий и цезий воспламеняются в кислороде (или на воздухе) при комнатной температуре, натрий и калий — только при нагревании. При горении щелочных металлов в кислороде образуются окислы Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4 . Для окисей типа Me_2O наблюдается изменение окраски от белой (Li_2O) до красно-пурпурной (Cs_2O) и увеличение летучести от Li_2O к Cs_2O (последний самый летучий).

Гидроокиси щелочных металлов — сильные основания, основные свойства которых возрастают с увеличением атомного номера.

Большинство солей щелочных металлов окрашены в белый цвет. Они легко растворяются в воде (исключение — соли лития).

Наиболее важные константы соединений щелочных элементов приведены в табл. 16—26.

Так как в предпоследнем электронном слое у лития находятся только два электрона, он значительно отличается от остальных элементов подгруппы и некоторыми свойствами напоминает щелочно-земельные металлы и алюминий (например, малая растворимость соединений Li_2CO_3 , LiHCO_3 , Li_3PO_4).

Восстановительные свойства щелочных металлов выражены настолько сильно, что при их нагревании в атмосфере водорода образуются гидриды Me^+H , в которых водород электроотрицателен и одновалентен. Из гидридов щелочных металлов гидрид лития самый устойчивый, остальные заметно уступают гидридам щелочноземельных металлов. При растворении гидридов щелочных металлов в жидком аммиаке образуются растворы, хорошо проводящие электрический ток.

Щелочные металлы энергично реагируют с галогенами (особенно с фтором и хлором). Образующиеся галогениды представляют прототип солей с ионной решеткой. Благодаря большому сродству к галогенам щелочные металлы используются в технике для получения некоторых металлов путем металлотермического восстановления различных простых или сложных галогенидов.

Таблица 16

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Молекулярный вес	7,946	23,996	40,109	86,477	133,912
Плотность, $\frac{г}{см^3}$ (при 20°)	0,82	1,38	1,47	2,60	3,67
Температура плавления, °C	680	Разл.	Разл.	Разл.	Разл.
Температура диссоциации, °C	1000	330	200	—	—
Теплота образования, ккал/моль	21,59	14,4	14,24	13	13,5
Теплота диссоциации, ккал/моль	5,7	47,0	44,5	~ 40	~ 40
Разлагает H ₂ O до	LiOH + H ₂	NaOH + H ₂	KOH + H ₂	RbOH + H ₂	CsOH + H ₂
Разлагает C ₂ H ₅ OH до	LiOC ₂ H ₅ + H ₂	NaOC ₂ H ₅ + H ₂	KOC ₂ H ₅ + H ₂	RbOC ₂ H ₅ + H ₂	CsOC ₂ H ₅ + H ₂
Образует в эфире с AlCl ₃ (или $\frac{1}{2}$ Ga ₂ Cl ₆)	LiAlH ₄ LiGaH ₄	NaAlH ₄	—	—	—

Таблица 17

	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Цвет	Белый	Белый	Желтовато-белый	Желтый	Красно-пурпурный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Молекулярный вес	29,877	61,9786	94,203	186,939	281,89
Плотность, г/см³ (при 20°)	2,013	2,27	2,32	3,72	4,36
Температура плавления, °С	1760	Сублимируется при 1275	—	Разл. при 400	Разл. при 360—400
Теплота образования, ккал/моль	142,3	99,45	86,2	82,9	82,1
Реагирует с H₂O до образования	LiOH (медленно)	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Реагирует при нагревании с H₂ до образования	LiOH + LiH	NaOH + NaH	KOH + KH	RbOH + RbH	CsOH + CsH

Таблица 18

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Вид	Белые тетраэдрические кристаллы	Аморфный белый гигроскопичный	Белые ромбические гигроскопические кристаллы	Белый аморфный гигроскопичный	Белый аморфный гигроскопичный
Молекулярный вес	23,945	39,995	56,108	102,476	149,911
Плотность при 20°, г/см³	1,43	2,130	2,044	3,203	3,68
Температура плавления, °С	445	318,5	360	301	272,3
Температура кипения, °С	Выше 500 разл.	1390	1324	—	—
Растворимость в спирте	Плохая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Гидраты (число молекул H₂O)	2, 3	1, 3, 7	0,5; 1; 2; 4	1, 2	—

Таблица 19

	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая или тетраэдрическая	Кубическая	—	Кубическая
Молекулярный вес	25,937	41,988	58,100	104,468	151,903
Плотность при 20°, г/см ³	2,63	2,80	2,481	—	3,59
Температура плавления, °С	870	993	880	760	684
Температура кипения, °С	1681	1705	1500	1410	1251
Теплота образования, ккал/моль	145,57	135,95	134,51	133,24	131,68
Растворимость в воде	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая
Растворимость в спирте	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая

Таблица 20

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Молекулярный вес	42,392	58,442	74,555	120,923	168,358
Плотность при 20°, г/см ³	2,068	2,170	1,984	2,762	3,970
Температура плавления, °С	614	801	776	717	646
Температура кипения, °С	1353	1454	Возгоняется при 1500	1383	Возгоняется при 1300
Теплота образования, ккал/моль	97,65	98,33	104,36	105,08	106,32
Растворимость в 100 г Н ₂ О при 20°	82,8	35,85	34,35	91,1	186
Растворимость в спирте	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая

Таблица 21

	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Молекулярный вес	86,848	102,898	119,011	165,379	212,814
Плотность при 20°, г/см ³	3,464	3,205	2,750	3,350	4,440
Температура плавления, °С	547	755	730	682	636
Температура кипения, °С	1265	1392	1380	1350	1300
Теплота образования, ккал/моль	83,76	86,73	94,07	95,83	97,65
Растворимость в воде	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Растворимость в спирте	Хорошая	Плохая	Хорошая	Плохая	Хорошая

Таблица 22

	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Молекулярный вес	133,853	149,894	166,006	212,374	259,809
Плотность при 20°, г/см ³	4,061	3,667	3,130	3,550	4,510
Температура плавления, °С	446	651	723	642	621
Температура кипения, °С	1190	1304	1420	1300	1280
Теплота образования, ккал/моль	—	69,28	78,87	—	83,90
Растворимость в воде	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Растворимость в спирте	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая

Таблица 23

	Li ₂ S	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S	Cs ₂ S · 4H ₂ O
Вид	Белый аморфный или бесцветные кристаллы	Белый аморфный или бесцветные кристаллы	Аморфный желто-коричневый	Бесцветные кубические кристаллы	Желтый; на холоду белый
Молекулярный вес	45,942	78,043	110,268	203,004	369,94
Плотность при 20°, г/см ³	1,70	1,86	1,80	2,91	—
Температура плавления, °С	900—975	920	471	500—600	500—600
Теплота образования, ккал/моль	—	89,8	121,5	87,7	87
Гидролизуется до	LiOH + LiHS	NaOH + NaHS	KOH + KHS	RbOH + RbHS	CsOH + CsHS

Таблица 24

	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Rb ₂ SO ₄	Cs ₂ SO ₄
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Моноклинная, ромбическая, гексагональная	Ромбическая или моноклинная	Ромбическая или гексагональная	Ромбическая или гексагональная	Ромбическая или гексагональная
Молекулярный вес	109,939	142,040	174,265	267,001	361,871
Плотность при 20°, г/см ³	2,22	2,70	2,66	3,61	4,24
Температура плавления, °С	860	884	1076	1060	1010
Теплота образования, ккал/моль	342,25	330,48	342,66	344,48	344,85
Растворимость в воде (в г на 100 г H ₂ O)	34,8	Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O 44,7	11,1	48,2	178,6
Растворимость в спирте	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая
Гидраты (число молекул H ₂ O)	1	10 или 7	—	—	—

Таблица 25

	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Тригональная	Ромбоэдрическая тригональная	Ромбическая тригональная	Гексагональная кубическая, ромбическая триклинная	Гексагональная кубическая
Молекулярный вес	68,943	84,994	101,106	147,474	194,910
Плотность при 20°, г/см ³	2,38	2,26	2,11	3,13	3,68
Температура плавления, °С	255	306,8	334	313	414
Теплота образования, ккал/моль	115,35	111,72	118,09	119,24	121,10
Растворимость в воде при 20° (в г на 100 г H ₂ O)	LiNO ₃ ·3H ₂ O 69,5	88,0	31,5	53,4	33,0
Растворимость в спирте	Хорошая	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая

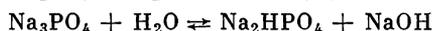
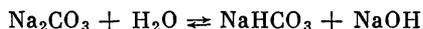
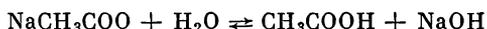
Таблица 26

	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Rb ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
Вид	Бесцветные моноклинные кристаллы	Белый порошок	Бесцветные моноклинные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Белый порошок или бесцветные кристаллы
Молекулярный вес	73,887	105,988	138,213	230,950	325,820
Плотность при 20°, г/см ³	2,11	2,51	2,43	—	—
Температура плавления, °С	618	851	891	837	Разл. при 610
Теплота образования, ккал/моль	290,10	269,67	274,46	273,23	271,90
Растворимость в H ₂ O при 20° (в г на 100 г H ₂ O)	1,328	Na ₂ CO ₃ × 10H ₂ O 21,68	111,5	—	—
Растворимость в спирте	Плохая	Плохая	Плохая	Хорошая	Хорошая
Гидраты (число молекул H ₂ O)	—	10, 7	2	1	3,5; 10

Кроме соединений (галогениды, соли кислородных кислот, гидроксиды, окиси и т. д.), в которых тип связи преимущественно ионный, щелочные металлы образуют также соединения (алкильные, арильные, ацетильные производные и т. д.), где наблюдается преимущественно ковалентный тип связи.

Чем меньше радиус иона щелочного металла, тем больше склонность к гидратации. Вследствие этого многие соли лития, натрия и в меньшей мере соли калия кристаллизуются с большим числом молекул воды: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Соли щелочных металлов и слабых кислот (CH_3COOH , HCN , H_2CO_3 , H_3PO_4 и т. д.) гидролизуются, их водные растворы имеют щелочную реакцию:

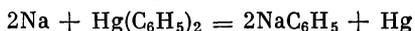


Комплексные соединения не характерны для главной подгруппы I группы, поскольку одновалентные электроположительные ионы щелочных элементов очень устойчивы (трудно восстанавливаются), имеют большие радиусы и слабое поляризующее действие.

Благодаря одному неспаренному электрону щелочные металлы могут образовывать моноковалентные соединения с общей формулой $\text{Me} - \text{R}$, где R — алкильный или арильный радикал.

Соединения углеводородов со щелочными металлами можно разделить на производные парафинов и бензола, производные углеводородов с двойными сопряженными связями и ацетиленовые производные.

Производные парафинов и бензола получают при обработке щелочных металлов диалкилртутью или галогеналкильными производными (например, метил- или этилиодидом) в бензоле или легких фракциях бензоина. Алкильные производные щелочных металлов бесцветны, мгновенно воспламеняются на воздухе, их активность уменьшается от цезия к литию. Арильные производные типа MeC_6H_5 окрашены, легко воспламеняются на воздухе и могут быть получены при обработке арильного соединения этильным производным или при обработке щелочного металла дифенилртутью:



Щелочные металлы, будучи весьма химически активными, получают главным образом при электролизе расплавов гидроокисей или хлоридов.

С физиологической точки зрения ионы натрия (и в меньшей мере ионы лития) необходимы для жизни человека и животных, а ионы калия (и в меньшей степени ионы рубидия и цезия) необходимы для роста растений.

В организме человека и животных ионы натрия находятся в основном в сыворотке крови, а ионы калия связаны с клеточными веществами, например красными кровяными тельцами. Для человека ионы калия в отличие от ионов натрия в избытке опасны.

ЛИТИЙ Li

$Z = 3$; ат. вес = 6,939
 Валентность 1, заряд +
 Массовые числа при-
 родных изотопов 6 и 7

Электронная структура атома лития ($K \cdot 2s^1$) и иона лития следующая:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Литий был открыт в 1817 г. Арфведсоном при анализе лепидолита (литиевой слюды). Название «литий» происходит от греческого слова «литос», что означает камень. Дело в том, что литий встречается в природе главным образом в виде силикатов. В 1818 г. Гмелин наблюдал окрашивание в красный цвет бесцветного пламени газовой горелки при внесении в него летучих солей лития.

Впервые металлический литий был получен в 1855 г. Бунзеном и Маттиессеном путем электролиза расплавленного хлорида лития

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Литий относительно широко распространен в природе; его содержание в земной коре составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%. Он встречается только в виде соединений в различных минералах (редко обнаруживаемых в больших количествах), в минерализованных водах источников, морской воде и в некоторых растениях. В горных породах литий встречается главным образом вместе с натрием и калием, а также с небольшими примесями рубидия и цезия.

Наиболее важные литийсодержащие минералы — алюмосиликаты и фосфаты.

Сподумен, $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$. Этот минерал содержит от 1 до 4% Li и относится к группе пироксенов; он встречается в виде серовато-белых блестящих кристаллов. Твердость по Моосу 6,5—7, плотность

3,13—3,20 г/см³. Разновидности сподумена с примесями Na₂O, CaO, MgO, Cr₂O₃ окрашены в зеленоватый, зеленовато-желтый или фиолетовый цвет.

Сподумен находится в гранитных пегматитах (вместе с кварцем, полевым шпатом, лепидолитом, бериллом и т. д.) и служит сырьем для промышленного получения лития и некоторых его соединений. Залежи сподумена встречаются в СССР, Канаде, Малагасийской республике и др.

Лепидолит, Li₃K₂Al₃[Al(Si₃O₁₀)₂(OH, F)₄]. По составу — это фтор- или гидроксоалюмосиликат лития, калия и алюминия, содержащий рубидий и цезий. Минерал относится к группе литиевых слюд и состоит из белых моноклинных листочков; твердость лепидолита по Моосу 2—3, плотность 2,8—2,9 г/см³. Разновидности лепидолита, содержащие примеси MgO, FeO, MnO, CaO, Na₂O, Cs₂O, Rb₂O и т. д., окрашены в розовый или красновато-розовый цвет. Обычно лепидолит встречается вместе с кварцем, полевым шпатом, сподуменом, турмалином и т. д. Лепидолит также служит сырьем для промышленного получения лития и его соединений, которые используются для приготовления специальных оптических стекол, изготовления щелочных аккумуляторов, в медицине, пиротехнике, рентгенографии и т. д. Залежи лепидолита находятся в СССР, США, Швеции, Чехословакии и др.

Циннвальдит — разновидность лепидолита, богатая соединениями железа, встречается в виде моноклинных серо-коричневых кристаллов (реже — зеленых); твердость этого минерала по Моосу 2—3, плотность 2,9—3,3 г/см³. Циннвальдит служит для тех же целей, что и лепидолит. Залежи его находятся в Германии, Англии и других странах.

Амблигонит, LiAlPO₄F, встречается в виде белых триклинных крупных кристаллов с зеленоватым оттенком (твердость по Моосу 6, плотность 2,98—3,15 г/см³). Залежи амблигонита находятся в США, Испании и других странах.

Литиофилит (трифилин), Li(Mn^{II}, Fe^{II})PO₄. Встречается очень редко в виде желтовато-розовых (или красновато-коричневых) ромбических кристаллов (твердость по Моосу 4,5—5, плотность 3,5 г/см³).

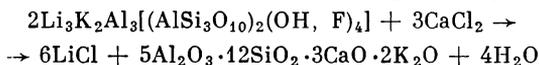
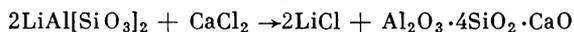
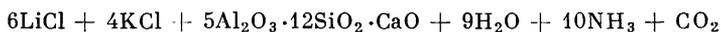
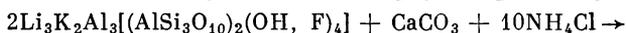
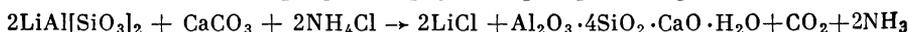
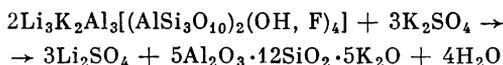
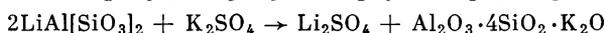
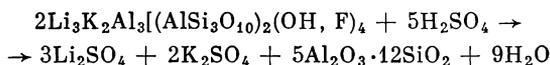
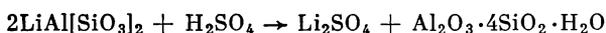
В малых количествах соединения лития содержатся в некоторых минеральных водах, морской воде, почве. Табак, чай, хмель, сахарная свекла, сахарный тростник и некоторые другие растения способны извлекать из земли соединения лития.

ПЕРЕРАБОТКА СПОДУМЕНА И ЛЕПИДОЛИТА

Поскольку в используемых рудах, содержащих сподумен LiAl[SiO₃] и лепидолит Li₃K₂Al₃[(AlSi₃O₁₀)₂(OH, F)₄], лития мало (1—3%), их обогащают флотацией до 5—6%-ного содержания Li₂O.

Сподумен (твердость по Моосу 6,5—7) измельчают при нагревании (при 1050° кристаллическая α -форма рассыпается вследствие перехода в β -модификацию). Лепидолит измельчают обычными методами. Процесс флотационного обогащения руд будет описан подробно при рассмотрении обогащения медных руд.

Концентраты лития либо растворяют при температуре 350° (в тамбурных вращательных печах) в концентрированной серной кислоте, либо сплавляют при 1050—1200° с сульфатом калия, или со смесью карбоната кальция и хлористого аммония, или с хлоридом кальция. При этом идут следующие реакции:



Хорошо растворимые в воде сульфат или хлорид лития легко отделяются от остальных трудно растворимых силикатов.

Для очистки водного раствора сульфата лития от ионов Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т. п. в раствор добавляют небольшое количество карбоната калия (или натрия), чтобы гидролизовать соли железа и алюминия, а затем осадить трудно растворимые карбонаты. Прибавление большого количества карбоната калия может привести к соосаждению карбоната лития, который служит исходным продуктом для получения гидроокиси и различных солей лития.

Для очистки хлорида лития, который является сырьем для получения металлического лития, через водный раствор технического хлорида лития пропускают HCl до тех пор, пока не перестают выделяться хлориды NaCl , KCl , CaCl_2 , FeCl_3 . Затем раствор выпаривают при температуре 98° и выделяют кристаллы $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ

Металлический литий получают электролизом расплавленной смеси LiCl и KCl (или CaCl_2), электролизом расплавленной при 450° гидроокиси лития или насыщенного пиридинового раствора

LiCl . Применяется также разложение амида лития LiNH_2 при 50—60° в вакууме. В литературе упоминаются методы алюмотермического (кремне- или магнийтермического) восстановления окиси Li_2O или карбоната лития Li_2CO_3 в вакууме (при давлении 10^{-3} мм рт. ст.).

Электролиз расплава хлористого лития

Металлический литий обычно получают электролизом эвтектической смеси, состоящей из 60 мол. % LiCl и 40 мол. % KCl , плавящейся при 352° (или эквимольной смеси LiCl и KCl при 380°), в тигле (или в капсуле) из меди, корунда, фарфора, талькового камня, стали, футерованной тальком, или из алунда (абразивный материал, образующийся при плавлении чистого алюминия в электрической печи) с использованием графитового анода и стального катода. Процесс идет при температуре 400°.

Катодное пространство отделяется от анодного диафрагмой с пористыми стенками из фарфора. Существуют также электролизеры U-образной формы (или в виде воронки) без диафрагмы.

Электролиз идет при катодной плотности тока 5 a/cm^2 и напряжении ниже 20 в. Выделяющийся на катоде при электролизе металлический литий поднимается на поверхность расплава и собирается обычно под специальным колпаком над катодным пространством, изолирующим металл от кислорода воздуха.

При электролизе расплава смеси LiCl и KCl образуется литий-калиевый сплав, содержащий около 0,3 вес. % калия.

При электролизе расплава смеси LiCl с CaCl_2 образуется сплав лития и кальция с очень малым содержанием кальция.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Литий представляет собой блестящий белый серебристый металл, имеющий объемноцентрированную кубическую решетку. Он не тонет во всех известных жидкостях (уд. вес 0,534 г/см^3), имеет низкую удельную теплоемкость (0,837 кал/град) плавится при 179,5°, кипит при 1340°. Литий — ковкий (прокатывается на холоду) тягучий металл, обладающий парамагнитными свойствами и низкой электропроводностью. Коллоидный раствор лития, образующийся при растворении его в этиловом эфире, имеет коричневый цвет.

Металлический литий легко сплавляется с цинком, кальцием, алюминием, медью, бериллием, магнием, свинцом, оловом, ртутью и др.

Литий — один из наиболее химически активных металлов. Его нормальный потенциал равен $-3,0245$ в при 25° (в системе Li/Li^+). По реакционной способности литий напоминает другие щелочные металлы, но отличается от них низкой растворимостью солей (Li_2CO_3 , LiF , Li_3PO_4), а также поведением при нагревании LiOH . Литий

встречается в земной коре главным образом в виде силикатов и с этой точки зрения он больше сходен со щелочноземельными элементами, особенно с магнием (как бериллий — с алюминием). Карбонаты лития плохо растворимы, хлориды растворяются лишь в органических растворителях, карбонаты и нитраты неустойчивы при нагревании.

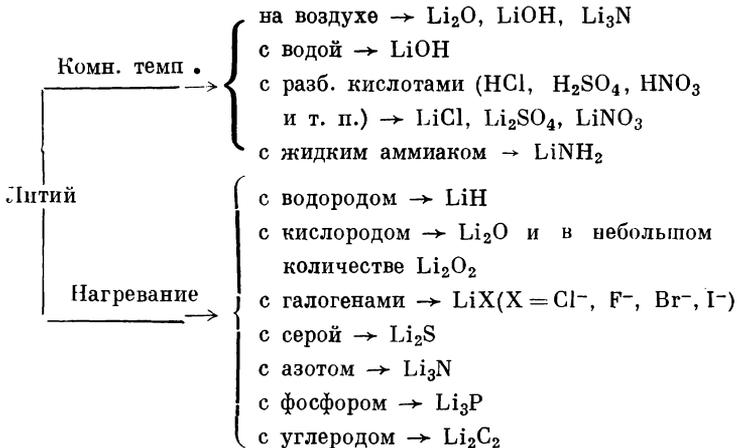
На воздухе металлический литий быстро теряет блеск, покрываясь пленкой (Li_2O , Li_3N , LiOH). Его хранят в плотно закрытых сосудах под слоем керосина или жидкого парафина.

Литий разлагает воду медленнее, чем остальные щелочные металлы, с образованием гидроокиси лития и выделением водорода.

При нагревании металлический литий реагирует с водородом, кислородом, хлором, иодом, серой, фосфором, углеродом, окисью углерода, двуокисью углерода и двуокисью кремния. При нагревании выше 200° литий воспламеняется, превращаясь в окись Li_2O и перекись Li_2O_2 .

При плавлении металлического лития в стеклянных или фарфоровых сосудах соответствующие силикаты восстанавливаются до элементарного кремния.

Металлический литий легко растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода. При растворении лития в жидком аммиаке образуется голубой раствор, который медленно разлагается на амид лития LiNH_2 и водород. Характеристика химической активности элементарного лития приведена ниже.



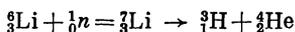
ПРИМЕНЕНИЕ

Литий — очень ценный металл. Его используют для легирования (литий придает металлам твердость, пластичность и механическую прочность) сплавов алюминия, магния, меди, свинца и т. д.,

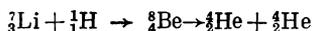
а также для удаления водорода, кислорода, серы, азота, фосфора и углерода из различных сплавов (литий образует с этими элементами химические соединения, которые переходят в шлак).

Для получения сплавов алюминия или магния с литием с содержанием Li 0,05—0,1% используется не металлический литий, который из-за малого удельного веса при сплавлении остается на поверхности, а сплав лития с бериллием. При легировании бронзы или латуни вводят цинк-, кальций- или алюминийлитиевые сплавы.

В термоядерных реакциях литий используется как источник трития:



При бомбардировке протонами ${}^1_1\text{H}$ ${}^6_3\text{Li}$ расщепляется с образованием ядра бериллия ${}^8_4\text{Be}$, которое сразу же распадается на две α -частицы:

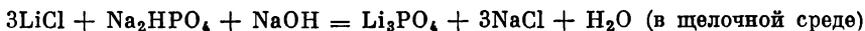
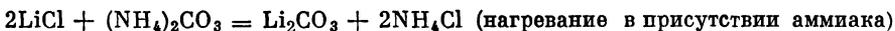


Стекла, содержащие соединения лития и бериллия, прозрачны для рентгеновских лучей.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные органические и неорганические соединения, в которых литий всегда остается в виде одновалентного электроположительного иона.

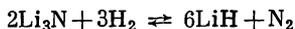
Большинство соединений лития бесцветны или окрашены в белый цвет. Они легко растворяются в воде. К трудно растворимым соединениям лития в воде относятся средние карбонат и фосфат, образующиеся во время обработки растворов солей лития карбонатом аммония или вторичным ортофосфатом натрия:



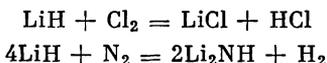
Некоторые соединения лития используются в пиротехнике (летучие соединения лития окрашивают пламя в красный цвет) и в медицине, когда требуется перевести в организме мочевую кислоту в растворимый урат.

Неорганические соединения

Гибрид лития, LiH, получают, пропуская чистый водород над металлическим литием (или над нитридом лития), нагретым до 700—800° в железной лодочке, которая, в свою очередь, помещена в стеклянную трубку:

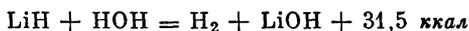


LiH представляет собой бесцветные кубические микрористаллы с решеткой типа NaCl (межионное расстояние 2,04 Å, плотность 0,82 г/см³, т. пл. 680°). В отсутствие влаги это соединение устойчиво на воздухе (самый устойчивый из гидридов щелочных металлов). Оно взаимодействует с NH₃, CO₂, SO₂, а при высоких температурах и с хлором, азотом, кислородом и др.:

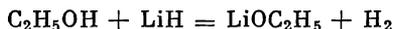


В расплавленном состоянии гидрид лития проводит электрический ток; при его электролизе на аноде выделяется водород, а на катоде осаждается металлический литий, который более электроположителен, чем водород.

Способный энергично разлагать воду гидрид лития может служить источником водорода:

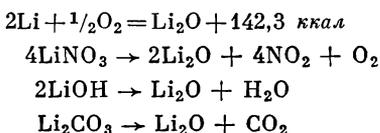


Если вместо воды взять абсолютный спирт, то образуется алкоголь лития и выделяется водород:



Известны двойные гидриды лития — LiAlH₄, LiGaH₄, LiBH₄. Соединение LiAlH₄ служит катализатором и восстановителем при синтезе витаминов и в других областях химии.

Окись лития, Li₂O, образуется при горении металлического лития в железной лодочке при 200° в кислороде или сухом воздухе, либо при прокаливании гидроокиси, нитрида или карбоната лития в токе водорода при 800°:

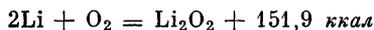


Окись лития представляет собой белые кубические кристаллы (загрязненные перекисью лития Li₂O₂ — желтые). Эти кристаллы гигроскопичны, имеют плотность 2,013 г/см³, плавятся при 1760° и медленно реагируют с водой (окислы остальных щелочных металлов реагируют с водой очень энергично) с образованием гидроокиси лития.

Окись лития применяется для изготовления стекол с большим коэффициентом преломления и керамических глазурей. Последние плавятся при пониженной температуре, так как с другими окислами металлов Li₂O образует эвтектические сплавы.

Перекись лития, Li₂O₂, образуется при длительном (несколько недель) хранении Li₂O₂ · nH₂O₂ · 3H₂O в вакууме над P₂O₅. В неболь-

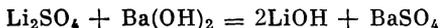
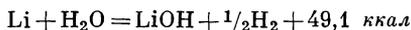
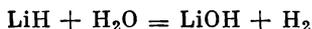
ших количествах это соединение образуется при горении металлического лития в кислороде:



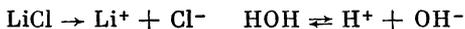
$\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается в виде мелких бесцветных кристаллов как продукт реакции гидроокиси лития с перекисью водорода в присутствии спирта. Li_2O_2 представляет собой мелкие белые кристаллы, которые диссоциируют при нагревании до 198° :



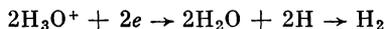
Гидроокись лития, LiOH , получают действием воды на гидрид лития, окись лития или металлический литий, а также реакцией сульфата лития с гидроокисью бария или электролизом водного раствора хлорида:



При электролизе водного раствора хлорида лития на катоде выделяется водород, а в растворе накапливается гидроокись лития:



На катоде: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ или

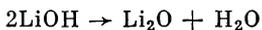


Накапливается в растворе: $\text{Li}^+ + \text{ОН}^-$

На аноде: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$

При выпаривании водного раствора гидроокиси лития в вакууме над концентрированной серной кислотой выделяются кристаллы состава $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в процессе концентрирования раствора в серебряных или платиновых лодочках получается LiOH , плавящийся при 450° .

Гидроокись лития представляет собой порошок или белые прозрачные тетраэдрические кристаллы, которые плавятся при 445° ; плотность $1,43 \text{ г/см}^3$. Гидроокись лития — едкое вещество основного характера с растворимостью, более низкой, чем у гидроокисей других щелочных металлов. Она плохо растворяется в спирте и при нагревании выше 500° разлагается на окись лития и воду:



Из водного раствора можно выделить кристаллогидраты $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Гидроокись лития применяется как электролит для аккумуляторов с большой электрической емкостью, а также для приготовления фотографических проявителей.

Фторид лития, LiF, получают выпариванием досуха раствора окиси, гидроокиси или карбоната лития в плавиковой кислоте при температуре выше 98°:



Он образуется также при сливании растворов сульфата лития и фторида калия:



Бесцветные кубические микрокристаллы LiF имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием 2,01 А (плотность 2,63 г/см³, т. пл. 870°, т. кип. 1681°). LiF плохо растворим в воде (подобно фторидам щелочноземельных элементов) и в спирте. При растворении фторида лития во фтористоводородной кислоте образуется кислый фторид лития LiHF₂.

Фторид лития используется для покрытия сварочных электродов.

Хлорид лития, LiCl, получают упариванием досуха солянокислых растворов окиси, гидроокиси или карбоната лития при температуре выше 98°:

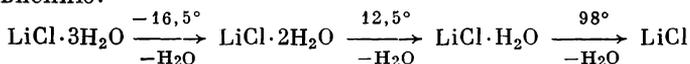


В очень малых количествах хлорид лития встречается в некоторых минеральных водах, обычно применяемых для растворения мочевой кислоты в организме.

Хлорид лития состоит из очень гигроскопичных белых кубических кристаллов с решеткой типа NaCl (межионное расстояние 2,57 А, плотность 2,068 г/см³, т. пл. 614°, т. кип. 1353°); он растворим в воде, спирте и соляной кислоте. Хлорид лития легко присоединяет аммиак, образуя, в зависимости от температуры, аммиакаты различного состава: LiCl·NH₃, LiCl·2NH₃, LiCl·3NH₃, LiCl·4NH₃ и LiCl·5NH₃.

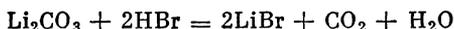
Благодаря неодинаковой растворимости в смеси этилового спирта и эфира хлорид лития может быть отделен от остальных хлоридов щелочных металлов.

Известен целый ряд кристаллогидратов хлорида лития, которые при нагревании в хлористом водороде переходят в безводную соль по уравнению:



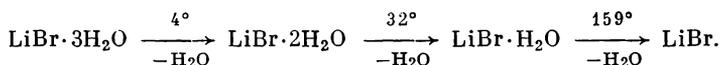
Хлорид лития используется для покрытия сварочных электродов, для регенерации воздуха в подводных лодках (и других закрытых помещениях): LiCl легко поглощает двуокись углерода воздуха.

Бромид лития, LiBr , получают дегидратацией при 159° (в атмосфере бромистого водорода) кристаллогидратов, которые выделяются при упаривании раствора чистого карбоната лития в бромистоводородной кислоте при температуре ниже 32° :

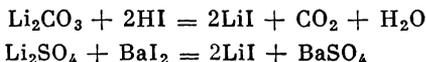


Бесцветные кубические кристаллы бромида лития очень гигроскопичны. Они имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием $2,75 \text{ \AA}$ (плотность $3,46 \text{ г/см}^3$, т. пл. 547° , т. кип. 1265°); растворяются в воде, метиловом и этиловом спиртах, а также в других растворителях.

Известен ряд кристаллогидратов бромида лития, которые при нагревании в токе бромистого водорода переходят в безводное состояние:



Иодид лития, LiI , получают дегидратацией (температура выше 130° , в газообразном иодистом водороде) кристаллогидратов, которые образуются при концентрировании раствора чистого карбоната лития в бромистоводородной кислоте при температуре ниже 77° , или при обработке раствора сульфата лития иодидом бария:

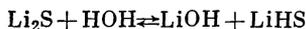


Иодид лития представляет собой кубические бесцветные кристаллы с решеткой типа NaCl (межатомное расстояние $3,02 \text{ \AA}$, плотность $4,061 \text{ г/см}^3$). Это соединение плавится при 446° , кипит при 1190° ; оно растворяется в воде, спирте и легко присоединяет аммиак, образуя, в зависимости от температуры, различные аммиакаты $\text{LiI} \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$).

Известны многие кристаллогидраты иодида лития: $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и несколько полииодидов лития — LiI_3 , LiI_5 , LiI_7 , LiI_9 (в водных растворах), а также иодохлорид лития состава $\text{LiICl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде желтых кристаллов.

Сульфид лития, Li_2S , образуется при реакции паров серы с расплавленным металлическим литием или же путем восстановления сульфата лития углеродом при нагревании.

Сульфид лития представляет собой белый бесцветный порошок или бесцветные кубические кристаллы с плотностью $1,70 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при $900\text{--}975^\circ$, очень плохо растворимые в воде. Растворенная часть подвергается гидролизу согласно уравнению



Кислый сульфид лития (гидросульфид) можно получить, действуя сероводородом на нагретый до красного каления карбонат лития или на металлический литий в эфире. Это соединение белого цвета, очень гигроскопично, растворимо в воде и этиловом спирте.

Сульфат лития, Li_2SO_4 , получают дегидратацией (температура до 139°) гидрата сульфата лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующегося при концентрировании раствора карбоната лития в серной кислоте. Ромбические бесцветные кристаллы Li_2SO_4 (моноклинные или гексагональные) очень гигроскопичны и имеют плотность $2,22 \text{ г/см}^3$. Это соединение плавится при 860° , растворимо в воде и плохо растворимо в спирте.

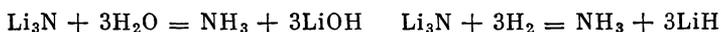
Известны двойные сульфаты общей формулы $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Me}_2^I\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+$ и т. п., но не известны литиевые квасцы.

Нитрид лития, Li_3N , получают при нагревании до 450° металлического лития в железной лодочке в атмосфере азота:



При обычной температуре эта реакция протекает очень медленно. В ходе реакции образуется аморфный Li_3N , который при нагревании до 850° переходит в кристаллический.

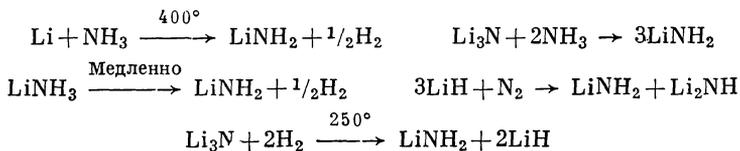
Li_3N — кристаллическое (или губчатое) хрупкое, коричнево-красноватое вещество, при обработке водой, а также при легком нагревании в атмосфере водорода выделяющее аммиак:



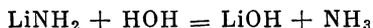
Известны двойные нитриды: LiMgN , LiZnN , Li_3AlN_2 , Li_5SiN_3 , Li_5TiN_3 , Li_5GeN_3 и т. д.

Амид лития, LiNH_2 , получают, действуя газообразным аммиаком на нагретый до 400° металлический литий или же при медленном разложении раствора металлического лития в жидком аммиаке. LiNH_2 можно получить также, обрабатывая нагретый до 250° нитрид лития водородом или аммиаком.

При пропускании тока азота над гидридом лития образуются амид LiNH_2 и имид лития Li_2NH :



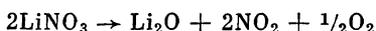
Амид лития представляет собой бесцветные прозрачные иглы с плотностью $1,178 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 375° , которые разлагаются до Li_2NH при нагревании до 430° , а в горячей воде реагируют с образованием аммиака:



Нитрат лития, LiNO_3 , получают упариванием раствора, образующегося при обработке окиси, гидроокиси или карбоната лития азотной кислотой:



LiNO_3 — бесцветное вещество в виде тригональных микрокристаллов с кристаллической решеткой типа кальцита CaCO_3 и плотностью $2,38 \text{ г/см}^3$, плавящееся приблизительно при 255° , растворимое в воде, спирте, жидком аммиаке и других растворителях и разлагающееся при нагревании до 600° по уравнению



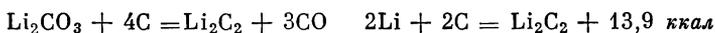
Известны кристаллогидраты $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Тригидрат нитрата лития $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных игольчатых кристаллов (длинных призм), которые плавятся приблизительно при 30° .

Нитрат лития образует с сульфатом лития соединения состава $\text{LiNO}_3 \cdot 9\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNO}_3 \cdot 14\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Средний ортофосфат лития, Li_3PO_4 , получается в виде белого осадка в результате обработки растворов солей лития раствором, содержащим анион ортофосфорной кислоты PO_4^{3-} .

Ортофосфат лития представляет собой белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде (самое трудно растворимое соединение лития) и легко растворимый в разбавленных минеральных кислотах. Образует кристаллогидраты типа $2\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Карбид лития, Li_2C_2 , можно получить, восстанавливая при нагревании карбонат лития углем, а также путем прямого взаимодействия компонентов в вакууме при высокой температуре, действием угля на нагретый гидрид или нитрид лития, действием двуокиси углерода, окиси углерода, ацетилена или этилена на металлический литий при нагревании:



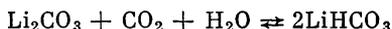
Карбид лития — белое кристаллическое вещество с плотностью $1,65 \text{ г/см}^3$. Li_2C_2 — восстановитель, разлагающий воду на холоду по уравнению



Карбонат лития, Li_2CO_3 , получают в виде белого кристаллического вещества, обрабатывая концентрированные растворы солей лития щелочными карбонатами Me_2CO_3 , где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ :



Li_2CO_3 представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,11 \text{ г/см}^3$, т. пл. 618° , трудно растворимые в воде, но растворяющиеся в воде, насыщенной двуокисью углерода:



Тем, что средний карбонат лития плохо растворим, а кислый карбонат растворим в воде, литий похож на щелочноземельные металлы и отличается от остальных щелочных металлов, кислые карбонаты которых растворимы хуже, чем средние карбонаты.

Щелочные воды, содержащие бикарбонат лития, применяются в терапии.

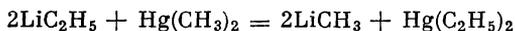
Магний и алюминий восстанавливают при сильном нагревании карбоната лития до металлического лития.

Карбонат лития используется для получения многих солей лития.

Силицид лития, Li_6Si_2 , образуется при сильном нагревании компонентов в никелевой лодочке в вакууме; он представляет собой мелкие фиолетовые кристаллы с плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$, которые диссоциируют в вакууме (температура выше 600°). Силицид лития бурно реагирует с водой, образуя легко воспламеняющийся газ SiH_4 и гидроокись лития.

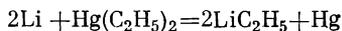
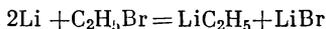
Алкильные и арильные производные

Метиллитий, LiCH_3 , получают по уравнению

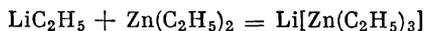


Он трудно растворим в бензоле и керосине.

Этиллитий, LiC_2H_5 , получают, обрабатывая металлический литий бромистым этилом в бензоле или теплым раствором диэтилртути в петролейном эфире:



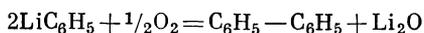
Этиллитий — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 95° и растворимое в бензоле, эфире и т. д.; оно реагирует с $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:



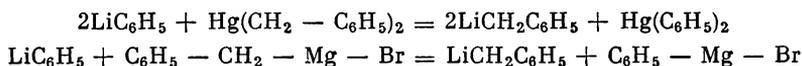
Фениллитий, LiC_6H_5 , получают при внесении металлического лития в эфирный раствор бромистого фенила:



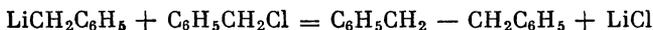
Это — бесцветный порошок, мгновенно воспламеняющийся на воздухе и растворимый в эфире. Эфирный раствор фениллития окисляется кислородом. При окислении наблюдается хемилюминесценция:



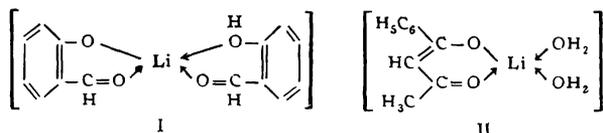
Бензиллитий, $\text{Li} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$, получают действием фениллития на дибензилртуть или на магнийбромбензол:



Бензиллитий представляет собой светло-желтый порошок, который реагирует с хлористым бензолом по уравнению



Кроме приведенных соединений, известны и другие соединения лития, такие, как хлорат $\text{LiClO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бромат LiBrO_3 , иодат LiIO_3 , периодаты $\text{Li}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ и $\text{Li}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, полисульфиды Li_2S_2 и Li_2S_4 , тиосульфат $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сульфит $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, селенид Li_2Se , селениты, селенаты, нитрит LiNO_2 , кислые фосфаты, пирофосфаты, метафосфаты, арсенид Li_3As , арсенат Li_3AsO_4 , антимонид Li_3Sb , ванадаты, ниобаты, танталаты, бораты, силикаты, титанаты, цирконаты и несколько хелатных тетраэдрических соединений, например производное салицилового альдегида (I) и бензоилацетонат лития (II):



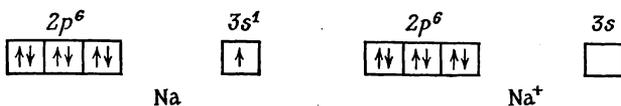
НАТРИЙ Na

$Z = 11$; ат. вес = 22,9898

Валентность I, заряд +
+ Массовое число природного изотопа 23

Электронная структура атома натрия $\text{K} \cdot \text{L} \cdot 3s^1$.

Электронная структура атома и иона натрия Na^+ (для $2p$ -и $3s$ -орбиталей) следующая:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Металлический натрий впервые был получен Дэви в 1807 г. путем электролиза расплава гидроокиси в платиновом электролизере (он служил катодом) с анодом из платиновой проволоки. Название этого элемента происходит от арабского слова «натрон» или греческого «нитрон», что означает сода.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе натрий не встречается в свободном состоянии; его находят в виде соединений (силикатов, хлорида, нитрата, сульфата, бората и т. д.), и его содержание в земной коре составляет 2,64 вес. %.

К самым важным минералам натрия относятся следующие.

Хлорид натрия (галит или каменная соль), NaCl , содержит 39,4% натрия (обычно загрязнен водой, пузырьками газа, включениями глины или органических веществ, гипса, хлорида калия, хлорида магния и т. д.). Образуется в ходе реакции иона Cl^- с растворимыми соединениями, получающимися в результате медленного разложения натриевых полевых шпатов под действием атмосферных агентов.

Прозрачные кубические кристаллы хлорида натрия бесцветны (со стекляннным блеском), обладают плотностью 2,17 г/см³, твердостью по Моосу 2, а иногда большой теплопроводностью.

Хлорид натрия в природе встречается в виде залежей компактных масс, в растворенном виде — в морских водах, озерах, источниках минерализованных вод. Крупные залежи хлорида натрия есть в СССР, Польше, ГДР, Индии. В Румынии крупные залежи поваренной соли находятся в районах Тыргул-Окна, Окна-Муреж, Окна-Дежулуй и др.

Из соляных копей извлекается твердая соль большими блоками. Иногда соль растворяют под землей и выкачивают на поверхность рассол. Из искусственных бассейнов, озер и морей соль добывается методом выпаривания.

Хлорид натрия известен с древних времен как вещество, необходимое в рационе человека и животных.

Криолит, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, содержит 32,8% натрия, а в качестве примесей может содержать трехвалентное железо.

Основные залежи в Гренландии, СССР и других странах. Встречается в виде бесцветных моноклинных кристаллов (окрашенных в пепельный, желтоватый, красноватый, а если есть примеси — в черный цвет). Плотность 3,01 г/см³, твердость по Моосу 2—3.

Натриевая селитра (чилийская селитра), NaNO_3 , встречается в виде белых ромбоздрических кристаллов (пепельного цвета, если есть примеси — красно-коричневого или желтого). Плотность 2,24—2,29 г/см³, твердость 1,5—2 по шкале Мооса. Залежи натриевой селитры находятся в Чили, Колумбии, Перу, Боливии, Аргентине, Египте, СССР, Центральной Азии и др. NaNO_3 образуется в теплых, сухих районах мира при минерализации азотсодержащих веществ.

Природный карбонат натрия имеет состав $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; образуется в некоторых соленых озерах в присутствии избытка CO_2 в виде бесцветных моноклинных кристаллов, белых или сероватых, имеющих плотность 1,47 г/см³ и твердость по Моосу 1,5.

Тенардит, Na_2SO_4 , представляет собой бесцветные моноклинные прозрачные кристаллы с плотностью $2,69 \text{ г/см}^3$ и твердостью по Моосу 2—3. Залежи имеются в СССР, Канаде и др.

Мирабилит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, встречается в СССР, США, Мексике, Аргентине и других местах; имеет вид бесцветных моноклинных прозрачных кристаллов с плотностью $1,48 \text{ г/см}^3$ и твердостью по Моосу 1,5—2.

Бура, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, встречается в СССР, США и других местах; имеет вид бесцветных моноклинных кристаллов с плотностью $1,72 \text{ г/см}^3$ и твердостью по шкале Мооса 2—2,5.

Известен и ряд других минералов, таких, как глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, боронатро-кальцит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, жад $\text{NaAl}[(\text{SiO}_3)_2]$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, эгирин $\text{NaFe}[(\text{SiO}_3)_2]$, арфведсонит, лазурит, натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

В большом количестве растворимые соли натрия переносятся подземными водами в озера, моря и океаны. Воды Атлантического океана содержат 3,5% NaCl , а воды Мертвого моря — это почти насыщенный раствор NaCl .

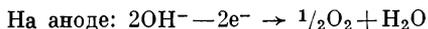
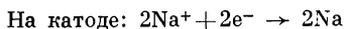
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ

Металлический натрий получают путем электролиза расплава гидроокиси или хлорида натрия или же восстановлением при нагревании гидроокиси, карбоната или хлорида натрия с различными восстановителями в атмосфере водорода или в вакууме.

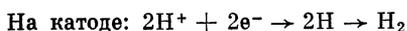
Для промышленного получения технического натрия используется природный хлорид натрия, едкий натр NaOH (полученный электролитически на ртутном катоде) и карбонат натрия Na_2CO_3 (по методу Сольве).

Электролиз расплава гидроокиси натрия

При электролизе расплава едкого натра на катоде осаждается металлический натрий и выделяется водород, а на аноде — кислород. Электролиз расплава едкого натра протекает по следующей схеме:



Большая часть воды, образующейся на аноде, испаряется, а остаток подвергается электролизу. При этом на катоде выделяется водород, на аноде — кислород.



Электролитическая ванна, показанная на рис. 10, представляет собой железный сосуд. В качестве катода используют угольные или железные стержни; анодами служат никелевые или железные цилиндры. Катодное пространство отделено от анодного цилиндрической сеткой из стали. В верхней ее части собирается металлический натрий. Металлическая диафрагма препятствует проникновению натрия в анодное пространство. Электролитическую ячейку помещают в печь, где электролит нагревается до температуры выше 320° , что необходимо для процесса электролиза.

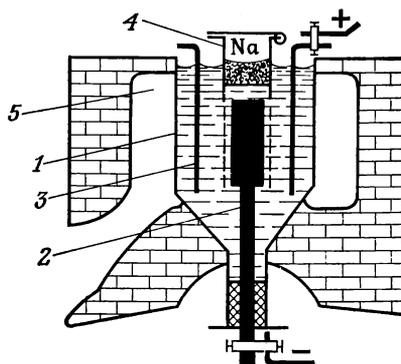


Рис. 10. Ячейка для электролиза расплавленной гидроокиси натрия (по Реми).

1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — цилиндр для сбора натрия; 5 — печь.

Металлический натрий можно получить и при электролизе расплава, содержащего 4—6% NaCl , при температуре 325° на установке того же типа, но с медным катодом, никелевым анодом и стальной диафрагмой.

Натрий собирают и хранят без доступа воздуха во избежание взаимодействия расплавленного натрия с кислородом и образования смеси окислов Na_2O_2 и Na_2O .

В настоящее время этим методом получают значительную часть металлического натрия.

Электролиз расплава хлорида натрия

При электролизе расплавленного хлорида натрия (температура 801°) на катоде осаждается металлический натрий, а на аноде выделяется хлор.

Электролиз расплавленного хлорида натрия идет по такой схеме:



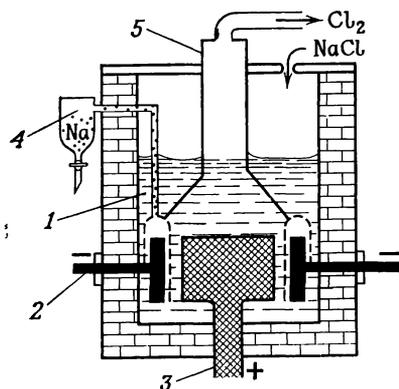
На катоде: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

На аноде: $\text{Cl}^- - \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2$

Электролитическая ячейка, показанная на рис. 11, представляет собой футерованный огнеупорным кирпичом стальной сосуд. Анодом служит стержень из искусственного графита, а катодом — стальной цилиндр. В верхней части цилиндра имеется устройство для сбора хлора. Катод окружен металлической сеткой. Выделившийся в катодном пространстве металлический натрий подается в коллектор.

Хотя в этом методе расход электрической энергии меньше, общий расход энергии (электрической и тепловой) почти такой же, что и в процессе, описанном ранее.

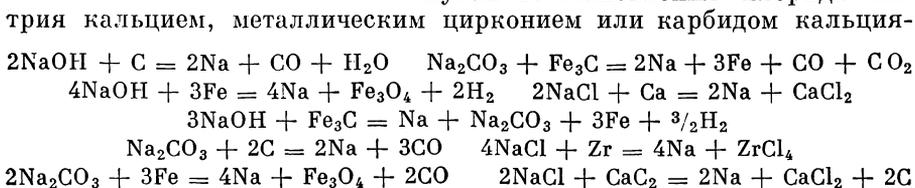
Недостаток последнего метода заключается в том, что при высокой температуре электролита значительная часть натрия теряется при испарении, а при этом аппаратура очень быстро корродирует. И в этом случае натрий собирают без доступа воздуха во избежание его окисления.



Р и с. 11. Ячейка для электролиза расплавленного хлорида натрия. 1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — коллектор для натрия; 5 — колокол.

Восстановление гидроксида, карбоната или хлорида натрия

Металлический натрий можно получать в отсутствие воздуха (в атмосфере водорода или в вакууме) путем восстановления гидроксида или карбоната натрия — углем, железом, карбидом кальция и др., путем восстановления хлорида натрия ферросилицием, гидридом кальция, металлическим магнием или алюминием и путем восстановления хлорида натрия



Восстановление этими методами ведут при высоких температурах в железных ретортах. Пары натрия конденсируют, пропуская через петролейный эфир.

Получение металлического натрия этими методами не представляет практического интереса.

ОЧИСТКА

Технический натрий очищают перегонкой в вакууме или в атмосфере инертного газа.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Натрий — блестящий серебристый металл (на свежем срезе или после перегонки при хранении в вакууме), парамагнитный, легкий (плотность $0,971 \text{ г/см}^3$ при 20°), мягкий (твердость по Моосу

0,4, режется ножом), ковкий (обрабатывается давлением или прокаткой). Он очень тягучий, легкоплавкий (т. пл. $97,7^\circ$, т. кип. 883°), хорошо проводит электрический ток; имеет объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку.

Пары натрия в атмосфере водорода окрашены в фиолетовый цвет. Под действием ультрафиолетового света металлический натрий испускает электроны. При растворении натрия в эфире образуется пурпурный раствор, а в жидком аммиаке фиолетово-голубой коллоидный раствор, из которого вскоре выпадает NaNH_2 .

Известен ряд сплавов натрия со ртутью, свинцом, оловом, алюминием и со всеми щелочными металлами.

Сплав, содержащий 1 вес. ч. натрия и 2 вес. ч. калия, плавится при $4,5^\circ$, а сплав, состоящий из $1/3$ натрия и $2/3$ калия плавится при 12° .

Интерметаллические сплавы натрия со ртутью (называемые амальгамами натрия) — NaHg_4 , NaHg_2 , NaHg , Na_3Hg , Na_3Hg_2 , Na_5Hg_2 — использовать легче, чем металлический натрий (при амальгамировании уменьшается активность металла). Они применяются в органической химии для восстановления, так как легко замещают водород в воде и спирте.

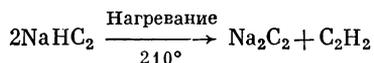
Металлический натрий чрезвычайно активен по отношению к кислороду, воде, галогенам, сере, селену, теллуру, фосфору, мышьяку, сурьме и т. п.

На воздухе поверхность натрия покрывается пленкой окислов, гидроокиси и карбонатов натрия, которая образуется под действием кислорода, воды и двуокиси углерода. Чтобы предохранить натрий от действия воздуха, его хранят в вакууме (или в атмосфере инертного газа, в петролейном эфире, керосине, бензине, толуоле, парафиновом масле и т. д.).

В отличие от калия, рубидия и цезия, металлический натрий можно нагревать на воздухе до плавления, при этом он не воспламеняется. В кислороде при обычной температуре натрий превращается в смесь окислов Na_2O_2 и Na_2O . При нагревании на воздухе приблизительно до температуры кипения (883°) натрий загорается и горит желтым пламенем, превращаясь в Na_2O_2 .

При горении натрия в атмосфере фтора, хлора и брома образуются NaF , NaCl , NaBr ; при нагревании натрия с порошком серы или селена образуются сульфиды и селениды натрия.

При температуре $900-1000^\circ$ натрий соединяется с углеродом, образуя карбид натрия Na_2C_2 . Последний можно получить и путем нагревания ацетилида натрия NaNH_2 до 210° :

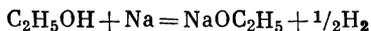


Поскольку натрий — активный металл (с нормальным потенциалом $2,714$ в для системы Na/Na^+), он энергично разлагает воду

на холоду, образуя едкий натр и водород:



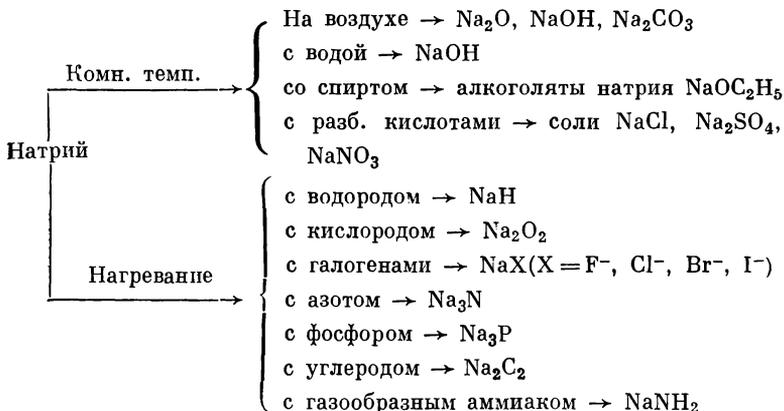
Под действием натрия из этилового спирта образуется этилат натрия и выделяется водород:



Металлический натрий имеет ярко выраженный восстановительный характер.

При температурах от 300 до 1000° металлический натрий взаимодействует со стеклом и фарфором, восстанавливая силикаты до элементарного кремния.

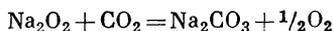
Химическая активность натрия характеризуется следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический натрий используется в качестве восстановителя (для получения некоторых металлов или неметаллов из галогенидов, галогеносолей, окислов и сульфидов), для абсолютирования органических растворителей, таких, как эфир, для получения сплавов NaK, NaPb, NaHg, NaSn, соединений Na₂O₂, Na₂O, NaCN, NaNH₂, для изготовления монохроматических источников света с парами натрия, фотоэлектрических элементов; кроме того, натрий применяют в качестве проводника, а также в производстве синтетического каучука.

Сплав натрия с калием, содержащий 76,5% Na, используется для получения перекиси натрия Na₂O₂, которую применяют (под названием пневмотоген) для очистки и регенерации воздуха в аппаратах искусственного дыхания:



Натрий-калиевые сплавы находят применение (вместо ртути) в высокотемпературных термометрах и в урановых элементах — в качестве теплоносителя.

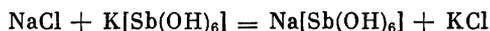
В прошлом натрий-калиевые сплавы применялись для раскисления и десульфирования медных сплавов.

Свинец-натриевые сплавы, содержащие 2—3% натрия, широко применяют для литья подшипников.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно очень много устойчивых соединений, в которых натрий остается бесцветным одновалентным электроположительным ионом. Большинство соединений натрия носят ионный характер, они бесцветны и легко растворимы в воде.

Из соединений натрия плохо растворяются в воде белый кристаллический гексагидроксоантимонат $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, белый кристаллический периодат NaIO_4 и желтый кристаллический уранилацетат натрия $\text{UO}_2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которые можно получить по реакциям:

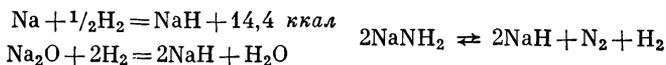


При действии кислот на гексагидроксоантимонат натрия выпадает белый осадок ортосурьмяной кислоты H_2SbO_4 :

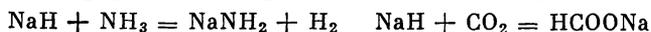


Неорганические соединения

Гидрид натрия, NaN , получают нагреванием металлического натрия до $360\text{—}400^\circ$ в железной лодочке, помещенной в стеклянную трубку, через которую пропускают водород, а также действием водорода на Na_2O , нагретый до 200° , или же путем разложения амида натрия:



Гидрид натрия, в котором водород электроотрицателен, представляет собой бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа NaCl (межатомное расстояние 2,44 А, плотность $1,38 \text{ г/см}^3$). Он воспламеняется в атмосфере фтора, хлора и при 230° в кислороде; реагирует с водой, спиртами, жидким аммиаком, ацетиленом, трифторидом бора, двуокисью углерода по уравнениям:



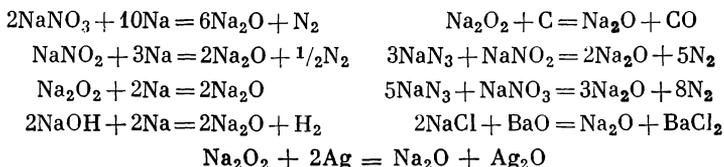
При нагревании до 300° в вакууме гидрид натрия разлагается. Благодаря своим восстановительным свойствам гидрид натрия находит применение для очистки железа от магнетита:



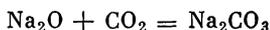
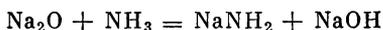
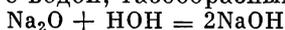
В органической химии гидрид натрия используется в качестве конденсирующего и полимеризующего агента.

Известен также двойной гидрид NaAlH_4 .

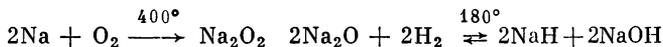
Оксид натрия, Na_2O , получают нагреванием металлического натрия с нитратом, нитритом, перекисью или гидроокисью натрия, нагреванием перекиси натрия с серебром или углем, нагреванием азидов натрия до $300\text{--}350^\circ$ с нитратом или нитритом натрия или путем нагревания хлорида натрия с окисью бария:



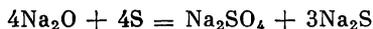
Оксид натрия представляет собой белые кубические кристаллы (после нагревания — желтые) с плотностью $2,27 \text{ г/см}^3$, температурой возгонки 1275° . Это соединение легко реагирует при обычной температуре с водой, газообразными CO_2 и NH_3 :



При нагревании окиси натрия до 400° в кислороде образуется перекись натрия; при 180° в атмосфере водорода из окиси образуется гидрид и гидроокись натрия:



При нагревании окись натрия реагирует также с фтором, хлором, иодом и серой:

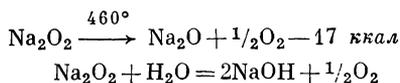


Перекись натрия, Na_2O_2 , получают, пропуская воздух или кислород над нагретым до 180° металлическим натрием в железной, алюминиевой или серебряной лодочке, а также нагреванием натрия в смеси нитрата и гидроокиси натрия:



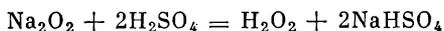
Перекись натрия представляет собой микрористаллический светло-желтый порошок с плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$. Он реагирует с холод-

ной водой; при нагревании до 460° разлагается с выделением кислорода:

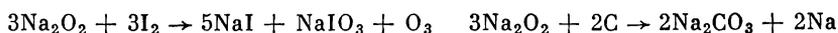


Разложение перекиси натрия под действием воды ускоряется солями меди, никеля, кобальта и т. д. Эту реакцию используют для получения кислорода.

При обработке перекиси натрия серной кислотой образуются перекись водорода и кислый сульфат натрия:

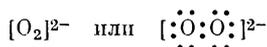


По отношению к иоду, углероду, древесине, хлопку и т. д. перекись натрия является сильным окислителем:



Окислительная смесь $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (в весовом отношении 1 : 1) служит для разрушения сернистых руд путем сплавления в серебряных сосудах.

Перекись натрия и перекиси остальных щелочных металлов содержат ион



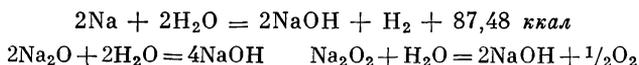
Перекись натрия используется в системах жизнеобеспечения подводных лодок и скафандров — для получения кислорода и одновременного поглощения двуокиси углерода:



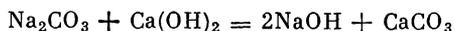
Перекись натрия используют для отбеливания.

Гидроокись натрия (едкий натр или каустическая сода), NaOH , можно получать, действуя на металлический натрий или окислы натрия водой, гидроокисью кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на карбонат натрия (по методу каустификации), а также электролизом водных растворов хлорида натрия (в электролитической ячейке с диафрагмой, колоколом или с ртутным катодом).

При взаимодействии металлического натрия или его окислов Na_2O , Na_2O_2 с водой в лаборатории можно получить чистый едкий натр:



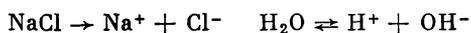
Промышленный способ получения едкого натра, применяемый в Румынии, состоит в действии гидроокиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известкового молока) на теплый разбавленный раствор карбоната натрия:



Реакции каустификации благоприятствует высокая температура и перемешивание. Каустификацию проводят в стальных сосудах, снабженных мешалками. После отделения карбоната кальция раствор едкого натра выпаривают при температуре 180° в чугунных сосудах без доступа воздуха. При этом получают 95%-ный раствор NaOH .

В промышленности гидроксид натрия получают путем электролиза насыщенного водного раствора хлорида натрия.

Схема процесса электролиза водного раствора хлорида натрия может быть представлена такими реакциями:

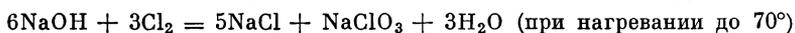


На стальном или платиновом катоде выделяется водород (так как потенциал разряжения ионов водорода меньше, чем ионов натрия) и накапливаются ионы OH^- , образованные при диссоциации воды. Последние с ионами натрия образуют на катоде гидроксид натрия.

Ионы натрия разряжаются на ртутном катоде (по сравнению со ртутью потенциал выделения ионов натрия меньше потенциала водорода). Выделяющийся натрий растворяется в ртути, образуя на катоде электролитической ячейки жидкую амальгаму натрия NaHg_n .

На аноде (графитовом или из другого материала) выделяется газообразный хлор.

При электролизе водного раствора хлористого натрия необходимо избегать соприкосновения хлора (выделяющегося на аноде) с едким натром (образующимся у катода), так как эти вещества могут реагировать между собой:



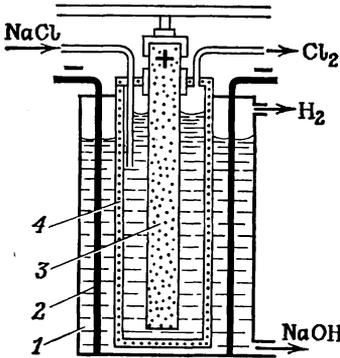
С этой целью используются электролитические ячейки (электролизеры) с диафрагмой, с колоколом или со ртутным катодом.

В электролитической ячейке с диафрагмой (рис. 12) анодное пространство отделено от катодного вертикальной диафрагмой из асбестовой ткани (или из пористых цементных плит, фарфора и т. д.), которая препятствует диффузии газов и растворов, но не препятствует прохождению электрического тока и миграции ионов. Стенки натриевых электролизеров делают из стали, катод — из железной или медной сетки, анод — из графитового стержня или плавленного магнетита. В анодное пространство поступает раствор NaCl , а из катодного пространства стекает смесь растворов NaOH и NaCl , содержащая около 8% NaOH .

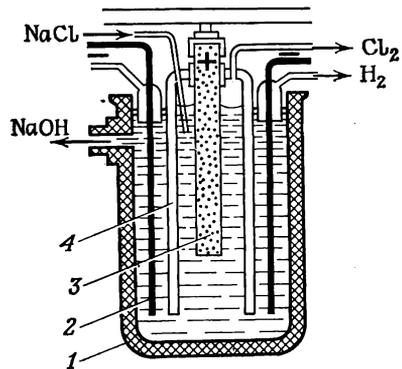
В электролитической ячейке с колоколом (рис. 13) анодное пространство отделено от катодного стекляннм или керамическим колоколом. Анодом служит графит, катодом — жель. В процессе, где используется электролитическая ячейка с диафрагмой или коло-

колом, образуется едкий натр, загрязненный хлоридом натрия и почти чистым газообразным хлором.

Электролитическая ячейка со ртутным катодом (типа Сольве) (рис. 14) сделана из специального бетона. Анодом служит графитов-

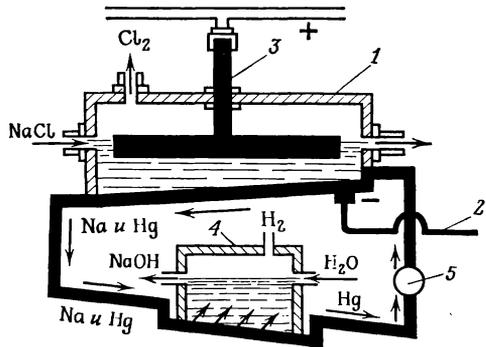
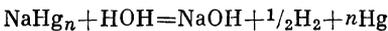


Р и с. 12. Ячейка для электролиза с диафрагмой (по Реми).
1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод;
4 — диафрагма.



Р и с. 13. Ячейка для электролиза с колоколом (по Реми).
1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — колокол.

вый стержень, катодом — ртуть, тонкий слой которой (1 мм) движется со скоростью около 1 м/сек по наклонному дну кюветы. Жидкая амальгама натрия (образованная при растворении металлического натрия на катоде) стекает из электролитической ячейки в железную кювету (дезамальгаматор или элемент), расположенную ниже, параллельно электролитической ячейке. В дезамальгаматоре (железо находится в контакте с амальгамой в присутствии электролита) образуется гальванический элемент, в котором железо служит положительным полюсом, а амальгама — отрицательным:



Р и с. 14. Ячейка для электролиза с ртутным катодом и дезамальгаматором (по Бералу и Запану).

1 — электролитическая ячейка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — дезамальгаматор; 5 — насос.

Ртуть, стекающая из железной кюветы, переходит в электролитическую ячейку и снова участвует в цикле производства. Получен-

ный раствор едкого натра имеет концентрацию 25% и не содержит хлорида натрия.

Для промышленного производства едкого натра по этому методу используют установки с многими электролитическими ячейками. Водный раствор едкого натра фильтруют (через пористый стеклянный фильтр), концентрируют в вакууме приблизительно до 40°Вё, а затем нагревают до 180° в стальных эмалированных сосудах (капсулах) или в никелевых сосудах до полного удаления воды. Расплав NaOH отливают в виде блоков, стержней или таблеток, которые хранят в хорошо закупоренных и залитых парафином сосудах во избежание попадания воды или углекислого газа. Водный раствор едкого натра хранят в стеклянных сосудах, закрытых резиновыми пробками.

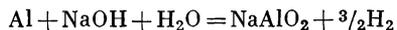
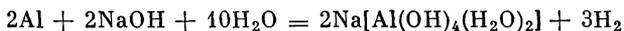
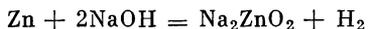
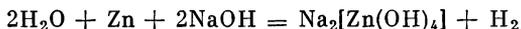
Едкий натр — белое непрозрачное, очень гигроскопичное вещество (плотность 2,13 г/см³, т. пл. 318,5°, т. кип. 1390°). NaOH возгоняется без разложения, разъедает ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества, легко растворяется в воде и спиртах (СН₃ОН, С₂Н₅ОН и т. д.).

Растворение едкого натра в воде сопровождается выделением большого количества тепла (около 10 ккал/моль) вследствие гидратации положительных ионов натрия. Известен целый ряд кристаллогидратов гидроксида натрия, как, например, NaOH·H₂O, NaOH·3H₂O, NaOH·7H₂O и т. п. Полностью вода из этих соединений удаляется только при плавлении.

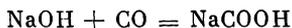
Едкий натр — сильное основание, полностью диссоциирующее в растворе или расплаве. При взаимодействии едкого натра с кислотами образуются соли. Под действием двуокиси углерода воздуха на едкий натр образуется карбонат:



Хлор, бром и иод реагируют с раствором едкого натра; в зависимости от концентрации и температуры раствора образуется целый ряд соединений. Цинк, олово, бериллий, алюминий и другие металлы растворяются в водных растворах или в расплавах едкого натра с образованием гидроксо- или безводных соединений:



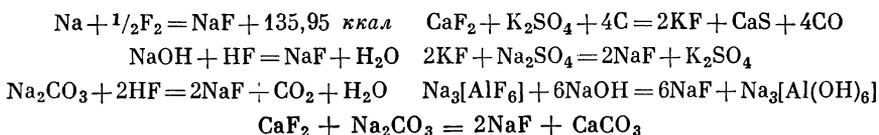
Окись углерода с растворами едкого натра образует формиат натрия:



Едкий натр применяется при получении целлюлозы из древесины, для мерсеризации хлопка, изготовления мыла, бумаги и искусствен-

ного шелка, очистки растительных масел и продуктов возгонки нефти, приготовления красителей и некоторых фармацевтических препаратов, для осушения газов (таких, как водород и кислород), получения электролитическим путем водорода и кислорода и как лабораторный химический реактив.

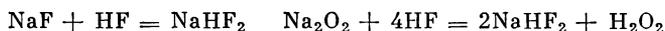
Фторид натрия, NaF, получают непосредственным взаимодействием натрия и фтора, путем концентрации раствора едкого натра или карбоната натрия в плавиковой кислоте, при пропускании газообразного фтористого водорода через раствор едкого натра или карбоната натрия, сплавлением природного фторида кальция CaF₂ с карбонатом или сульфатами щелочных металлов в присутствии углерода и путем сплавления криолита Na₃[AlF₆] с едким натром:



Фторид натрия в виде кубических или тетраэдрических прозрачных бесцветных кристаллов (с решеткой типа NaCl) представляет собой диамагнитное вещество с плотностью 2,8 г/см³, т. пл. 993°, т. кип. 1705°, плохо растворимое в воде и в спирте. При действии серной кислоты на фторид натрия образуется газообразный фтористый водород. Сплавления фторид натрия с борным ангидридом В₂О₃, можно получить трехфтористый бор ВF₃.

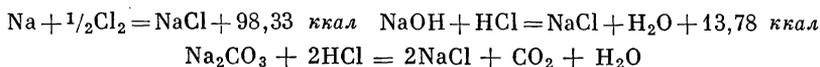
Фторид натрия используют как пропитку для древесины (он обладает антисептическими свойствами), для получения искусственного криолита, в качестве флюса для защиты от окисления сплавов во время их переработки, а также в процессах брожения.

Известен кислый фторид натрия NaHF₂. Это — бесцветные кристаллы с плотностью 2,8 г/см³. Фторид натрия может быть получен по реакциям



Хлорид натрия (каменная соль, поваренная соль, галит), NaCl, — самое распространенное соединение натрия в природе. Встречается в виде осадочных пород или в растворенном состоянии — в озерах, морях и подземных источниках.

Хлорид натрия можно получить непосредственным взаимодействием натрия с хлором и путем нейтрализации гидроокиси или карбоната натрия соляной кислотой:

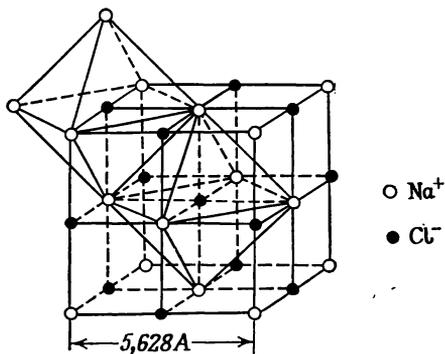


Из водного раствора хлорид натрия можно выделить либо путем упаривания, либо путем пропускания газообразного HCl через

насыщенный раствор соли: при увеличении концентрации ионов Cl^- уменьшается растворимость хлорида натрия и последний начинает выпадать в виде чистых кристаллов. Для удаления включений воды и газообразного HCl хлорид натрия плавят в платиновом тигле.

Среди примесей в природном хлориде натрия встречаются соли магния, кальция, калия и соответственно ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ (редко Li^+), SO_4^{2-} , иногда CO_3^{2-} и редко I^- . Очищают природный хлорид натрия перекристаллизацией.

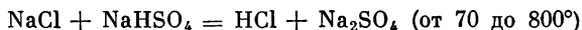
Хлорид натрия — соединение с ионной решеткой в виде гранецентрированных кубических кристаллов. Вокруг каждого иона Cl^- расположены на минимальных равных расстояниях шесть ионов натрия; каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора (рис. 15). Кристаллы этого соединения бесцветны, совершенно прозрачны для излучения в видимой и инфракрасной областях.



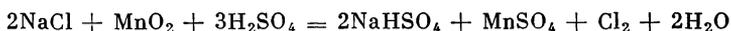
Р и с. 15. Решетка хлорида натрия.

Кристаллический NaCl имеет плотность $2,17 \text{ г/см}^3$, т. пл. 801° , т. кип. 1454° , в чистом состоянии негигроскопичен, хорошо растворяется в воде (в 100 г воды при 20° растворяется $35,85 \text{ г}$ NaCl) с выделением тепла ($1,3 \text{ ккал/моль}$). Гигроскопичность природного хлорида натрия обусловлена примесями солей магния и кальция.

При действии серной кислоты на хлорид натрия образуется газообразный HCl и сульфат натрия:



При реакции серной кислоты с хлоридом натрия в присутствии двуокиси марганца (по методу Бертоле) образуется кислый сульфат натрия, сульфат марганца и газообразный хлор:

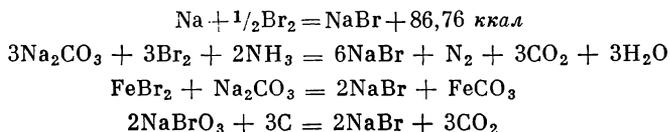


Хлорид натрия используется для получения хлора, водорода, натрия, соляной кислоты, гидроокиси, карбоната, сульфата и силиката натрия, в мыловаренной, красильной, дубильной промышленности, металлургических процессах в качестве флюса для защиты сплавов от окисления во время разлива. В медицине используется $0,08\%$ -ный раствор NaCl , называемый физиологическим раствором, так как он является изотоническим с кровяной сывороткой. Из больших бесцветных прозрачных кристаллов NaCl готовят призмы, кото-

рые пропускают инфракрасные и ультрафиолетовые лучи. Они используются в спектро스코пах и спектрографах.

Хлорид натрия используется в пищевом рационе, а также для хранения продуктов. Организмы человека и животных требуют NaCl, чтобы поддерживать постоянное соотношение концентраций ионов натрия, калия и кальция.

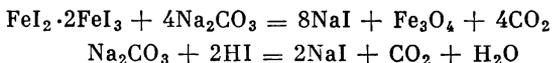
Бромид натрия, NaBr, образуется при сжигании металлического натрия в парах брома, действием брома на аммиачный раствор карбоната натрия, обработкой бромистого железа карбонатом натрия, а также путем восстановления бромата натрия при нагревании:



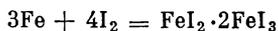
NaBr представляет собой бесцветные прозрачные кубические кристаллы, имеющие решетку типа NaCl с межионным расстоянием 2,99 А. Плотность кристаллов 3,205 г/см³, т. пл. 755°, т. кип. 1392°. Они хорошо растворяются в воде и трудно растворимы в спирте. Известен ряд кристаллогидратов, как, например, NaBr·2H₂O и NaBr·5H₂O.

Бромистый натрий используется в медицине как успокаивающее средство.

Иодид натрия, NaI, получают обработкой Fe₃I₈ (или FeI₂·2FeI₃) теплым раствором карбоната натрия или действуя иодистоводородной кислотой на раствор карбоната натрия:



Соединение FeI₂·2FeI₃ получают при действии иода на порошок железа по реакции



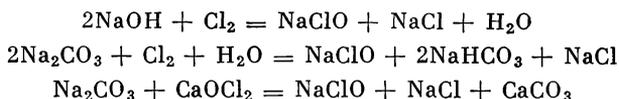
Водный раствор иодида выпаривают досуха, полученную соль перекристаллизовывают при нагревании из воды без доступа воздуха.

Иодид натрия выделяется в виде прозрачных бесцветных кубических кристаллов, которые имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием 3,24 А (плотность 3,667 г/см³, т. пл. 651°, т. кип. 1304°) и растворимы в воде и спирте.

Известны кристаллогидраты NaI·2H₂O, NaI·5H₂O и полииодиды NaI₃ и NaI₅.

Гипохлорит натрия, NaClO, образуется наряду с другими солями натрия при пропускании газообразного хлора через холодный разбавленный раствор гидроксида или карбоната натрия, а также

при действии хлорной извести на карбонат натрия:



Нагретый гипохлорит натрия разлагается по реакции диспропорционирования:



Смесь растворов гипохлорита и хлорида натрия называется жавелевой водой.

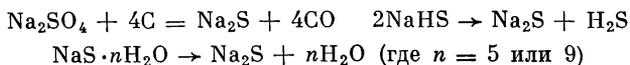
Гипохлорит натрия — сильный окислитель. Его используют для обесцвечивания или окисления некоторых ионов типа Cl^- , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и т. п.

Хлорат натрия, NaClO_3 , получают взаимодействием хлора с теплыми растворами гидроксида или карбоната натрия или электролизом водного раствора NaCl , нагретого до $70\text{--}80^\circ$ (анодное пространство не отделено от катодного):



Хлорат натрия известен в виде кубических или тригональных бесцветных кристаллов, которые имеют плотность $2,49 \text{ г/см}^3$, плавятся при 261° , растворимы в воде, спирте, жидком аммиаке и т. д. При сильном нагревании хлората натрия образуется хлористый натрий и выделяется кислород. Благодаря этому свойству хлорат натрия используется в качестве окислителя в растворах.

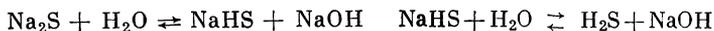
Сульфид натрия, Na_2S , получают путем восстановления сульфата натрия углем при 900° , нагревания кислого сульфида натрия NaHS в вакууме при 500° , при дегидратации кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 650° в токе чистого азота или путем дегидратации $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при $200\text{--}300^\circ$ в токе сухого водорода:



Для восстановления сульфата натрия вместо угля можно использовать окись углерода или водород:

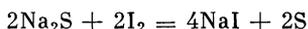
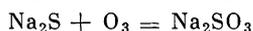
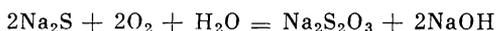


Сульфид натрия представляет собой белое аморфное или кристаллическое бесцветное вещество с плотностью $1,86 \text{ г/см}^3$, которое плавится при 920° и гидролизуется водой:



Кроме безводного сульфида натрия Na_2S , известны кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Под действием окислителей, как,

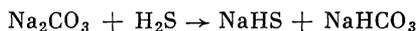
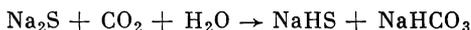
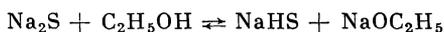
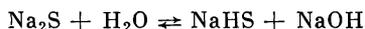
например, кислород воздуха, озон и иод, сульфид натрия окисляется:



Сульфид натрия используется как химический реактив и в дубильной промышленности как депилятор.

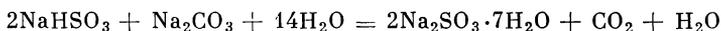
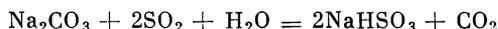
При сплавлении сульфида натрия с серой или при обработке концентрированного водного раствора сульфида натрия серой образуются полисульфиды, окрашенные в цвета от желтого до желто-оранжевого. Их состав: Na_2S_2 , Na_2S_4 , Na_2S_5 , Na_2S_x . Состав кристаллогидратов: $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кислый сульфид натрия (бисульфид натрия) получается по реакциям

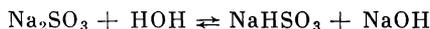


Кислый сульфид натрия представляет собой кубические кристаллы (ромбоэдрические) с плотностью $1,79 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 350° и растворяются в воде и спирте. Известны кристаллогидраты $\text{NaHS} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Сульфит натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выделяется при температуре ниже 40° из водных растворов в результате реакций

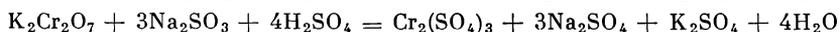


Бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $1,56 \text{ г/см}^3$ на воздухе медленно изменяются, теряя кристаллизационную воду и окисляясь до сульфата, а при 150° в токе водорода полностью дегидратируются. Они диамагнитны и растворимы в воде. Водный раствор сульфита натрия имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза:



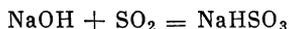
Безводная соль Na_2SO_3 в виде белого порошка или гексагональных призм с плотностью $2,63 \text{ г/см}^3$ растворима в воде и трудно растворима в спирте.

Сульфит натрия является восстановителем по отношению к некоторым веществам — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AuCl_3 и т. д.

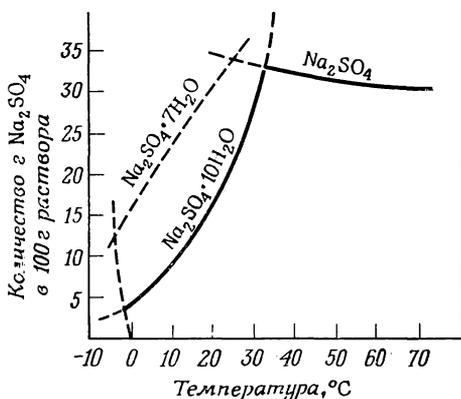


Это соединение служит для получения кислого сульфита натрия и двуокиси серы.

Кислый сульфит натрия (или *бисульфит натрия*), NaHSO_3 , выделяется при упаривании насыщенного раствора двуокиси серы в гидроксиде натрия (отношение $\text{NaOH}:\text{SO}_2$ 1:1) в присутствии двуокиси серы или водорода:



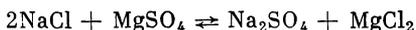
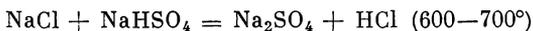
NaHSO_3 представляет собой твердое белое вещество с плотностью $1,48 \text{ г/см}^3$, с запахом двуокиси серы, растворимое в воде и трудно растворимое в спирте. Кислый сульфит натрия используется для получения газообразной двуокиси серы, в текстильной промышленности и как восстановитель некоторых веществ — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. п.



Р и с. 16. Диаграмма растворимости сульфата натрия в воде.

$1,48 \text{ г/см}^3$, при концентрировании насыщенного газообразным SO_2 . Известны кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

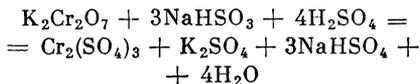
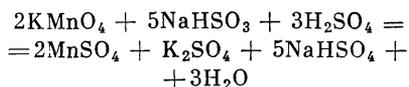
Сульфат натрия встречается в природе в виде тенардита Na_2SO_4 , мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, астраханита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, глауберита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ и т. д. Образуется как вторичный продукт при получении соляной кислоты из хлористого натрия и кислого сульфата натрия или по реакции двойного обмена между NaCl и MgSO_4 :



Из охлажденного до $+5^\circ$ насыщенного водного раствора сульфата натрия (максимум растворимости $49,7 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$ в 100 г воды) выделяются устойчивые кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и метастабильные кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 16 приведена диаграмма растворимости сульфата натрия в воде.

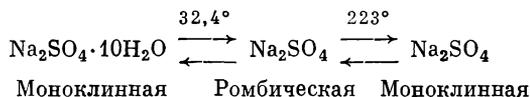
для получения газообразной двуокиси серы, в текстильной промышленности и как восстановитель некоторых веществ — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. п.



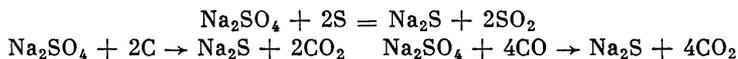
Пиросульфит натрия (*метабисульфит натрия*), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, выделяется при $30-100^\circ$ в виде бесцветных призм с плотностью

Безводная соль Na_2SO_4 представляет собой ромбические или моноклинные гигроскопичные кристаллы с плотностью $2,70 \text{ г/см}^3$; они плавятся при 884° , разлагаются при нагревании свыше 1200° , растворяются в воде и плохо растворяются в спиртах.

Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) выделяется в виде больших бесцветных прозрачных моноклинных кристаллов. Они диамагнитны, имеют плотность $1,46 \text{ г/см}^3$ и при нагревании выше $32,4^\circ$ переходят в безводную соль. В зависимости от температуры сульфат натрия встречается в двух кристаллических модификациях, которые находятся в равновесии:

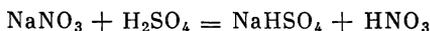
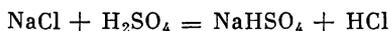


При нагревании сера, углерод, закись углерода и т. д. восстанавливают сульфат натрия до сульфида:



Сульфат натрия применяется в красильном деле (для обработки хлопчатобумажных тканей), в производстве соды, ультрамарина, стекла, а также для медицинских целей.

Кислый сульфат натрия (бисульфат натрия), $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают как побочный продукт в производстве соляной кислоты (из хлористого натрия и серной кислоты) или азотной кислоты (из пикрата натрия и серной кислоты), а также при смешивании эквивалентных количеств нейтрального сульфата натрия и серной кислоты:

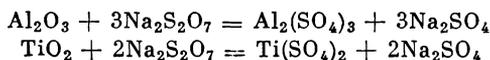


Кристаллогидрат $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных моноклинных призм (плотность $2,103 \text{ г/см}^3$) дегидратируется при $58,54^\circ$, плавится при 186° , растворяется в воде и плохо растворяется в спирте.

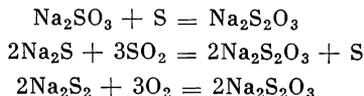
При нагревании кислого сульфата натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до $58,54^\circ$ кристаллизационная вода теряется. Нагретый выше температуры плавления кислый сульфат натрия превращается в пиросульфат:



Пиросульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, в виде бесцветных прозрачных кристаллов с плотностью $2,66 \text{ г/см}^3$ плавится при $400,9^\circ$, разлагается при 460° и растворяется в воде. Это соединение используется для разрушения металлических окислов, трудно растворимых в кислотах, сульфаты которых растворимы в воде, например:

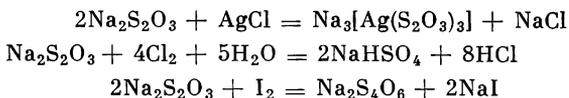


Тиосульфат натрия (гипосульфит натрия), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выделяется путем растворения порошкообразной серы в растворе сульфита натрия при нагревании, а также при обработке сульфиды натрия сернистым газом или при окислении полисульфида натрия:



Тиосульфат натрия выделяется в виде бесцветных прозрачных моноклинных выветривающихся кристаллов, которые имеют плотность $1,73 \text{ г/см}^3$, разлагаются при 48° , растворяются в воде и плохо растворяются в спирте.

Водные растворы тиосульфата натрия используются как закрепитель в фотографии, в текстильной промышленности и как лабораторный реактив.

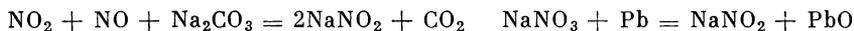


Существует целый ряд кристаллогидратов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 5, 6, 10, 12$, и т. п. При легком нагревании соединения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуется пересыщенный раствор, из которого под влиянием зародыша кристаллизации или при встряхивании выделяются кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Нитрид натрия, Na_3N , получают, пропуская газообразный аммиак через нагретый металлический натрий или подвергая действию электрических разрядов металлический натрий в атмосфере азота. Нитрид натрия представляет собой темно-серое твердое вещество, разлагающееся при нагревании и под действием воды:



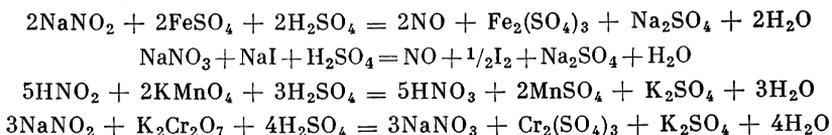
Нитрит натрия, NaNO_2 , получают, пропуская смесь окиси и двуокиси азота через раствор карбоната или гидроокиси натрия или нагревая нитрат натрия со свинцом:



Бесцветные (или слегка желтоватые) кубические кристаллы NaNO_2 имеют плотность $2,17 \text{ г/см}^3$, плавятся при 271° , гигроскопичны и хорошо растворяются в воде, спирте, эфире и т. д.

Нитрит натрия ведет себя как окислитель (по отношению к солям двухвалентного железа, иодиду калия или натрия, водороду в активном состоянии и пр.) и легко восстанавливается до NO , N_2O , N_2 , NH_3 . В других случаях он может быть восстановителем (по отношению к сильным окислителям — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.), тогда ион NO_2^- окисляется до NO_3^- .

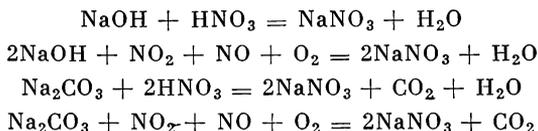
Нитрит натрия вступает в следующие окислительно-восстановительные реакции:



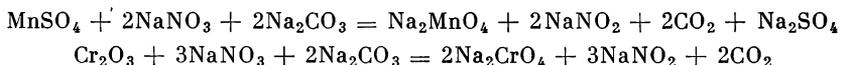
Нитрит натрия используется для получения диазокрасителей (он легко диазотирует органические амины) и нитро- или нитрозопроизводных типа $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (желтый), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ (желтый), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ (красно-розовый), $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ (желтый) и т. п.

Нитрат натрия (чилийская селитра), NaNO_3 , встречается в природе вместе с иодатом, сульфатом и хлоридом натрия.

Водный раствор нитрата натрия получают нейтрализацией гидроокиси или карбоната натрия азотной кислотой, а также при пропускании смеси окислов азота (которые образуются в производстве азотной кислоты) и воздуха через раствор гидроокиси или карбоната натрия:

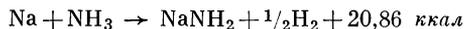


При выпаривании водного раствора нитрата натрия выделяются бесцветные ромбоэдрические или тригональные кристаллы, которые имеют решетку кальцита CaCO_3 , плотность $2,26 \text{ г/см}^3$, плавятся при $306,8^\circ$ и очень легко растворяются в воде. В отличие от KNO_3 , RbNO_3 нитрат натрия гигроскопичен. Он используется как окислитель в расплавах, один или в смеси с карбонатом натрия, так как при $\sim 380^\circ$ нитрат натрия выделяет кислород и превращается в нитрит натрия:

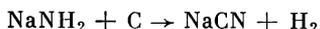


Нитрат натрия используется в качестве компонента зажигательной смеси при алюмотермии, для получения азотной кислоты, как удобрение и в пищевой промышленности.

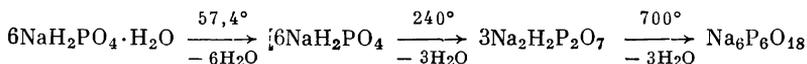
Амид натрия, NaNH_2 , образуется при пропускании газообразного аммиака над нагретым до 350° металлическим натрием:



Амид натрия — зелено-желтое твердое вещество, которое плавится при 210° , кипит при 400° , растворяется в жидком NH_3 и разлагается под действием воды или спирта. Восстанавливая амид натрия древесным углем при 800° , можно получить:



Однозамещенный ортофосфат, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в виде бесцветных ромбических кристаллов с плотностью $2,04 \text{ г/см}^3$, растворимый в воде и трудно растворимый в спирте, при нагревании претерпевает следующие изменения:



Ортофосфаты используются для приготовления буферных растворов (растворов с постоянной кислотностью).

Нейтральный пирофосфат натрия, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, получают, нагревая двухзамещенный ортофосфат выше 232° . Упаривая водные растворы пирофосфата натрия, можно выделить бесцветные моноклинные кристаллы $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (плотность $1,81 \text{ г/см}^3$, растворим в воде, трудно растворим в спирте и аммиаке, плавится при 880°). Нагревая пирофосфат натрия с пятихлористым фосфором до 220° , получают метафосфат натрия:



Метафосфаты натрия. Общая формула $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ или $(\text{NaPO}_3)_n$.

Триметафосфат натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и тетраметафосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ — аморфные бесцветные гранулы с плотностью $2,50 \text{ г/см}^3$, т. пл. $\sim 620^\circ$, очень хорошо растворимые в воде.

При охлаждении нагретых до 700° тримета- и тетраметафосфатов натрия образуется стеклообразная бесцветная прозрачная масса гексаметафосфата натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, который плавится при 460° , в расплаве растворяет окислы металлов и растворяется в воде.

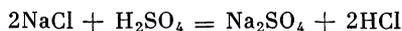
Водные растворы гексаметафосфата натрия с водными растворами некоторых тяжелых металлов образуют трудно растворимые в воде и растворимые в избытке гексаметафосфата соединения. Кроме упомянутых метафосфатов, известны еще пентаметафосфат и октаметафосфат натрия.

Кристаллический карбонат натрия (сода), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, и *бесводный (кальцинированный) карбонат*, Na_2CO_3 . В природе карбонат натрия встречается вместе с бикарбонатом в некоторых озерах Северной Америки и Восточной Африки. В древности карбонат натрия получали, упаривая воду из озер, расположенных вблизи города Мемфис; соль имела состав $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в разных местах ее называли по-разному: трона, нетер, нитрон, нитрум. Алхимики называли карбонат натрия «натрон». До XVIII столетия карбонат натрия извлекали из золы морского растения берилла, добываемого у побережья Испании.

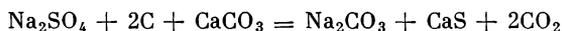
Рост потребления соды наряду с развитием других отраслей промышленности заставил французскую Академию наук учредить премию в 12 000 ливров за лучший метод получения карбоната натрия.

В 1791 г. француз Леблан разработал способ получения карбоната натрия, который практически был использован только в 1814 г.

в Англии. Для получения карбоната натрия по методу Леблана (в настоящее время этот метод почти не применяется) используется хлорид натрия, серная кислота, уголь и карбонат кальция. Обработывая хлорид натрия серной кислотой при нагревании, получают сульфат натрия и соляную кислоту:



Нагревая до 950—1000° смесь сульфата натрия с углем и карбонатом кальция (во вращающихся печах), получают карбонат натрия, сульфид кальция и двуокись углерода:

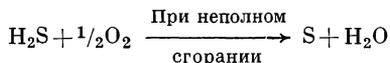
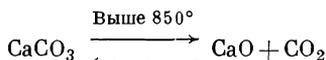


или



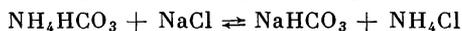
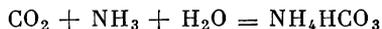
Образующийся карбонат натрия отделяют от сульфида кальция (благодаря различной растворимости этих соединений в воде).

По методу Леблана получается ряд ценных побочных продуктов (HCl, CO₂ и CaS), среди них двуокись углерода и сульфид кальция, которые вновь вводятся в производственный цикл:

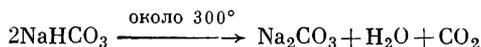
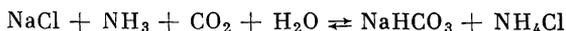


По методу Леблана получается сода низкого качества, она содержит 95—92% Na₂CO₃, 1—2% NaOH, 3—8% Na₂SO₄ и 0,5—0,6% нерастворимых в воде примесей.

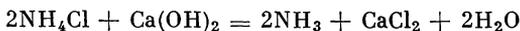
В 1861 г. бельгиец Сольве, разработывая метод утилизации аммиачных газов, образующихся при перегонке каменного угля, предложил новый способ получения карбоната натрия. В методе Сольве (аммиачный процесс) используется раствор хлористого натрия (уд. вес 1,205 г/см³), газообразный аммиак и двуокись углерода. При пропускании газообразного аммиака в водный раствор двуокиси углерода получается кислый карбонат (бикарбонат) аммония, который с хлористым натрием образует кислый карбонат натрия, превращающийся в результате кальцинирования при 200—400° в карбонат натрия:



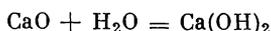
или



Нагревая раствор NH_4Cl с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получают газообразный аммиак, хлористый кальций и воду:



Необходимая для этой реакции гидроксид кальция образуется из окиси кальция и воды:

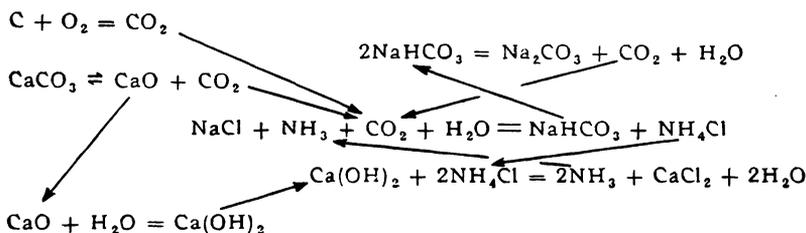


В аммиачном методе производства соды побочными продуктами являются аммиак и двуокись углерода, повторно используемые в производстве.

Необходимая для получения карбоната натрия по методу Сольве двуокись углерода образуется при обжиге известняка CaCO_3 с коксом в вертикальных печах:

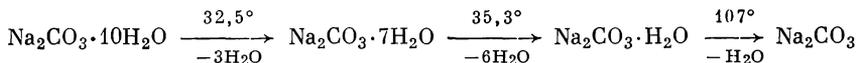


Процесс Сольве протекает согласно схеме:



В Румынии кальцинированную соду выпускают содовые заводы в Окна-Муреше и Говоре.

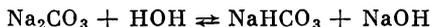
Концентрируя водные растворы карбоната натрия при различных температурах (ниже 107°), получают кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при температуре выше 107° — кальцинированную соду:



Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных прозрачных моноклинных призм с плотностью $1,44 \text{ г/см}^3$ плавится при $32,5^\circ$, растворяется в воде, плохо растворяется в спирте и легко теряет кристаллизационную воду, превращаясь при $35,3^\circ$ в порошок состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Кальцинированная сода представляет собой белый гигроскопичный порошок с плотностью $2,51 \text{ г/см}^3$, плавящийся при 851° , растворимый в воде и трудно растворимый в спирте. Водный раствор кар-

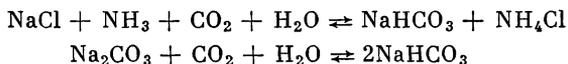
боната натрия из-за гидролиза имеет щелочную реакцию:



Карбонат натрия широко используется в керамической, цементной, стекольной промышленности, для производства эмалей, мыл, зеркал, искусственных тканей, красителей и т. д.

В химических лабораториях карбонат натрия используется как флюс и в приготовлении некоторых карбонатов и солей натрия (нитратов, хроматов, бихроматов, тиосульфатов, силикатов, бикарбонатов и т. п.).

Кислый карбонат (бикарбонат) натрия, NaHCO_3 , — промежуточный продукт при получении карбоната натрия по методу Сольве. Его также можно получить, пропуская газообразный CO_2 через холодный насыщенный раствор карбоната натрия:

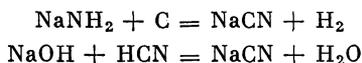


Белые моноклинные кристаллы NaHCO_3 имеют плотность 2,16 г/см³, устойчивы на воздухе, растворимы в воде и разлагаются при 270° по уравнению



Водный раствор бикарбоната натрия имеет нейтральную реакцию. Он используется в медицине (назначается при повышенной кислотности желудка) и в пищевой промышленности.

Цианид натрия, NaCN , получают, нагревая амид натрия с углем или же нейтрализуя холодный раствор NaOH в абсолютном спирте газообразным цианистым водородом:



Кристаллы NaCN фильтруют при пониженном давлении, высушивают в вакууме над фосфорным ангидридом и плавят в токе водорода или гелия.

Цианид натрия представляет собой бесцветные кубические кристаллы или белую массу, которая образуется при затвердевании расплава. NaCN плавится при 563,7°, кипит при 1496°, гигроскопичен, растворим в воде и очень токсичен. Цианид натрия хранят в плотно закупоренных сосудах, так как на воздухе он реагирует с парами воды и двуокисью углерода:



Водные растворы цианида натрия используются для получения простых и комплексных цианидов. Образование комплексных цианидов лежит в основе процесса извлечения золота, серебра и меди из руд.

Метасиликат натрия, Na_2SiO_3 (или *растворимое стекло*), получают при нагревании до 1100° в платиновом тигле смеси эквивалентных количеств Na_2CO_3 и SiO_2 :

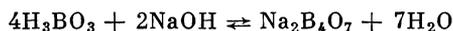


Метасиликат — бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,4 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 1088° , хорошо растворимые в воде. Водный раствор метасиликата натрия, называемый жидким, или растворимым стеклом, из-за гидролиза имеет щелочную реакцию:

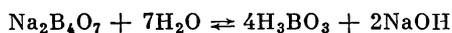


Метасиликат натрия используется для получения некоторых силикатов и стекольных замазок, а также в фарфоровой промышленности. Водный раствор метасиликата натрия используют как пропитку для древесины и тканей (для придания им огнеупорных свойств).

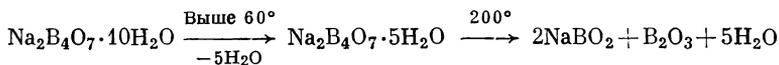
Тетраборат натрия (бура), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, встречается в природе в виде минерала. Он может быть приготовлен и в лаборатории выпариванием раствора, образующегося при нейтрализации ортоборной кислоты гидроокисью или карбонатом натрия, при температуре ниже 60° :



Выделяющаяся при этом бура (бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $1,73 \text{ г/см}^3$) растворима в воде и спирте. Водный раствор тетрабората натрия из-за гидролиза имеет сильную щелочную реакцию:



При нагревании $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ разлагается с образованием метабората и борного ангидрида:



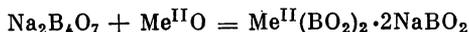
Кристаллический

Кристаллический

Стеклообразный

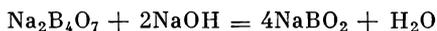
Кубические или гексагональные кристаллы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ гигроскопичны, имеют плотность $1,81 \text{ г/см}^3$, растворяются в воде.

Сплавляя буру с окислами некоторых металлов, получают характерно окрашенные двойные соли. Окислы двухвалентных металлов реагируют с расплавленной бурой по уравнению



Эта реакция лежит в основе образования перлов в качественном химическом анализе.

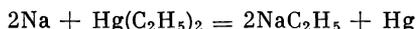
Обрабатывая буру избытком гидроокиси натрия, получают метаборт натрия:



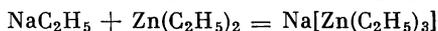
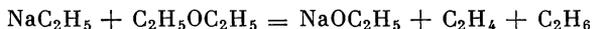
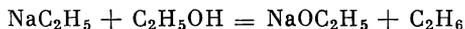
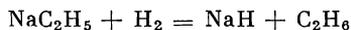
Бура используется для получения легкоплавких глазурей на фаянсе, фарфоре, чугуна, для приготовления устойчивого к резким изменениям температуры стекла и при пайке металлов как растворитель металлических окислов.

Алкильные и арильные производные

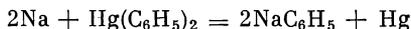
Этилнатрий, NaC_2H_5 , получают при обработке металлического натрия бромистым метилом в бензоле или диэтилртутью в петролейном эфире:



Этилнатрий — бесцветный порошок, самовоспламеняющийся на воздухе и плохо растворимый в органических растворителях. Он разлагается при нагревании без плавления и реагирует с водородом и с водородсодержащими соединениями (например, с бензолом, спиртом, эфиром и т. п.), а также с диэтилцинком:

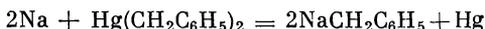


Фенилнатрий, NaC_6H_5 , получают, добавляя металлический натрий к дифенилртути:

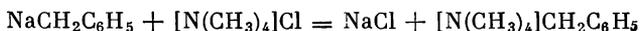


Это твердое белое тугоплавкое вещество, самовоспламеняющееся на воздухе мгновенно.

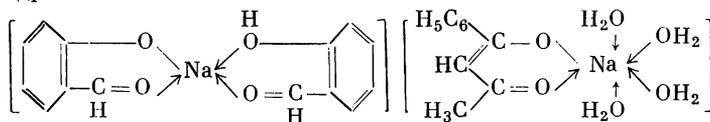
Бензилнатрий, $\text{NaCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, получают по уравнениям:



$\text{NaCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ — гранатово-красные кристаллы, которые трудно растворимы в бензоле, растворимы в эфире и реагируют с тетраметиламмонийхлоридом по уравнению



Кроме приведенных соединений натрия, известны и другие химические соединения, например, гипобромит NaBrO , бромат NaBrO_3 , иодат NaIO_3 или $\text{NaIO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, периодаты $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ и $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, гидросульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, персульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, дитионат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тетратионат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, селенид Na_2Se или NaHSe , селениты $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 8$), селенат Na_2SeO_4 , теллурид Na_2Te , теллуриды $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, теллурат Na_2TeO_4 или $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, фосфиты, арсениты, антимонаты, цианамиды, тиоцианат NaSCN , селеноцианид NaSeCN , ортосиликат Na_4SiO_4 , трисиликат $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, гексафторосиликат $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, метаванадат NaVO_3 , хромат Na_2CrO_4 , бихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, вольфрамат $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, паравольфрамат $\text{Na}_6[\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и небольшое число хелатных соединений с тетраэдрической структурой (например, производное натрия с салицилальдегидом) и др.



КАЛИЙ К

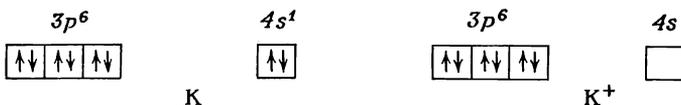
$Z = 19$; ат. вес. = 39,102

Валентность I, заряд +

Массовые числа природных изотопов 39, 40, 41

Электронная структура атома калия $K \cdot L \cdot 3s^2 \cdot 3p^6 \cdot 4s^1$.

Электронная структура атома и иона калия K^+ (для $3p$ - и $4s$ -орбиталей) следующая:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Металлический калий впервые получил Хамффри в 1807 г. Затем Дэви выделил калий электролизом расплава едкого кали. В качестве электролизера он использовал платиновую капсулу, которая служила катодом, анодом была платиновая проволока. Название «калий» происходит от слова «ал-кальюн», которое было введено арабами для обозначения вещества, образующегося при горении растений.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе в свободном состоянии калий не встречается из-за высокой химической активности, зато широко распространены его различные соединения (простые или двойные соли — силикаты, хлориды, нитраты, сульфаты и др.). Содержание калия в земной коре достигает 2,40 вес. %. Соединения калия менее распространены в природе, чем соединения натрия. Они встречаются в виде залежей мине-

ралов, в воде (особенно в морской), в некоторых растениях (лен, конопля, подсолнух, сахарная свекла, табак, виноград и др.) и в тканях животных. Концентрация ионов K^+ в водах океана в 40 раз меньше, чем ионов натрия Na^+ , так как соли калия адсорбируются на почвенных коллоидах, откуда они поступают в растения. Спектральным анализом было установлено наличие калия на Солнце.

Наиболее важными минералами калия являются следующие.

Сильвин (хлорид калия), KCl , содержит 52,5% K , 47,5% Cl и примеси азота, водорода, гелия, метана, угольной кислоты, хлорида натрия, хлорида рубидия, окиси трехвалентного железа и других соединений. Хлорид калия встречается в виде прозрачных бесцветных кубических кристаллов, плотность которых 1,97—1,99 г/см³ и твердость 1,5—2 по шкале Мооса. Некоторые разновидности KCl окрашены загрязнениями в розово-красный цвет.

В морской воде хлористого калия меньше, чем хлористого натрия, так как большую часть KCl потребляют морские животные и растительные организмы.

Залежи сильвина имеются в СССР, ФРГ, Франции, Польше, Испании и Румынии.

Карналлит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, или $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, содержит 14,1% K , 38,3% Cl , 8,7% Mg , 38,9% H_2O и в качестве примесей изоморфные смеси солей Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , а также $NaCl$, KCl , $CaSO_4$, Fe_2O_3 , глинистые вещества, капли воды, включения азота, водорода, метана и т. д. Это соединение встречается в виде бесцветных ромбических кристаллов (иногда они окрашены в розовый, красный, коричневый или желтый цвет). Плотность карналлита 1,60 г/см³, твердость по Моосу 2—3. Залежи карналлита есть в СССР, ФРГ, Франции и других странах. Карналлит содержит очень немного бромкарналлита.

Калиевая селитра (или *индийская селитра*), KNO_3 , залегает в Индии в тех же районах, что и натриевая селитра. Это белая рыхлая выветренная масса или ромбические кристаллы.

Каинит, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, — моноклинные кристаллы желтого и серого, иногда красного цвета (если содержат примеси).

Шенит, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, встречается в виде бесцветных кристаллов.

Полигалит, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, — волокнистая масса, образованная из белых триклинных кристаллов (сероватых, желтых или красных в случае содержания примесей), с плотностью 2,72—2,78 г/см³ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса. Залежи полигалита находятся в Австрии, Мексике, США и других странах.

Алюмокалиевые квасцы, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, — бесцветные кубические кристаллы с плотностью 1,76 г/см³ и твердостью 2 по шкале Мооса.

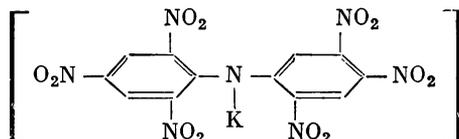
Алунит, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ или $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$, известен в виде белых тригональных кристаллов (серых, желтых или красно-

ватых, если есть примеси). Плотность алунита 2,6—2,8 г/см³, твердость 3,5—4 по шкале Мооса. Этот минерал служит сырьем для получения алюминия.

Калиево-натриевые двойные силикаты (см. Минералы алюминия), такие, как *ортотлаз* (калиевый полевой шпат), *мусковит* (калиевая слюда) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, *биотит* (железо-магниева слюда) $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ и *лейцит* $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$, являются составными частями некоторых пород. При выветривании пород, содержащих двойные силикаты, калий под действием атмосферных условий переходит в растворимые соединения, которые уносятся наземными водами.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНА КАЛИЯ K^+ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

При упаривании морской воды на солнце после удаления иона магния ион калия K^+ извлекается с помощью дипикриламмина кальция. При этом образуется красно-оранжевый осадок дипикриламмина калия



При обработке этого соединения соляной кислотой образуется хлорид калия и дипикриламин, который превращают в кальциевую соль и вновь используют для извлечения калия.

Для отделения иона калия K^+ в небольшом масштабе применяют катионы с селективной обменной способностью.

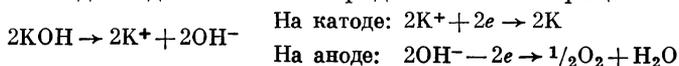
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛИЯ

Металлический калий получают либо электролизом расплава гидроокиси или хлорида калия, либо восстановлением гидроокиси, карбоната или хлорида калия при нагревании с различными восстановителями в атмосфере водорода или в вакууме.

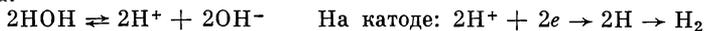
Для промышленного получения калия невысокой чистоты используют природный хлорид калия (сильвин), едкое кали (полученное по электролитическому методу на ртутном катоде) и карбонат калия (полученный по Леблану).

Электролиз расплавленного едкого кали

При электролизе расплавленного едкого кали на катоде осаждается металлический калий и выделяется небольшое количество водорода, а на аноде выделяется кислород. Вот схема процесса:



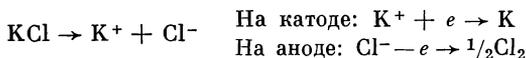
При электролитическом разложении образующейся на аноде и не испарившейся воды выделяется незначительное количество водорода:



Электролиз во избежание окисления проводится без доступа воздуха в аппаратуре, подобной той, которую применяют для получения металлического натрия из расплава едкого натра. По этому методу металлический калий получают в промышленных масштабах.

Электролиз расплава хлорида калия

При электролизе расплавленного хлорида калия на катоде осаждается металлический калий, а на аноде выделяется хлор:

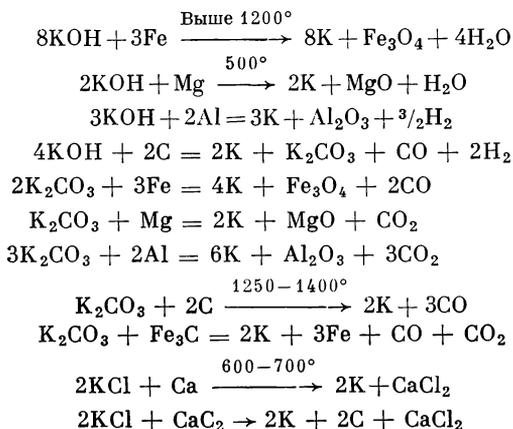


Электролиз расплава хлорида калия ведут в такой же аппаратуре, которую используют для получения металлического натрия из расплава NaCl . Чтобы понизить температуру плавления хлорида калия, к нему добавляют фторид натрия.

Этот электролитический процесс применяют в небольших масштабах, так как при высокой температуре значительная часть калия теряется вследствие испарения и очень быстро портится аппаратура.

Восстановление едкого кали, карбоната или хлорида калия

Металлический калий можно получить также восстановлением при нагревании (в атмосфере водорода или в вакууме) гидроокиси или карбоната калия с железом, магнием, алюминием, углем, карбидом железа и т. д., или же восстановлением хлорида калия металлическим кальцием или карбидом кальция:



Восстановление проводят в железных (стальных) ретортах. Образующиеся пары калия конденсируются в стеклянных или медных сосудах под слоем вазелинового или парафинового масла либо под слоем керосина. Для восстановления хлорида калия железо не применяют, так как двухлористое железо FeCl_2 летуче. Если в процессе выделяется двуокись углерода, то часто образуется соединение $(\text{СОК})_6$, которое в присутствии влаги может взрываться.

Описанные выше методы восстановления требуют больших затрат тепловой энергии и поэтому сейчас в промышленности не применяются.

ОЧИСТКА

Металлический калий можно легко очистить перегонкой в вакууме при 300° или возгонкой при 800° в атмосфере водорода. Очищенный металл конденсируют под слоем вазелинового или парафинового масла.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

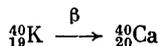
По многим физико-химическим свойствам металлический калий напоминает металлический натрий.

Калий — серебристо-белый блестящий металл с легким фиолетовым оттенком (на свежем срезе или при перегонке и хранении в вакууме или в атмосфере инертного газа), либо голубой, если рассматривать его в тонком слое. Это — парамагнитный металл (магнитная восприимчивость $+0,53 \cdot 10^{-6}$ эл.-магн. ед.), легкий (плотность $0,862 \text{ г/см}^3$ при 20°), мягкий (твердость 0,5 по шкале Мооса), пластичный, тягучий (обрабатывается на холоду давлением, прокаткой и т. п.), легкоплавкий (плавится при $63,5^\circ$, кипит при 776°). Он хорошо проводит электричество и имеет объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку. Плавление и испарение калия проводят в атмосфере водорода (инертного газа), так как на воздухе прежде чем расплавиться, калий воспламеняется. Под действием ультрафиолетовых лучей калий испускает электроны. При растворении калия в жидком аммиаке образуется голубой коллоидный раствор, который имеет самую высокую электропроводность среди электролитов.

Известны сплавы калия с натрием, литием, ртутью, свинцом, кальцием, магнием, алюминием, оловом и другими металлами.

Летучие соли калия окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет.

Изотоп калия с массовым числом 40 радиоактивен, он испускает β -частицы; период его полураспада $1,3 \cdot 10^9$ лет:



С химической точки зрения металлический калий чрезвычайно активен по отношению к воде, кислороду, галогенам, сере, селену,

теллуру, фосфору, мышьяку, сурьме и т. д. и инертен по отношению к азоту, кремнию и бору. Под действием воды, кислорода и двуокиси углерода воздуха калий покрывается пленкой окислов, гидроокиси и кислого карбоната. Тепло, выделяющееся при поверхностном окислении на воздухе, может вызвать самовоспламенение калия, который горит фиолетовым пламенем. В атмосфере кислорода, фтора и хлора металлический калий горит голубым пламенем.

При нагревании калия до 350° в атмосфере водорода образуется гидрид калия KH . При горении калия в кислороде образуется K_2O_4 и в небольшом количестве K_2O и K_2O_2 .

Металлический калий обладает восстановительными свойствами и благодаря большому сродству к кислороду, галогенам и сере он замещает многие металлы и неметаллы в их соединениях, например алюминий в хлориде алюминия, бор в трехфтористом боре или борном ангидриде, кремний в силикатах или двуокиси кремния. Пары калия действуют на стекло, восстанавливая силикаты до элементарного кремния.

Калий — активный металл (его нормальный потенциал $2,925 \text{ в}$, система K/K^+). Он энергично разлагает воду, начиная с -105° , с образованием едкого кали; при этом выделяется водород, который воспламеняется и горит фиолетовым пламенем. Со спиртами металлический калий образует алкоголяты; реакция сопровождается выделением водорода.

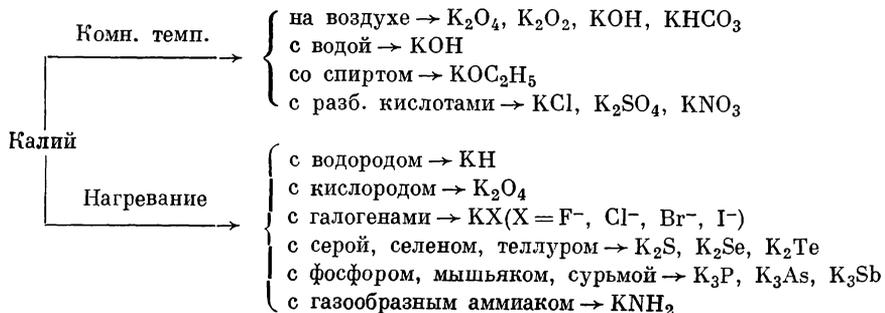
При действии газообразного аммиака на металлический калий образуется амид калия KNH_2 :



Его используют для получения цианида калия и в качестве агента конденсации в органической химии, так как он жадно поглощает воду.

Расплавленный калий воспламеняется в ацетилене со взрывом и образует карбид калия K_2C_2 .

Химическая активность калия иллюстрируется следующей схемой:



С физиологической точки зрения калий в больших количествах ядовит для высших животных. Смертельная доза для взрослого человека 80 г KCl.

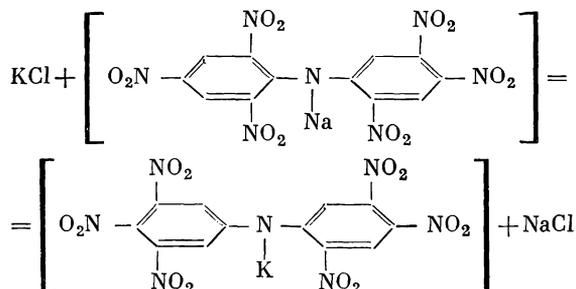
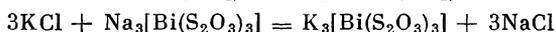
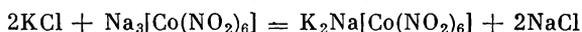
ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический калий применяется в меньшей степени, чем натрий. Его используют для изготовления фотоэлектрических элементов, для приготовления сплавов с натрием, ртутью, свинцом, кальцием и другими металлами, а также при измерении поглощения рентгеновских лучей с помощью калиевой пластинки.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно очень много устойчивых соединений калия, в которых он является всегда электроположительным бесцветным одновалентным ионом K^+ .

Почти все соединения калия бесцветны и легко растворимы в воде. Из трудно растворимых соединений калия упомянем белые соли $K_3[PW_{12}O_{40}]$, $K_2[SiF_6]$, $KClO_4$, желтые соли $K_2[PtCl_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$ и дипикрилами́нат калия $KN[C_6H_2(NO_2)_3]$ красного цвета. Эти вещества можно получить по реакциям:



Большинство солей калия выделяется из водных растворов без кристаллизационной воды (в отличие от солей натрия, которые содержат кристаллизационную воду).

Некоторые соли калия используют в качестве удобрений, так как они играют важную роль в питании растений. Калийные удобрения

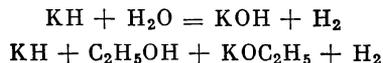
ния, вносимые в почву, компенсируют потери иона калия K^+ , который извлекается льном, коноплей, подсолнухом, табаком и другими растениями.

Неорганические соединения

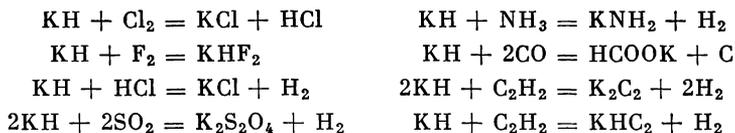
Гидрид калия, KH , получают нагреванием металлического калия при 360° в железной лодочке, помещенной в стеклянную трубку, через которую пропускают ток водорода:



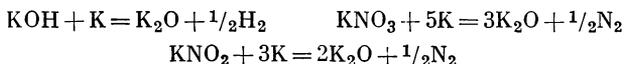
Солеобразное соединение KH (с электроотрицательным водородом) образует бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа $NaCl$ (межионное расстояние 2,85 А, плотность 1,47 г/см³), которые растворяются в расплавленном калии и при нагревании разлагаются под действием воды, спирта и т. д.:



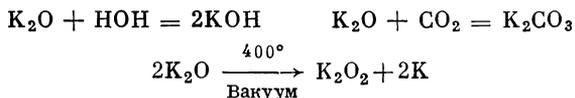
Гидрид калия самовоспламеняется в атмосфере фтора или хлора и реагирует с некоторыми газообразными соединениями, например с HCl , SO_2 , NH_3 , CO , C_2H_2 .



Окись калия, K_2O , образуется при взаимодействии металлического калия с гидроокисью, нитритом или нитратом калия при нагревании:



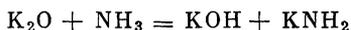
Соединение K_2O представляет собой белые, слегка желтоватые кубические кристаллы с плотностью 2,32 г/см³. Оно растворимо в воде, спирте и эфире, энергично поглощает воду и двуокись углерода и при нагревании до 400° в вакууме разлагается с образованием перекиси калия и металлического калия:



При действии водорода на окись калия, нагретую до 250° , образуются гидроокись и гидрид калия:



Жидкий аммиак образует с окисью калия смесь гидроокиси и амида:



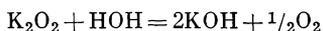
При нагревании окись калия реагирует также с фтором, хлором, иодом и серой.

Перекись калия, K_2O_2 , получается при пропускании тока кислорода через свежеприготовленный раствор калия в жидком аммиаке (температура -50°):

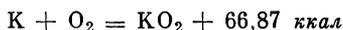


Эту реакцию необходимо проводить очень быстро, чтобы избежать образования амида калия, который дает с перекисью калия взрывчатую смесь.

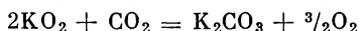
Желтые кубические кристаллы K_2O_2 (плотность $2,18 \text{ г/см}^3$) плавятся при 490° и реагирует с водой:



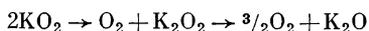
Надперекись калия, KO_2 (или K_2O_4), получают при окислении металлического калия расплавленным нитратом калия, при сжигании металлического калия в избытке воздуха или кислорода в алюминиевых или серебряных тиглях, при электролизе на холоду концентрированного раствора едкого кали и при действии озона на твердый едкий кали:



Надперекись калия — желтый, очень гигроскопичный порошок, который плавится при 440° и разлагается с выделением кислорода под действием воды, двуокиси углерода (влажного воздуха), разбавленных кислот и т. д.:



В вакууме надперекись калия разлагается по уравнению



Надперекись калия — очень сильный окислитель по отношению к водороду, углероду, закиси углерода, органическим веществам, окиси азота и т. п.:



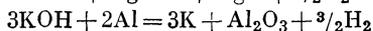
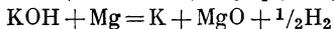
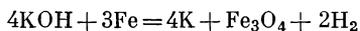
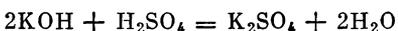
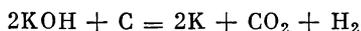
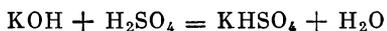
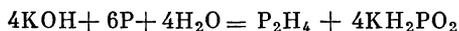
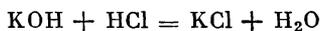
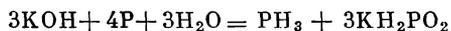
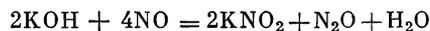
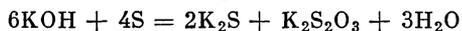
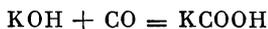
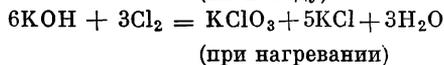
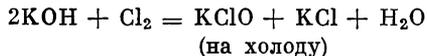
Гидроокись калия (едкое кали), KOH , получают подобно гидроокиси натрия, в частности электролизом водного раствора хлорида калия в электролитической ячейке с ртутным катодом. Калиевая амальгама

реагирует с водой в гальваническом элементе с платиновым катодом; при этом образуются КОН, Н₂ и Нg.

Водный раствор едкого кали, полученный любым из методов, упаривают в вакууме при сильном нагревании в серебряном сосуде. После полного упаривания расплавленное едкое кали отливают в виде блоков, брусков или таблеток, которые хранят без доступа воздуха.

Едкое кали — прозрачное плотное белое вещество (или ромбические кристаллы) с плотностью 2,044 г/см³. Это вещество гигроскопично. Оно плавится при 360°, кипит при 1324°, растворяется в воде, спирте, эфире и других растворителях. Растворение едкого кали в воде сопровождается выделением большого количества тепла, при этом образуются водные растворы с сильно щелочными свойствами. Известен ряд кристаллогидратов едкого кали, например, КОН·4Н₂О, КОН·2Н₂О, КОН·Н₂О, КОН·0,5Н₂О; кристаллизационная вода полностью удаляется из них только при плавлении соединения.

Едкое кали легко карбонизируется — связывает двуокись углерода; оно разъедает кожу и другие органические вещества (бумагу, ткани и пр.), реагирует с некоторыми неметаллами (в том числе с хлором, серой, фосфором, углеродом), с металлами (например, Fe, Mg, Al, Ni), а также с многими соединениями (закись углерода, моноокисью азота, разбавленными кислотами, солями):

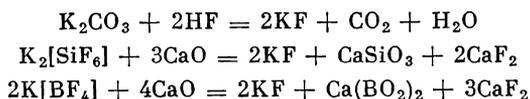


} при нагревании

Едкое кали применяют для получения различных солей калия, в производстве жидкого мыла и мерсеризованного хлопка. Его используют в лабораториях как химический реактив, а также для осушки газов и поглощения двуокиси углерода.

Фторид калия, KF, образуется непосредственно при взаимодействии калия и фтора, при нейтрализации фтористоводородной кислоты гидроокисью или карбонатом калия и при кальцинировании смеси K₂[SiF₆] или K[BF₄] с окисью щелочноземельного элемента:

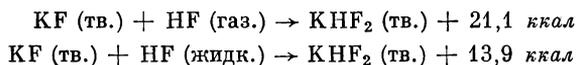




В бесцветных кубических кристаллах KF (решетка типа NaCl) межионное расстояние равно 2,67 А. На воздухе кристаллы расплываются; их плотность 2,481 г/см³, они диамагнитны; т. пл. 880°, т. кип. 1500°. Фторид калия растворяется в воде и фтористоводородной кислоте и плохо растворяется в спирте. При действии на фторид калия кислот (серной, азотной, цианистоводородной, щавелевой, уксусной, малеиновой, салициловой, бензойной) выделяется газообразный фтористый водород. При взаимодействии с фторидами некоторых элементов образуются комплексные фториды (K₂[SiF₆], K[BF₄], K₂[TiF₆], K₂[HfF₆], K₂[ZrF₆], K₂[GeF₆], K₂[VF₅] и т. д.).

Известны кристаллогидраты KF·2H₂O и KF·4H₂O.

Фторид калия с фтористоводородной кислотой в молярном соотношении 1:1 образует кислый фторид (бифторид) калия KHF₂ — бесцветные кубические кристаллы, растворимые в воде и трудно растворимые в спирте:



При действии фтористоводородной кислоты на кислый фторид калия образуются KF·2HF и KF·3HF.

Фторид калия используют в качестве флюса при переработке сплавов для защиты их от окисления.

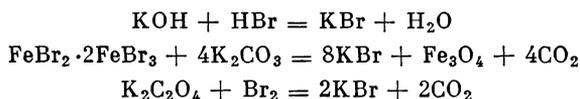
Хлорид калия, KCl, встречается в природе в виде сильвина KCl, сильвинита KCl·NaCl и карналлита KCl·MgCl₂·6H₂O. В чистом виде хлорид калия получают нейтрализацией гидроокиси калия соляной кислотой.

Бесцветные кубические кристаллы хлорида калия прозрачны, их плотность 1,984 г/см³; решетка кристаллов типа NaCl с межионным расстоянием 3,14 А. KCl плавится при 776°, возгоняется при 1500°; растворим в воде и плохо растворим в спирте. Известны комплексные хлориды; K₂[PtCl₆], K₂[PtCl₄], K₂[TiCl₆], K₂[SnCl₆], K[AuCl₄] и т. д. При взаимодействии с хлоридом иода(III) образуется KCl·ICl₃ (или K[ICl₄] — желтые ромбические кристаллы с плотностью 1,76 г/см³).

Хлорид калия применяют для получения соединений калия (KOH, K₂CO₃, K₂SO₄ и др.), в качестве флюса и как удобрение. Из больших бесцветных и прозрачных кристаллов KCl изготавливают призмы для ИК-спектрометров.

Бромид калия, KBr, выделяют концентрированием раствора, образующегося при нейтрализации бромистоводородной кислоты гидроокисью (или карбонатом) калия. Его получают также обработкой Fe₃Br₈ теплым раствором карбоната калия или нагреванием

до 500° в токе азота смеси брома и водного раствора оксалата калия:



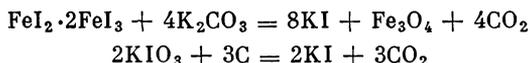
[$\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3$ (или Fe_3Br_8) при этом получают действием паров брома на порошок или опилки железа.]

Бромид калия выделяется в виде прозрачных бесцветных кубических кристаллов, которые имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием 3,29 Å; плотность 2,75 г/см³, т. пл. 741,8°, т. кип. 1380°. KBr гигроскопичен, растворим в воде и трудно растворим в эфире.

Бромид калия применяют для получения бромида серебра AgBr, широко используемого в фотографии, и других бромидов (например, фармацевтических препаратов для успокоения нервной системы).

В природе встречаются небольшие количества бромкарналлита $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бромсильвина $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$.

Иодид калия, KI, получают нейтрализацией иодистоводородной кислоты гидроокисью или карбонатом калия, при обработке Fe_3I_8 теплым раствором K_2CO_3 , а также кальцинированием смеси KIO_3 с углем либо нагреванием смеси KI с KIO_3 :



Бесцветные (или желтые) кубические кристаллы KI диамагнитны. Их решетка (типа NaCl) имеет межатомное расстояние 3,53 Å; плотность 3,13 г/см³, т. пл. 723°, т. кип. 1420°. KI растворим в воде и спирте и трудно растворим в эфире. Иодид калия используют в фармацевтической промышленности и как химический реактив для иодометрического анализа.

При взаимодействии молекул иода с электроотрицательным ионом иода I⁻ в растворах образуются устойчивые полииодиды. К одному иодид-иону может присоединиться максимум четыре молекулы иода. В этом случае образуется полииодид с комплексным ионом I₅⁻. Известны полииодиды калия KI₃·H₂O, KI₇, KI₉. При растворении иода в водном или спиртовом растворе иодида калия образуется красно-коричневый раствор полииодидов KI₃, KI₇, KI₉, из которого можно выделить расплывающиеся темно-голубые моноклинные кристаллы KI₃·H₂O. Их плотность 3,50 г/см³, они плавятся при 31° и разлагаются при 225°. Трииодид калия можно представить как KI₃ (или KI·I₂). Это соединение диссоциирует в водных растворах:

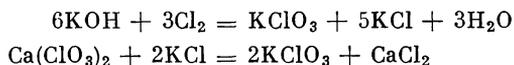


Известны смешанные полигалогениды калия — KICl₂, KIBr₂·H₂O.

Охлаждая растворы иодида калия в жидком аммиаке, можно выделить соединения KI·6NH₃, KI·4NH₃. При растворении иодида

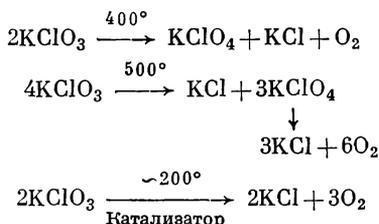
калия в жидком сернистом газе образуются $KI \cdot 14SO_2$, $KI \cdot 4SO_2$, $KI \cdot SO_2$, $2KI \cdot SO_2$.

Хлорат калия (бертолетова соль), $KClO_3$, можно получить, пропуская газообразный хлор через теплый раствор гидроокиси калия или обрабатывая хлорат кальция хлоридом калия. $KClO_3$ образуется также при электролизе водного раствора KCl , нагретого до $70-80^\circ$.

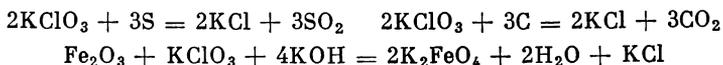


Хлорат калия представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,32 \text{ г/см}^3$; т. пл. 356° . При нагревании выше 400° (или при 200°) в присутствии таких катализаторов, как MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO , $KClO_3$ разлагается. Это соединение растворяется в воде, спирте и других растворителях.

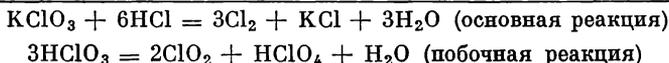
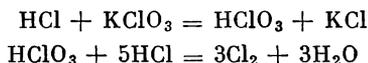
Разложение хлората калия при нагревании в присутствии катализаторов и без них протекает согласно уравнениям:



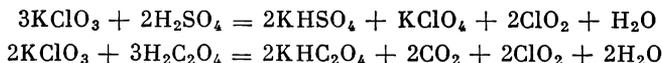
Расплавленный хлорат калия — сильный окислитель:



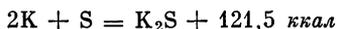
При действии соляной кислоты образуется газообразный хлор незначительное количество двуокиси хлора и хлорная кислота:



Обрабатывая хлорат калия конц. H_2SO_4 при $20-30^\circ$ или нагревая до 60° смесь хлората калия с увлажненной щавелевой кислотой, можно получить двуокись хлора, которая при 65° разлагается со взрывом:

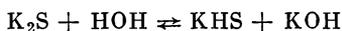


Сернистый калий (сульфид), K_2S , образуется при взаимодействии паров серы с металлическим калием, нагретым в вакууме до 200—300°:



При действии серы на раствор калия в жидком аммиаке получается полисульфид калия, загрязненный амидом калия. При плавлении смеси K_2SO_3 и серы получают так называемую «серную печень» — смесь K_2S и $K_2S_2O_3$; она применяется для лечения кожных заболеваний.

Сульфид калия представляет собой аморфное желто-коричневое расплывающееся вещество с плотностью 1,80 г/см³; т. пл. 471°. K_2S гидролизуется водой:



Известны кристаллогидраты сульфида калия $K_2S \cdot 5H_2O$, $K_2S \cdot 2H_2O$, $K_2S \cdot 12H_2O$.

Пентагидрат сульфида калия $K_2S \cdot 5H_2O$ можно выделить, упаривая раствор, полученный при барботировании сероводорода через водный концентрированный раствор гидроокиси калия. Упаривание проводят при пониженном давлении в присутствии конц. H_2SO_4 или безводного $CaCl_2$. Расплывающиеся бесцветные ромбические кристаллы этого соединения плавятся при 60°, а на воздухе в отсутствие влаги превращаются в $K_2S \cdot 2H_2O$.

Среди полисульфидов калия известны:

дисульфид калия, K_2S_2 , красновато-желтые кристаллы, растворимые в спирте, т. пл. 470°;

трисульфид калия, K_2S_3 , желто-коричневые кристаллы, растворимые в спирте, т. пл. 252°.

тетрасульфид калия, K_2S_4 , красно-коричневые кристаллы, растворимые в спирте, т. пл. 145°;

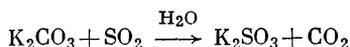
пентасульфид калия, K_2S_5 , оранжевые кристаллы, плохо растворимые в спирте, т. пл. 206°.

Известны также кристаллогидраты полисульфидов калия $K_2S_2 \cdot 3H_2O$, $K_2S_4 \cdot 2H_2O$, $K_2S_4 \cdot 3H_2O$ и $K_2S_5 \cdot H_2O$.

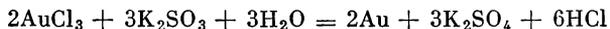
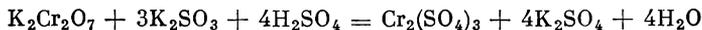
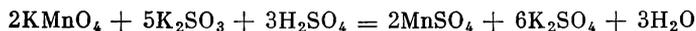
При действии сероводорода на алкоголяты калия или на калий, хранившийся в абсолютном эфире, выделяется белый кристаллический осадок KHS. Это устойчивое соединение плавится при 455°, разлагается при температуре выше 560° и гидролизуется водой:



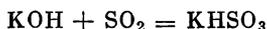
Сульфит калия, $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$, выделяется при температуре ниже 40° в процессе концентрирования водного раствора, полученного по реакции



Белые моноклинные кристаллы $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$ разлагаются при нагревании, растворяются в воде и восстанавливают $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $AuCl_3$ и другие соединения:

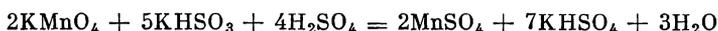


Кислый сульфит (бисульфит) калия, $KHSO_3$, получают при выпаривании в атмосфере сернистого газа или водорода раствора гидроксида калия, насыщенного сернистым газом:

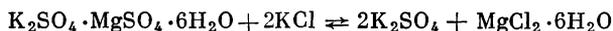


Бесцветные кристаллы $KHSO_3$ растворимы в воде и трудно растворимы в спирте. При нагревании до 200° $KHSO_3$ превращается в пиросульфит (метабисульфит) калия $K_2S_2O_5$.

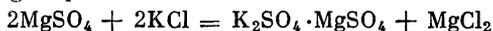
$KHSO_3$ применяют для получения сернистого газа и в качестве восстановителя $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $AuCl_3$ и других веществ, например:



Сульфат калия, K_2SO_4 , образуется при обработке шенита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ хлоридом калия:



$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ получают при действии KCl на концентрированные растворы $MgSO_4$:



Трудно растворимую двойную соль $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ используют для получения K_2SO_4 .

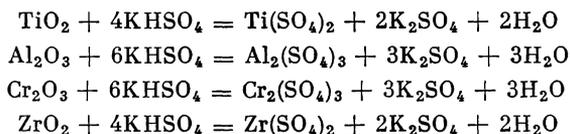
Ромбические или гексагональные бесцветные кристаллы сульфата калия с плотностью $2,66 \text{ г/см}^3$ плавятся при 1067° . K_2SO_4 растворим в воде и трудно растворим в спирте. При 588° орторомбическая форма кристаллической решетки превращается в гексагональную.

Сульфаты некоторых трехвалентных металлов (алюминия, железа, хрома) в водном растворе образуют с сульфатом калия квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, кристаллизующиеся в виде октаэдров.

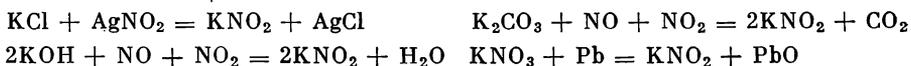
Сульфат калия применяют в производстве стекла, для приготовления квасцов, фосфатов, карбонатов или других солей калия, а также как удобрение.

Кислый сульфат (бисульфат) калия, $KHSO_4$, образуется при обработке сульфата, хлорида или нитрата калия серной кислотой. Из раствора $KHSO_4$ выделяется в виде моноклинных или ромбических бесцветных расплывающихся кристаллов, плотность которых $2,24—2,61 \text{ г/см}^3$. $KHSO_4$ растворим в воде и трудно растворим в спирте, плавится при 210° , а при сильном нагревании превращается в пиросульфат калия $K_2S_2O_7$, который при температуре $\sim 600^\circ$ разлагается на K_2SO_4 и SO_3 .

Кислый сульфат калия применяют для растворения окислов металлов: TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 и др., сульфаты которых легко растворимы в воде:

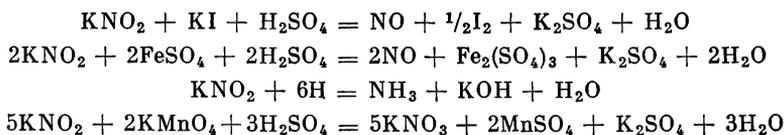


Нитрит калия, KNO_2 , можно получить, обрабатывая хлорид калия нитритом серебра, пропуская смесь окиси и двуокиси азота через раствор гидроокиси или карбоната калия или нагревая нитрат калия со свинцом.

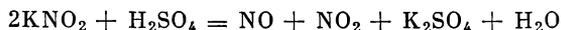


Водный раствор нитрита калия концентрируют упариванием без доступа воздуха.

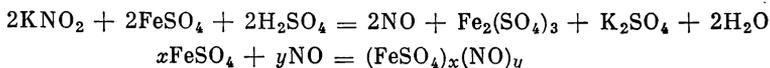
Нитрит калия представляет собой желтоватые расплывающиеся призматические кристаллы с плотностью $1,91 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 387° . KNO_2 растворим в воде и трудно растворим в спирте. Нитрит калия может быть как окислителем, так и восстановителем:



Под действием разбавленной серной кислоты нитрит калия разлагается с выделением бурых паров NO_2 :



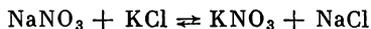
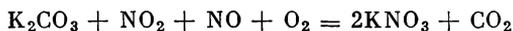
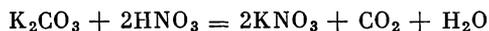
Сульфат двухвалентного железа образует с нитритом калия в слабой кислой среде коричневый продукт состава $(FeSO_4)_x(NO)_y$:



Нитрит калия применяют как восстановитель или окислитель и для приготовления нитро- или нитрозопроизводных, таких, как $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ — желтый, $PbK_2[Cu(NO_2)_6]$ — черный, $PbK[Co(NO_2)_6]$ — черный.

Нитрат калия (селитра), KNO_3 , получают взаимодействием азотной кислоты с окислами, гидроокисью или карбонатом калия, а также пропусканием тока воздуха, содержащего окислы азота, через водный раствор гидроокиси или карбоната калия; KNO_3 можно получить также при пропускании раствора $NaNO_3$ через колонку

с катионитом, насыщенным катионами K^+ , или раствора KCl через колонку с анионитом, насыщенным анионами NO_3^- :



Равновесие обратимой реакции можно сместить в сторону образования KNO_3 , если упаривать раствор в интервале температур, в котором растворимость нитрата калия наиболее низкая.

Таблица 27

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ $NaNO_3$, KCl , KNO_3 , $NaCl$ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (в г на 100 г H_2O)

Соединение	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$NaNO_3$	70,7		88		104,9		124,7		148		176
KCl	28,15	31,3	34,35	37,3	40,3	43,10	45,6	48,3	51,0	53,4	56,20
KNO_3	13,25	21,0	31,5	45,6	63,9	85,7	109,9	138	169	202	245,2
$NaCl$	35,60	35,70	35,85	36,05	36,32	36,72	37,05	37,5	38,05	38,7	39,2

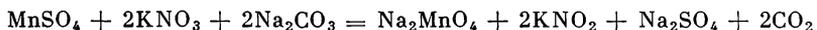
В табл. 27 приведена зависимость растворимости в воде солей $NaNO_3$, KCl , KNO_3 и $NaCl$ от температуры (в граммах безводного вещества на 100 г растворителя).

Из кривых растворимости (рис. 17) видно, что ниже 22° самая низкая растворимость у KNO_3 , а приблизительно при 30° наименьшая растворимость у хлорида натрия.

Для получения нитрата калия эквивалентные количества $NaNO_3$ и KCl растворяют в горячей воде и выкристаллизовывают $NaCl$ при температуре выше 30°. После отделения кристаллов $NaCl$ раствор охлаждают до температуры ниже 22° для кристаллизации нитрата калия. При выделении кристаллов $NaCl$ равновесие реакции смещается вправо.

Нитрат калия представляет собой ромбические или тригональные бесцветные кристаллы с плотностью 2,11 г/см³, которые плавятся при 334° и разлагаются на нитрит калия и кислород при нагревании выше 400°. KNO_3 не гигроскопичен, растворим в воде и трудно растворим в спирте и эфире.

Нитрат калия в расплаве применяют как окислитель. Его используют также для изготовления пороха и в пиротехнике, так как KNO_3 термически разлагается с выделением кислорода:

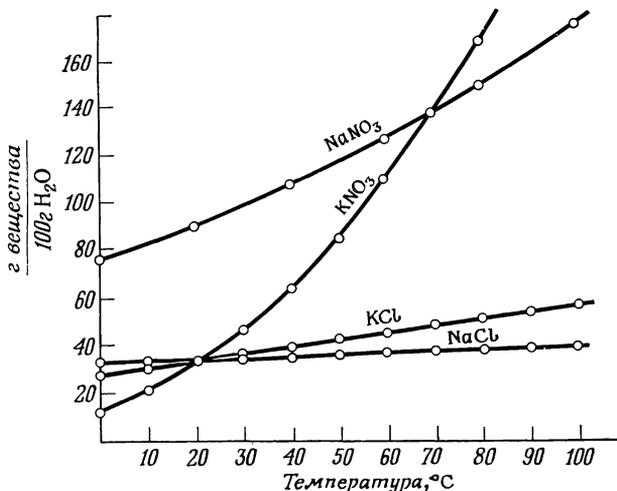


В небольшом количестве нитрат калия применяют в пищевой промышленности при консервировании мяса.

Ортофосфаты калия. Нейтрализуя ортофосфорную кислоту гидроокисью или карбонатом калия, можно получить однозамещенный KH_2PO_4 , двухзамещенный K_2HPO_4 и трехзамещенный K_3PO_4 ортофосфаты калия.

Из водных растворов ортофосфатов калия при концентрировании можно выделить безводные соли или кристаллогидраты трехзамещенного и двухзамещенного ортофосфатов.

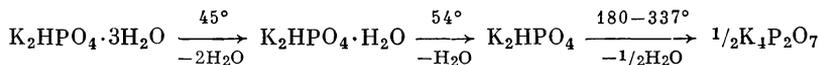
K_3PO_4 — бесцветные расплывающиеся ромбические кристаллы с плотностью $2,56 \text{ г/см}^3$, легко растворимые в горячей воде и трудно



Р и с. 17. Диаграмма растворимости NaNO_3 , KNO_3 , KCl , и NaCl в воде.

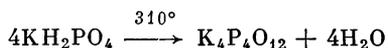
растворимые в холодной воде и спирте; т. пл. 1340° . Из водного раствора на холоду выделяется кристаллогидрат $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который плавится при 45° , а при 170° в вакууме превращается в безводную соль.

K_2HPO_4 — белый расплывающийся на воздухе аморфный порошок, растворимый в воде и спирте; при нагревании разлагается. Из водных растворов при температуре ниже 45° выделяется кристаллогидрат $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании дегидратируется:



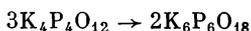
KH_2PO_4 — тетраэдрические бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе; их плотность $2,34 \text{ г/см}^3$; растворимы в воде и труд-

но растворимы в спирте; т. пл. 252,6°. При нагревании однозамещенный ортофосфат превращается в соответствующий тетраметафосфат:



$\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветный аморфный порошок с плотностью 2,26 г/см³, растворим в спирте и плохо растворяется в воде.

Известен также триметафосфат $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и гексаметафосфат калия $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ получают нагреванием до 200° 3 вес. ч. K_2HPO_4 с 1 вес. ч. NH_4NO_3 , а $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ — нагреванием триметафосфата калия до 960°:



Карбонат калия (*поташ*), K_2CO_3 , получают по методу Леблана (см. выше о получении карбоната натрия), а также кальцинированием формиата калия или ионообменным способом.

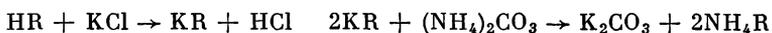
Формиат калия образуется при действии окиси углерода под давлением 30 атм на смесь K_2SO_4 с гидроксидом кальция, нагретую до 230°:



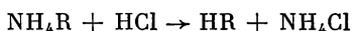
По методу Сольве (см. стр. 89) карбонат калия получить нельзя, так как кислый карбонат калия более растворим, чем кислый карбонат натрия, и его нельзя выделить из раствора. Таким образом, равновесие реакции не может быть сдвинуто вправо:



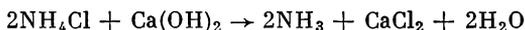
Если использовать колонку с катионитом HR (сульфированный уголь), удастся без затруднений получить K_2CO_3 : -



Для насыщения катионита HR катионами K^+ через колонку пропускается 10%-ный раствор KCl, а для восстановления смолы применяют 8%-ный раствор HCl. Смола регенерируется 5—8%-ным раствором HCl:



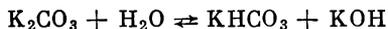
Для регенерации аммиака элюат с NH_4Cl обрабатывают известковым молоком в отгонной колонке:



NH_3 соединяется с CO_2 , поступающим из печи для обжига извести, и в водной среде образуется $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который пропускают через колонку с катионитом для получения K_2CO_3 . При концентрировании раствора, полученного в колонке регенерации аммиака, образуется расплавленный CaCl_2 . В этом процессе основной продукт — K_2CO_3 и побочный — CaCl_2 . Такая установка достаточно проста, так как колонка с катионитом заменяет колонку карбонизации и фильтро-

вания в установке Сольве. Метод ионного обмена может применяться для приготовления карбоната или бикарбоната натрия.

Карбонат калия представляет собой бесцветные моноклинные микрокристаллы с плотностью $2,43 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 891° , они легко растворяются в воде и плохо в спирте. Водный раствор карбоната калия имеет сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза:



Известен кристаллогидрат $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные ромбические кристаллы, которые выделяются из водных растворов при концентрировании их на холоду.

Карбонат калия применяют в производстве тугоплавкого стекла, жидкого мыла, для приготовления солей калия (галогенидов, псевдогалогенидов, сульфатов, нитратов, фосфатов и т. д.) и в красильном деле.

Кислый карбонат (бикарбонат) калия, KHCO_3 , получают насыщением на холоду газообразным CO_2 водного раствора карбоната калия. KHCO_3 выделяется в виде бесцветных моноклинных кристаллов, плотность которых $2,17 \text{ г/см}^3$. KHCO_3 растворим в воде (менее чем K_2CO_3) и при нагревании превращается в нейтральный карбонат калия.

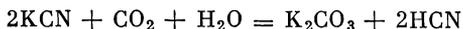
Водный раствор бикарбоната калия имеет нейтральную реакцию; с потерей двуокиси углерода он становится щелочным.

Цианид калия, KCN , получают при взаимодействии газообразного циана $(\text{CN})_2$ с металлическим калием, а также нагреванием амида калия с углем или нейтрализацией холодного раствора KOH газообразной синильной кислотой:

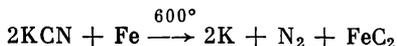
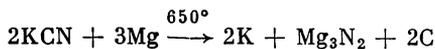


Цианид калия сушат в вакууме над фосфорным ангидридом. KCN чрезвычайно ядовит. Расплавляющиеся бесцветные кубические кристаллы KCN имеют плотность $1,52 \text{ г/см}^3$, плавятся при $634,5^\circ$, растворяются в воде и плохо растворяются в спирте. Водный раствор цианида калия имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза.

Цианид калия нельзя хранить на воздухе, так как он взаимодействует и с водой, и с двуокисью углерода:



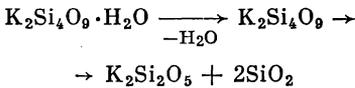
Окислы некоторых металлов (CuO , SnO_2 , Fe_2O_3 и т. д.) можно восстанавливать расплавленным цианидом калия до соответствующего металла с образованием KCNO . Магний и железо восстанавливают цианид калия при нагревании без доступа воздуха:



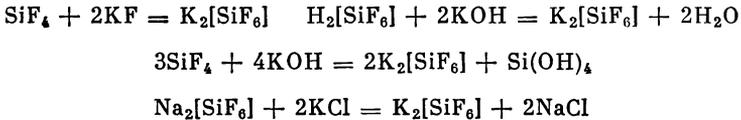
Водные растворы цианида калия служат для получения некоторых простых и комплексных цианидов, которые широко используются в гальванотехнике и для экстракции некоторых элементов из минералов.

Метасиликат калия, K_2SiO_3 , представляет собой бесцветный аморфный порошок, который плавится при 976° , растворяется в воде и плохо растворяется в спирте.

Тетрасиликат калия, $K_2Si_4O_9 \cdot H_2O$, — бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $2,33 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде и трудно растворимые в спирте; при нагревании разлагается:



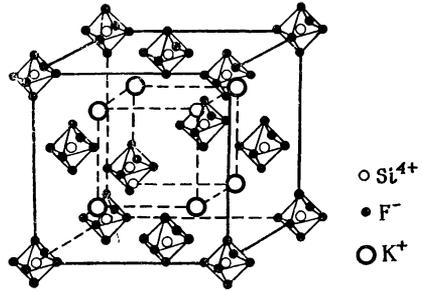
Гексафторосиликат калия, $K_2[SiF_6]$, образуется при действии тетрафторида кремния SiF_4 на раствор фторида или гидроксида калия, а также при взаимодействии гексафторокремниевой кислоты с гидроксидом калия или из гексафторосиликата натрия и какой-либо соли калия:



Бесцветные кубические кристаллы $K_2[SiF_6]$ имеют плотность $2,66—3,08 \text{ г/см}^3$, мало растворимы в воде и склонны к термической диссоциации на KF и SiF_4 .

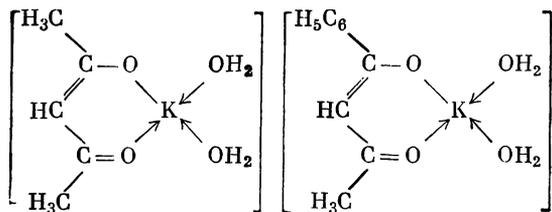
В решетке $K_2[SiF_6]$ каждый атом кремния, расположенный в углах и на гранях куба, октаэдрически окружен шестью атомами фтора (рис. 18).

Кроме описанных, известны и другие соединения калия. Среди них: хлорит $KClO_2$, перхлорат $KClO_4$, бромат $KBrO_3$, подат KIO_3 , периодаты KIO_4 , $K_4I_2O_9 \cdot 9H_2O$, $K_3IO_5 \cdot 4H_2O$, гидросульфит $K_2S_2O_4$, тросульфат $3K_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, дитионат $K_2S_2O_6$, тетратионат $K_2S_4O_6$, селенид $K_2Se \cdot 9H_2O$, селенит $K_2SeO_3 \cdot 4H_2O$, пироселенит $K_2Se_2O_5$, селенат K_2SeO_4 , теллурид K_2Te , теллуриды, теллулаты, фосфиты, арсениты, арсенаты, антимониты, антимонаты, изоцианат $KCNO$, тиоцианат $KSCN$, бораты, метаванадат KVO_3 , хромат K_2CrO_4 , бихромат $K_2Cr_2O_7$, вольфрамат $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$, паравольфрамат $K_6[W_7O_{24}] \cdot 6H_2O$, парамolibдат $K_6[Mo_7O_{24}] \cdot 6H_2O$, алкильные производные KC_2H_5 , $KC(C_6H_5)_3$ и т. д. и небольшое число хелатных соединений (таких, как ацетилацетонат и бензоилацетонат



Р и с. 18. Кристаллическая решетка $K_2[SiF_6]$.

калия) с тетраэдрической структурой:



РУБИДИЙ Rb

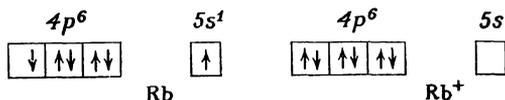
$Z = 37$; ат. вес = 85,48

Валентность I, заряд +

Массовые числа природных изотопов 85 и 87

Электронная структура атома рубидия $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 \cdot 4p^6 \cdot 5s^1$.

Электронная структура атома и иона Rb^+ (для $4p$ - и $5s$ -орбиталей) следующая:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

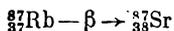
Рубидий открыли в 1861 г. Кирхгоф и Бунзен, подвергнув спектральному анализу осадки, полученные при выпаривании воды минеральных источников в Германии. Название «рубидий» было дано по пурпурно-красному цвету, в который он окрашивает пламя горелки («rubidus» — пурпурно-красный). В 1863 г. Бунзен получил загрязненный примесями рубидий, восстанавливая углем при нагревании смесь кислого тартрата рубидия и тартрата калия.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Соединения рубидия встречаются в очень многих районах. Содержание этого элемента в земной коре составляет $8,0 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Рубидий находится в небольших количествах (часто вместе с цезием) в породах, богатых двуокисью кремния и окисью алюминия и содержащих калий и литий. Среди минералов, включающих соединения рубидия, можно назвать лепидолит (фторо- или гидроксоалюмосиликат лития, калия, рубидия и цезия), амазонит (зеленый полевошпат, алюмосиликат калия с небольшим содержанием рубидия и цезия), поллуцит (гидроксоалюмосиликат цезия с малым содержанием рубидия),

карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (содержит немного рубидия и цезия), сильвин KCl (содержит очень мало $RbCl$ и $CsCl$). Для получения рубидия обычно используют лепидолит и поллуцит.

В рубидийсодержащих минералах встречается и стронций, так как вследствие β -излучения ^{87}Rb превращается в ^{87}Sr :

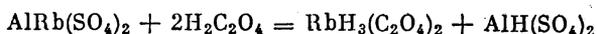


Небольшие количества соединений рубидия найдены в кремнистых метеоритах.

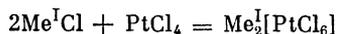
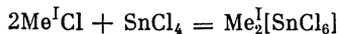
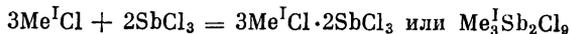
Соединения рубидия встречаются в некоторых минеральных водах, в золе ряда растений — сахарной свеклы и сахарного тростника, табака, чая, кофе, какао и др. Организмы позвоночных и беспозвоночных животных обязательно содержат рубидий.

ПЕРЕРАБОТКА ЛЕПИДОЛИТА

Когда лепидолит перерабатывают, чтобы извлечь литий, рубидий переводят в карбонат или сульфат. Обычно карбонаты или сульфаты рубидия, цезия и калия превращают затем в квасцы $Al_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$ или в хлориды $RbCl$, $CsCl$ и KCl . При фракционной кристаллизации рубидиевые квасцы $AlRb(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ несложно отделить от квасцов цезия и калия благодаря их различной растворимости. Растворимость рубидиевых квасцов ниже, чем калиевых, и выше, чем цезиевых. Из растворов квасцов рубидий можно выделить осаждением шавелевой кислотой в виде кислого оксалата рубидия $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$; его растворимость ниже, чем у кислого оксалата цезия $CsH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, и выше, чем у $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$:

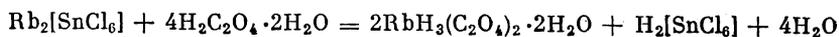


При обработке хлоридов $RbCl$, $CsCl$ и KCl треххлористой сурьмой $SbCl_3$, тетрахлоридом олова $SnCl_4$ или тетрахлоридом платины $PtCl_4$ в кислой среде образуются двойные соли или комплексы с пониженной растворимостью:

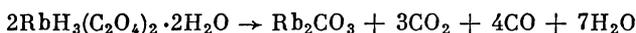


где $Me^I = Rb^+$, Cs^+ , K^+ .

Так как $Rb_3Sb_2Cl_9$ и $Rb_2[SnCl_6]$ более растворимы, чем соли $Cs_3Sb_2Cl_9$ и $Cs_2[SnCl_6]$, то рубидий осаждается в виде кислого оксалата $RbH_3[C_2O_4]_2 \cdot 2H_2O$:



При прокаливании $\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется карбонат рубидия Rb_2CO_3 :



Соединения $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ трудно отделить друг от друга, так как они одинаково мало растворимы при $20-25^\circ$, но легко их отделить от $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, который значительно лучше растворяется при нагревании.

От треххлористой сурьмы хлорид рубидия можно отделить, нагревая $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ с аммиаком или с избытком воды:



Выделить RbCl и SbCl_3 из $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ можно сухим методом — температура кипения этих двух хлоридов различна.

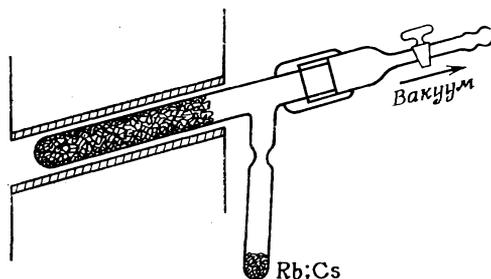
От платины из соединения $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ рубидий легко отделяется, так как платина в отличие от рубидия осаждается формалином или гидразином.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУБИДИЯ

Металлический рубидий получают электролизом расплава без доступа воздуха либо восстановлением хлорида, гидроокиси или карбоната рубидия в атмосфере водорода или в вакууме.

Восстановление хлорида рубидия

При нагревании порошкообразного хлорида рубидия со стружкой кальция до 700° в вакууме (около 20 мм рт. ст.) получают металлический рубидий, загрязненный небольшим количеством кальция.



Р и с. 19. Установка для получения металлического рубидия (цезия).

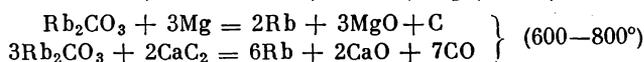
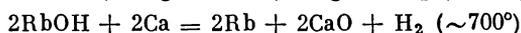
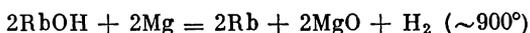
Восстановление проводят в стальной трубке, в которую помещена ампула из стекла пирекс с боковым патрубком для сбора металлического рубидия (рис. 19). Стеклоанная ампула с помощью шлифа

и трубки с краном соединена с вакуумным насосом. В качестве восстановителя вместо металлического кальция можно использовать порошок магния:



Восстановление гидроксида и карбоната рубидия

Гидроксид и карбонат рубидия восстанавливают до металлического рубидия нагреванием с Mg, Ca, Al, C, CaC₂:



Восстановление проводят в вакууме (или в атмосфере водорода) в металлических трубках с патрубками для сбора рубидия.

ОЧИСТКА

Загрязненный металлический рубидий, полученный описанными методами, очищают перегонкой в вакууме (или в инертном газе) в стеклянной аппаратуре.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рубидий — легкий (плотность 1,532 г/см³) серебристо-белый металл с объемноцентрированной кубической решеткой, очень мягкий (твердость 0,3 по шкале Мооса), слабо парамагнитный. Он плавится при 38,7° и кипит при 713°. Пары рубидия при 180° пурпурно-красные, а при 350° — оранжевые.

Известны сплавы рубидия с другими металлами. Например, с натрием (эвтектика Na + 3Rb плавится при -4,5°), калием (эвтектика K + 2Rb плавится при 32,8°), цезием (эвтектика Rb + Cs плавится при +9°), сурьмой Rb₃Sb.

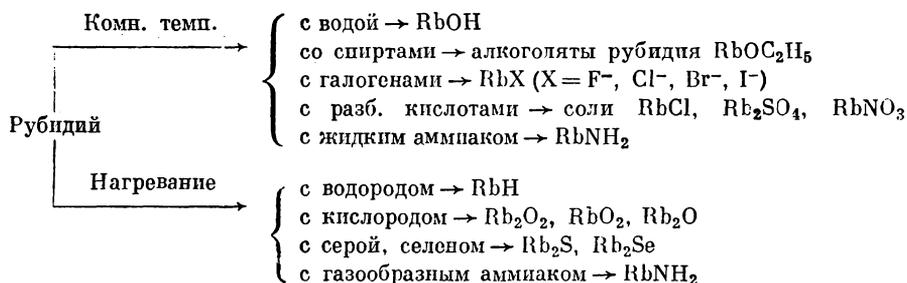
Под действием света металлический рубидий испускает поток электронов. Рубидий ${}_{37}^{85}\text{Rb}$ радиоактивен. Распад рубидия в стронций ${}_{38}^{87}\text{Sr}$ сопровождается β-излучением; период полураспада 7·10¹⁰ лет.

С химической точки зрения рубидий более активен, чем литий, натрий, калий, и менее активен, чем цезий. Многие его химические свойства подобны свойствам калия. В кислороде (или в сухом воздухе) металлический рубидий воспламеняется и сгорает с образованием перекиси Rb₂O₂. Он энергично разлагает воду с образованием гидроксида и выделением водорода. Реакция между водой и рубидием сильно экзотермична и идет даже при охлаждении до -108°. При действии металлического рубидия на спирты выделяется водо-

род и образуются алкоголяты рубидия. В атмосфере хлора и фтора рубидий воспламеняется, а с бромом взрывает, образуя соответствующие галогениды. Рубидий горит в парах серы. Жидкий рубидий и его пары действуют на расплавленный кремнезем SiO_2 и стекло, нагретое выше 300° .

При выпаривании досуха раствора металлического рубидия в жидком аммиаке в осадке остается коричнево-золотистое вещество RbNH_3 . При старении этого раствора выделяется водород и образуется амид рубидия RbNH_2 .

Чтобы яснее представить себе химическую активность металлического рубидия, обратимся к следующей схеме:



Соли рубидия радиоактивны; как правило, эти соли легко растворимы. К трудно растворимым соединениям рубидия относятся RbClO_4 , $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соли рубидия в большом количестве (60—80 г) токсичны для человека.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический рубидий в небольших количествах применяют для изготовления фотоэлементов и сплавов с натрием, калием, цезием, сурьмой и т. д.

Интерметаллическое соединение Rb_3Sb обладает полупроводниковыми свойствами. Некоторые соли рубидия применяются в терапии. Ряд двойных и тройных солей, содержащих рубидий, используют в микрохимическом анализе для определения индия, кремния, меди, свинца и других металлов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

В соединениях рубидий всегда одновалентен, электроположителен; ион Rb^+ бесцветен. Большинство соединений рубидия бесцветны (или белые), они легко растворяются в воде. Реакции рубидия с неметаллами более экзотермичны, чем соответствующие реакции калия.

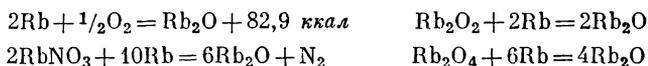
Неорганические соединения

Гидрид рубидия, RbH, образуется при нагревании металлического рубидия до 400° в железной лодочке, помещенной в стеклянную трубку, через которую пропускают водород.

Бесцветные кубические кристаллы RbH (решетка типа NaCl) с межионным расстоянием 3,02 Å имеют плотность 2,6 г/см³. Они разлагаются при 450°, а в вакууме — при 300°.

Гидрид рубидия менее устойчив, чем гидрид натрия; водород в RbH электроотрицателен.

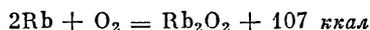
Окись рубидия, Rb₂O, получают (в загрязненном виде) окислением металлического рубидия избытком кислорода в серебряном тигле или восстановлением нитрата, перекиси или надперекиси рубидия металлическим рубидием в серебряном тигле:



Для получения чистой окиси металлический рубидий, обработанный сухим кислородом, нагревают длительное время в вакууме при 300° в серебряной лодочке, помещенной в стеклянную трубку. При этом избыток металлического рубидия испаряется и осаждается на холодных стенках стеклянной трубки, а в лодочке остается чистый Rb₂O в виде кубических кристаллов с плотностью 3,72 г/см³. Эти кристаллы окрашены в желто-оранжевый цвет, который переходит на холоду в светло-желтый.

Окись рубидия медленно разлагается при нагревании выше 400° на перекись рубидия Rb₂O₂ и металлический рубидий. При пропускании тока водорода через нагретую окись рубидия образуется смесь гидрида и гидроокиси рубидия.

Перекись рубидия, Rb₂O₂, получают нагреванием до 600° в алюминиевой лодочке металлического рубидия с эквимолярным количеством кислорода:



Светло-желтые кристаллы Rb₂O₂ (плотность 3,65 г/см³) плавятся при 600°, а под действием воды превращаются в гидроокись рубидия (при этом выделяется кислород).

Когда перекись рубидия нагревают в алюминиевой лодочке, сначала образуется черная Rb₂O₃ (плотность 5,53 г/см³; т. пл. 470°), а затем при температуре около 300° образуется желтая надперекись рубидия Rb₂O₄.

Надперекись рубидия, Rb₂O₄ (или RbO₂), образуется в результате нагревания металлического рубидия или окислов Rb₂O и Rb₂O₂ в атмосфере кислорода или при пропускании тока кислорода в течение нескольких часов через свежеприготовленный раствор рубидия в жидком аммиаке, нагретом до 30—50°.

Rb_2O_4 — желто-оранжевое твердое вещество (плотность $3,05 \text{ г/см}^3$), плавится при $\sim 280^\circ$, а при хранении в вакууме разлагается на Rb_2O_3 и кислород.

Под действием воды надперекись рубидия разлагается на гидроокись рубидия, перекись водорода и кислород.

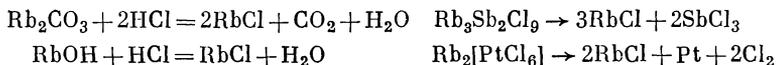
Гидроокись рубидия, RbOH , образуется при действии воды на металлический рубидий или на его окислы Rb_2O , Rb_2O_2 , Rb_2O_4 ; ее получают также взаимодействием баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с сульфатом или карбонатом рубидия или электролизом раствора карбоната рубидия; при этом используют ртутный катод. Профильтрованный раствор гидроокиси рубидия выпаривают досуха в серебряном сосуде без доступа воздуха и двуокиси углерода.

RbOH — белое аморфное твердое вещество с плотностью $3,203 \text{ г/см}^3$, очень гигроскопичное; т. пл. 301° ; при нагревании до температуры красного каления возгоняется. RbOH — сильное основание.

Известны два кристаллогидрата гидроокиси рубидия $\text{RbOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые мгновенно разлагаются в вакууме.

Фторид рубидия, RbF , выделяется при концентрировании растворов, полученных нейтрализацией карбоната рубидия фтористоводородной кислотой, в виде бесцветных кубических кристаллов (решетка типа NaCl , межионное расстояние $2,82 \text{ \AA}$); т. пл. 760° , т. кип. 1410° . RbF очень гигроскопичное соединение, плохо растворяется в воде и спирте. Известны кристаллогидраты $2\text{RbF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Фторид рубидия с фтористоводородной кислотой образует соединения $\text{RbF} \cdot \text{HF}$, $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ и $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$.

Хлорид рубидия, RbCl , получают нейтрализацией карбоната или гидроокиси рубидия соляной кислотой, нагреванием в вакууме $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ или прокаливанием гексахлорплатината рубидия в токе водорода:



Хлорид рубидия несложно отделить от треххлористой сурьмы, так как они возгоняются при разных температурах; RbCl и платина разделяются вследствие разной растворимости в воде.

β - RbCl выделяется в виде бесцветных диамагнитных кубических кристаллов (решетка типа NaCl , межионное расстояние $2,29 \text{ \AA}$); плотность $2,762 \text{ г/см}^3$, т. пл. 717° , т. кип. 1383° , легко растворяется в воде и плохо — в спирте. α - RbCl имеет решетку типа α - CsCl с межионным расстоянием $3,24 \text{ \AA}$.

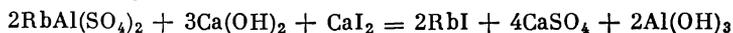
Хлориды некоторых элементов, например SbCl_3 , SnCl_4 , PtCl_4 , образуют с хлоридом рубидия мало растворимые соединения $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$.

Бромид рубидия, RbBr , получают аналогично хлориду рубидия. Его кубические бесцветные кристаллы с решеткой типа NaCl (меж-

ионное расстояние 3,43 А) имеют плотность 2,78 г/см³, плавятся при 681°, кипят при 1350° и очень легко растворяются в воде.

Известны полигалогениды типа RbBr₃, RbClBr₂ и RbCl₂Br — моноклинные кристаллы, которые разлагаются при нагревании или под действием щелочей уже при комнатной температуре.

Иодид рубидия, RbI, получают взаимодействием иодистоводородной кислоты с окисью, гидроокисью или карбонатом рубидия или реакцией гидроокиси и иодида кальция (стронция, бария) с рубидиевыми квасцами:



Бесцветные кубические кристаллы RbI (решетка типа NaCl, меж-ионное расстояние 3,67 А, плотность 3,550 г/см³) плавятся при 642°, кипят при 1300°, растворяются в спирте и воде. Если действовать иодом на иодид рубидия, то образуются полииодиды RbI₃, RbI₇ и RbI₉ коричневого цвета. При нагревании выше 200° они разлагаются. Известны также некоторые полигалогениды рубидия, например RbIBr₂ (красного цвета) и RbIBrCl (оранжевого цвета).

Хлорат рубидия, RbClO₃, выделяется в виде растворимых в воде бесцветных кристаллов при упаривании раствора, полученного обработкой сульфата рубидия хлоратом бария.

Перхлорат рубидия, RbClO₄, получают в виде белого осадка при обработке раствора гидроокиси или карбоната рубидия хлорной кислотой. При плавлении хлората рубидия образуется смесь хлорида и перхлората рубидия:



Сульфид рубидия, Rb₂S, представляет собой бесцветные микрокристаллические кубики (плотность 2,91 г/см³), растворим в воде, т. пл. 500—600°. Свойства Rb₂S подобны свойствам сульфида цезия Cs₂S. При концентрировании раствора гидроокиси рубидия, насыщенного сероводородом, выделяется кислый сульфид рубидия RbHS.

Известны полисульфиды рубидия Rb₂S₅, Rb₂S₄, Rb₂S₃ и Rb₂S₂. Красные кристаллы Rb₂S₅ с плотностью 2,618 г/см³ плавятся при 224°. Rb₂S₃ — твердое красное вещество, плавящееся при 213°.

Сульфат рубидия, Rb₂SO₄, получают действием серной кислоты на гидроокись, карбонат или хлорид рубидия. Ромбические или гексагональные кристаллы Rb₂SO₄ изоморфны с K₂SO₄; они диамагнитны (плотность 3,61 г/см³), т. пл. 1060°, растворяются в воде и плохо растворяются в спирте.

Двойные сульфаты RbMe^{III}(SO₄)₂·12H₂O образуются из сульфатов рубидия с сульфатами некоторых трехвалентных металлов и квасцов.

Соединение RbHSO₄ представляет собой белое твердое вещество с плотностью 2,892 г/см³, которое при прокаливании превращается в пиросульфат рубидия Rb₂S₂O₇.

Амид рубидия, RbNH_2 , получается при действии газообразного аммиака на металлический рубидий, нагретый до 200° , или при хранении раствора металлического рубидия в жидком аммиаке.

Белые иглы RbNH_2 плавятся при 285° и кипят при температуре $\sim 400^\circ$.

Нитрат рубидия, RbNO_3 , получают нейтрализацией гидроокиси или карбоната рубидия азотной кислотой.

RbNO_3 — диамагнитное соединение, кристаллизуется в виде гексагональных, кубических, ромбических или триклинных кристаллов с плотностью $\sim 3,131 \text{ г/см}^3$; растворяется в воде, плохо растворяется в спирте, плавится при 313° и разлагается при сильном нагревании:

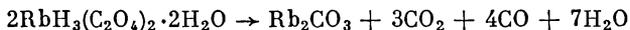


С азотной кислотой нитрат рубидия образует $\text{RbNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{RbNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$.

Фосфаты рубидия. Действуя ортофосфорной кислотой на карбонат рубидия, можно получить следующие ортофосфаты: RbH_2PO_4 , $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Если нагреть до 244° двухзамещенный ортофосфат, то образуется пирофосфат рубидия $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; при кальцинировании однозамещенного ортофосфата рубидия получается полимерный метафосфат рубидия $(\text{RbPO}_3)_n$. Физико-химические свойства ортофосфатов рубидия сходны со свойствами ортофосфатов натрия и калия.

Карбонат рубидия, Rb_2CO_3 , получают упариванием смеси растворов гидроокиси рубидия и карбоната аммония, а также прокаливанием до 600° кислого оксалата рубидия $\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или смеси нитрата рубидия, щавелевой кислоты и небольшого количества винной кислоты:

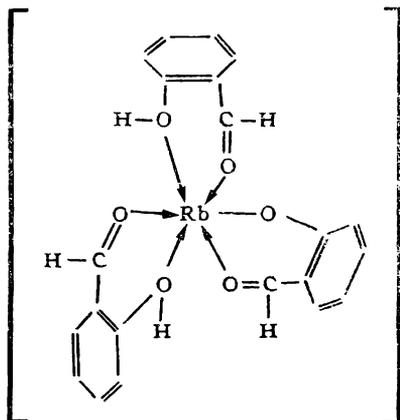
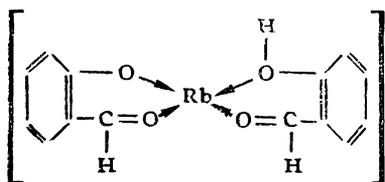


Диамагнитные расплывающиеся кристаллы Rb_2CO_3 плавятся при 837° , растворяются в воде и спирте.

Пропуская ток газообразного CO_2 через водный раствор нейтрального карбоната рубидия, получают кислый карбонат рубидия $\text{RbHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который очень легко растворяется в воде.

Кроме веществ, приведенных выше, известны другие соединения рубидия, например селенаты RbSeO_4 , RbHSeO_4 , теллулаты $\text{Rb}_2\text{TeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{RbHTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, азид RbN_3 , нитрит RbNO_2 , фосфид Rb_2P_3 , арсенат RbH_2AsO_4 , арсенит Rb_3AsO_3 , ацетилид $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$, карбид Rb_2C_2 , цианид RbCN , ферроцианид $\text{Rb}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, алкильные и арильные производные RbC_2H_5 , $\text{RbC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, хелатные соединения с тетраэдрической или октаэдрической структурой, в част-

ности производные рубидия с салициловым альдегидом (см. ниже).



ЦЕЗИЙ Cs

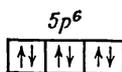
$Z = 55$; ат. вес = 132,91

Валентность I, заряд +

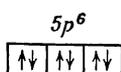
Массовое число природного изотопа 133

Структура атома цезия $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 \cdot 4p^6 \cdot 4d^{10} \cdot 5s^2 \cdot 5p^6 \cdot 6s^1$.

Электронная структура атома и иона Cs^+ (для $5p$ - и $6s$ -орбиталей).



Cs



Cs^+

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Цезий — первый элемент, открытый спектральным методом. Он был обнаружен в 1860 г. Кирхгофом и Бунзенем при анализе минералов и вод минеральных источников в Германии. Название «цезий» было дано по сипему цвету наиболее характерных линий спектра. Впервые металлический цезий был получен в 1882 г. Сеттебергом при электролизе расплава цианида цезия и бария.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Цезий встречается только в виде очень рассеянных соединений; содержание его в земной коре составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%. В малых количествах его находят (часто совместно с рубидием) в породах, богатых SiO_2 и Al_2O_3 , а также содержащих калий и литий.

Главные минералы цезия:

Поллуцит, $Cs_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$ или $2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot 3Cs_2O \cdot H_2O$, — гидрат алюмосиликата цезия и алюминия; он встречается в Италии, Западной Африке, СССР, Швеции, США и других странах. Прозрачные бесцветные кристаллы поллуцита имеют плотность $2,90 \text{ г/см}^3$ и твердость 6,5 по шкале Мооса.

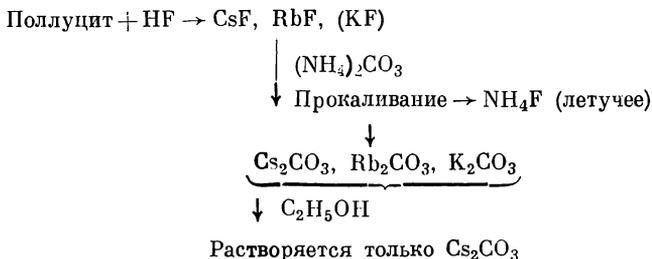
Воробьевит — разновидность берилла $Be_3Al_2 \cdot [Si_6O_{18}]$; он содержит до 3% Cs_2O и Rb_2O . Розовые кристаллы этого минерала встречаются в Южной Африке, СССР, Колумбии, США и других странах.

Цезий содержится также в лепидолите, амазоните, карналлите и сильвине. Сырьем для получения цезия служат поллуцит и лепидолит. Соединения цезия встречаются в некоторых минеральных водах, в растениях, в пахотных землях, а также в организмах всех позвоночных и беспозвоночных животных.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛЛУЦИТА И ЛЕПИДОЛИТА

Для извлечения цезия измельченный поллуцит, содержащий в среднем 20—35% Cs_2O и в небольшом количестве окислы остальных щелочных металлов, разрушают при нагревании фтористоводородной, соляной или бромистоводородной кислотой.

В процессе кипячения порошкообразного поллуцита с избытком 60%-ной фтористоводородной кислоты цезий, рубидий и калий (если он присутствует) переходят в растворимые фториды и KF. После удаления фтористоводородной кислоты выпариванием к твердой смеси фторидов прибавляют $(NH_4)_2CO_3$ и смесь прокаливают. В расплаве остается Cs_2CO_3 , содержащий примесь Rb_2CO_3 и K_2CO_3 . Для их отделения используют этиловый спирт, который растворяет при кипячении только Cs_2CO_3 . Процесс переработки поллуцита рассматривается ниже:



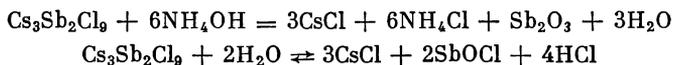
Когда порошкообразный поллуцит кипятят с избытком HCl, цезий, рубидий и в основном калий (если он присутствует) переходят в растворимые хлориды. Если в минерале есть и $FeCl_3$, то выделяется красно-оранжевый осадок $3CsCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$.

Разделение хлоридов цезия, рубидия и калия возможно благодаря различию растворимостей некоторых двойных и комплексных соединений этих элементов; иногда используют катионообменные смолы.

При обработке хлоридов цезия и рубидия в солянокислой среде SbCl_3 , SnCl_4 или PtCl_4 образуются различные мало растворимые двойные соединения или комплексы, подобные тем, которые получают при обработке лепидолита для извлечения рубидия. Растворимость $\text{Cs}_3\text{Rb}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ ниже, чем у $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ и $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, поэтому их легко разделить фракционной кристаллизацией.

Соединения $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ характеризуются очень низкой и почти одинаковой растворимостью при 20—25°, однако при нагревании калиевая соль растворяется лучше.

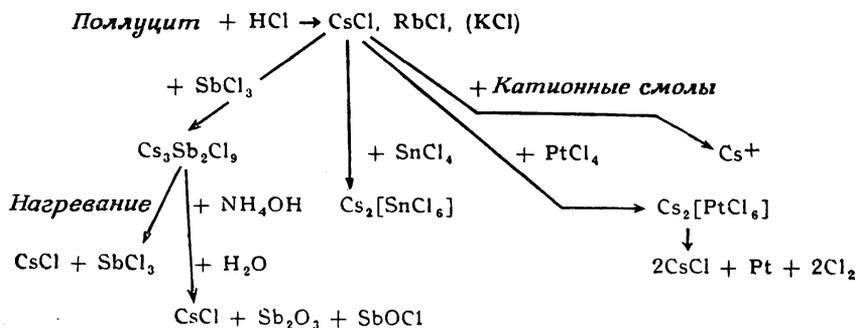
Для отделения CsCl от SbCl_3 осадок $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ кипятят с аммиаком (затем оставляют на некоторое время для осаждения Sb_2O_3) или с большим количеством воды (и оставляют для осаждения SbOCl):



Сухим методом хлорид цезия отделяют от треххлористой сурьмы из $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ на основании разности температур кипения этих веществ. При нагревании соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ в кварцевой трубке при 450° в вакууме хлорид цезия остается в виде осадка, а треххлористая сурьма возгоняется и осаждается на холодных стенках аппаратуры. Платину отделяют от щелочных металлов из $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ формалином или гидразином.

Из смеси хлоридов щелочные металлы можно выделить адсорбцией на катионитах.

Если пропускать водные подщелоченные растворы хлоридов щелочных металлов через катионную смолу, то ионы Cs^+ , Rb^+ и K^+ связываются. После обработки смолы, содержащей ионы Cs^+ , Rb^+ и K^+ , 0,5 н. раствором NaOH извлекаются ионы Rb^+ и K^+ , а оставшийся Cs^+ извлекается затем 6 н. раствором HCl . Схема переработки поллуцита представлена ниже.

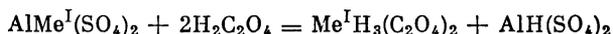


При нагревании порошкообразного поллуцита с избытком HBr ($d = 1,38 \text{ г/см}^3$) щелочные металлы переходят в растворимые бромиды CsBr и RbBr. Бромид цезия CsBr с SbBr₃ образует блестящие желтые кристаллы Cs₃Sb₂Br₉:



CsBr отделяют от SbBr₃ из Cs₃Sb₂Br₉ нагреванием в кварцевой трубке при 500—600° в вакууме.

Из лепидолита литий, цезий и рубидий извлекают в виде карбонатов или сульфатов. Обычно эти соединения цезия и рубидия, полученные при разложении лепидолита, переводят в квасцы Al₂(SO₄)₃ · Me^ISO₄ · 24H₂O или хлориды CsCl и RbCl. При фракционной кристаллизации цезиевые, рубидиевые и калиевые квасцы можно легко разделить вследствие различной растворимости: лучше растворимы квасцы калия, хуже — квасцы цезия. Когда растворы этих квасцов обрабатывают щавелевой кислотой, то образуются кислые оксалаты Me^IN₃(C₂O₄)₂ · 2H₂O, растворимость которых возрастает (в порядке, обратном квасцам) от калия к цезию:



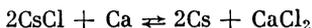
Для извлечения цезия смесь хлоридов CsCl и RbCl, полученных при обработке лепидолита, обрабатывают SbCl₃, SnCl₄ или PtCl₄ так же, как и для извлечения цезия из поллуцита.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕЗИЯ

Металлический цезий образуется при восстановлении без доступа воздуха хлорида цезия (поллуцита), его гидроокиси, карбоната или хромата различными восстановителями при нагревании, а также при разложении азиды цезия CsN₃ или электролизе расплава CsCl либо смеси, состоящей из CsCN и Ba(CN)₂.

Восстановление хлорида цезия

Нагревая порошкообразный хлорид цезия до 700° в вакууме с кусочками или стружкой металлического кальция, получают металлический цезий, загрязненный небольшим количеством кальция:

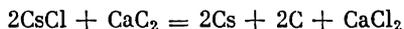


Цезий получают и очищают в вакууме, так как этот металл активен и очень легко окисляется.

Можно получать загрязненный металлический цезий прямым восстановлением поллуцита стружкой металлического кальция в вакууме при 900°. В этом случае цезий загрязняется содержащимися в минерале щелочными металлами, а также небольшим количест-

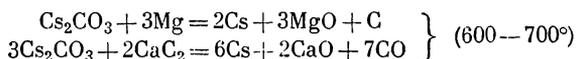
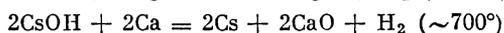
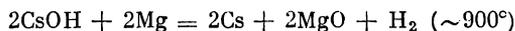
вом кальция; в результате чистота его составляет 85%. В стальном цилиндре остается шлак — алюминат кальция $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ в смеси с силицидом кальция Ca_2Si , который в присутствии воды образует самовоспламеняющийся SiH_4 .

Если восстанавливать хлорид цезия в вакууме при 600—800° не кальцием, а его карбидом, то образуется металлический цезий, загрязненный углем:



Восстановление гидроксида или карбоната цезия

При восстановлении без доступа воздуха (в вакууме или в атмосфере азота) гидроксида или карбоната цезия порошками магния, алюминия, кальция или карбидом кальция получают загрязненный металлический цезий:



Восстановление проводят в стальной трубке, снабженной боковыми отводами для собирания цезия.

Металлический цезий можно получить также восстановлением хромата цезия Cs_2CrO_4 порошкообразным металлическим цирконием при нагревании без доступа воздуха.

Термическое разложение азиды цезия

Разлагая азид цезия в вакууме, получают чистый металлический цезий. Необходимо помнить, что азиды образуются с поглощением тепла и в определенных условиях становятся взрывчатыми.

ОЧИСТКА

Загрязненный цезий, полученный различными методами, можно очистить перегонкой в вакууме ($\sim 300^\circ$) в стеклянной аппаратуре.

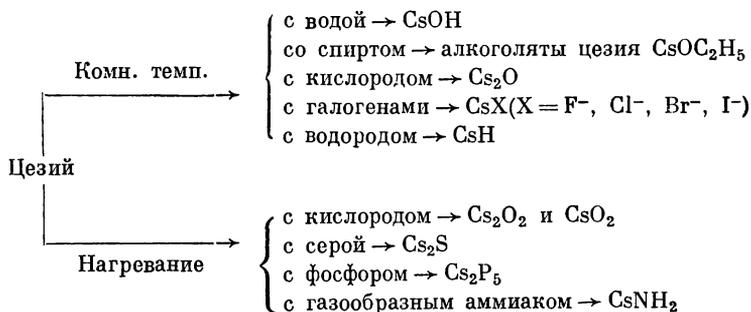
ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цезий представляет собой белый золотистый металл с объемно-центрированной кристаллической решеткой (плотность 1,87 г/см³; твердость 0,2 по шкале Мооса). Это самый мягкий щелочной металл. Цезий слабо парамагнитен, плавится при 28,45°, кипит при 690°. При действии света металлический цезий испускает поток электронов. Цезий окрашивает пламя горелки в фиолетовый цвет. Известны сплавы цезия с натрием, калием, рубидием, сурьмой и другими металлами.

Цезий — самый электроположительный элемент и обладает высокой активностью. Он легко окисляется, поэтому обычно его хранят в вакуумированных стеклянных ампулах (на воздухе цезий становится красно-коричневым).

Соприкасаясь с сухим кислородом (воздухом), цезий воспламеняется. Он реагирует с галогенами, при нагревании соединяется с серой и фосфором. При температуре выше 300° пары цезия действуют на стекло, вытесняя элементарный кремний. Металлический цезий энергично разлагает воду (начиная с -116°); при этом образуется гидроксид и выделяется водород.

Химическая активность металлического цезия представлена ниже на схеме:

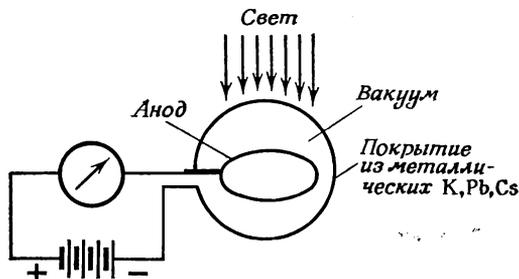


Соли цезия не ядовиты.

ПРИМЕНЕНИЕ

Цезий используют для конструирования фотоэлементов (рис. 20).

Из сплавов цезия широко применяется интерметаллическое соединение Cs₃Sb, которое, будучи полупроводником, служит для изготовления фотокатодов.



Р и с. 20. Схема фотоэлемента.

Многочисленные комплексы цезия используют в количественном микроанализе для определения индия (Cs₃[InCl₆]), свинца

($\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$), висмута ($\text{Cs}_2\text{BiCl}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), сурьмы ($\text{Cs}_2\text{SbCl}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$), олова $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, платины ($\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$) и других элементов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Во всех своих соединениях цезий всегда одновалентен и электроположителен; ион Cs^+ бесцветен. Большинство соединений цезия бесцветно (встречаются белые соединения) и легко растворимо в воде. Простые соли цезия растворяются лучше, чем соли рубидия, а двойные или комплексные соли цезия менее растворимы.

Неорганические соединения

Гидрид цезия, CsH , образуется в результате взаимодействия исходных элементов при 400° ; его получают также нагреванием оксида Cs_2O при 150° в токе водорода. Гидрид представляет собой белые кубические кристаллы с плотностью $3,67 \text{ г/см}^3$ (решетка типа NaCl , межионное расстояние $3,19 \text{ \AA}$); он менее устойчив, чем гидриды остальных щелочных металлов.

Окись цезия, Cs_2O , получается при медленном взаимодействии цезия с сухим кислородом:

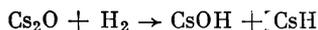


Над металлическим цезием, помещенным в стеклянную трубку, которая охлаждается извне сухим льдом, пропускают медленный ток сухого кислорода до тех пор, пока поверхность цезия не станет матово-черной. Затем трубку нагревают приблизительно до 200° для возгонки непрореагировавшего металлического цезия, который осаждается на холодных стенках трубки. Техническую окись цезия можно получить также нагреванием перекиси, надперекиси или нитрата цезия с металлическим цезием.

Cs_2O — кристаллы, пурпурно-красные (при обычной температуре), черные (при 250°) и желтые (при -180°); их плотность $4,36 \text{ г/см}^3$; при нагревании Cs_2O разлагается на перекись и металлический цезий:



В атмосфере водорода при 180° окись цезия быстро превращается в гидроокись и гидрид цезия:



Действуя фтором или хлором на окись цезия, нагретую до 150 — 200° , получают галогениды цезия. Cs_2O при 150° окисляется кислородом до надперекиси Cs_2O_4 . Окись цезия бурно реагирует с водой и медленнее со спиртом. С жидким аммиаком окись цезия образует амид и гидроокись цезия.

Перекись цезия, Cs_2O_2 , получают при пропускании сухого кислорода через свежеприготовленный раствор металлического цезия в жидком аммиаке, а также, нагревая в алюминиевом тигле металлический цезий в атмосфере сухого кислорода. Светло-желтые кристаллы Cs_2O_2 с плотностью $4,25 \text{ г/см}^3$ плавятся при $400\text{—}450^\circ$; с водой они образуют перекись водорода и гидроокись цезия.

Надперекись цезия, Cs_2O_4 или CsO_2 , получают нагреванием металлического цезия в избытке сухого кислорода или при пропускании тока кислорода в течение длительного времени через нагретый до $30\text{—}50^\circ$ свежеприготовленный раствор металлического цезия в жидком аммиаке.

Желтые (или красноватые) кристаллы Cs_2O_4 имеют плотность $3,7 \text{ г/см}^3$, плавятся при 515° , диссоциируют на Cs_2O_3 и кислород при нагревании в вакууме до 350° и растворяются в воде с образованием гидроокиси, перекиси водорода и кислорода.

Гидроокись цезия, CsOH , можно получить в отсутствие двуокиси углерода, обрабатывая горячий раствор сульфата цезия баритовой водой $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а также электролизом с ртутным катодом и платиновым анодом концентрированного раствора карбоната цезия или электролизом с ртутным катодом и графитовым анодом концентрированного раствора хлорида цезия. На катоде образуется амальгама цезия, которая разлагает воду с образованием гидроокиси цезия; при этом выделяется водород.

Водный раствор гидроокиси цезия концентрируют в серебряных сосудах без доступа воздуха (и двуокиси углерода). Только при нагревании до 400° в высоком вакууме (в серебряных сосудах) удается получить безводную гидроокись цезия CsOH . Это белое гигроскопичное вещество с плотностью $3,68 \text{ г/см}^3$ плавится при $272,3^\circ$ (при 400° возгоняется без разложения) и легко растворяется, выделяя тепло, в воде и спирте. CsOH — самое сильное основание; с кислотами оно образует соли одновалентного цезия.

Фторид цезия, CsF , получают, нагревая выше 200° фторгидрид фторида цезия $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ с фторидом аммония или в атмосфере фтористоводородной кислоты. Фторгидрид фторида цезия $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ осаждается в виде расплывающихся бесцветных кристаллов при упаривании раствора карбоната цезия Cs_2CO_3 в избытке фтористоводородной кислоты.

Кубические кристаллы CsF имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием $3,1 \text{ \AA}$, плотностью $3,59 \text{ г/см}^3$; они плавятся при 684° , кипят при 1251° , растворимы в воде и трудно растворимы в спирте. Известны два кристаллогидрата фторида цезия $2\text{CsF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CsF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид цезия, CsCl , встречается в природе в минеральных водах. Он может быть получен несколькими способами: нейтрализацией гидроокиси или карбоната цезия соляной кислотой; обработкой сульфата цезия хлоридом бария; разложением в вакууме при 400°

$Cs_3Sb_2Cl_9$ или термическим разложением комплексного соединения $Cs_2[PtCl_6]$.

α -Модификация $CsCl$ (устойчивая ниже 460°) — бесцветные кубические кристаллы с объемноцентрированной кубической решеткой (межионное расстояние 3,56 А). В решетке α -модификации $CsCl$ каждый ион Cs^+ окружен 8 ионами Cl^- и каждый ион Cl^- окружен 8 ионами Cs^+ , размещенными в углах куба (рис. 21). Плотность α -модификации $CsCl$ 3,97 г/см³; кристаллы плавятся при 646° , сублимируются при 1300° , растворяются в воде и спирте. Выше 460° α - $CsCl$ превращается в β - $CsCl$, который имеет решетку типа $NaCl$ с межионным расстоянием 3,45 А.

Хлорид цезия образует с хлоридами некоторых элементов ($SbCl_3$, $InCl_3$, $BiCl_3$, $SnCl_4$, $PtCl_4$ и т. д.) мало растворимые двойные или комплексные соли. Благодаря этому свойству $CsCl$ используют в количественном микроанализе. Кроме того, хлорид цезия применяют для получения металлического цезия.

Бромид цезия, $CsBr$, получают обработкой гидроксида, карбоната цезия или порошкообразного поллуцита бромистоводородной кислотой или взаимодействием сульфата цезия с бромидом бария.

$CsBr$ представляет собой растворимые в воде и спирте бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа α - $CsCl$ (межионное расстояние 3,71 А); плотность 4,44 г/см³; т. пл. 636° , т. кип. 1300° .

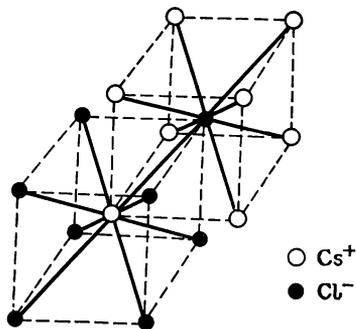
Известны полибромиды цезия $CsBr_3$ и $CsBr_5$, а также хлоробромиды $CsBrCl_2$ и $CsClBr_2$. Бромид цезия с бромидами и хлоридами некоторых элементов образует ацидокомплексы.

Иодид цезия, CsI , выделяют, упаривая ниже 68° растворы, образующиеся при нейтрализации карбоната цезия иодистоводородной кислотой, или реакцией сульфата цезия с иодидом бария.

CsI кристаллизуется в виде растворимых в воде и спирте бесцветных кубических кристаллов (решетка типа α - $CsCl$ с межионным расстоянием 3,95 А); плотность иодида 4,51 г/см³; т. пл. 621° , т. кип. 1280° .

Известны полииодиды цезия CsI_3 , CsI_4 (или Cs_2I_8). Предполагают, что в растворе существуют CsI_7 и CsI_9 . Кроме того, известны хлориды цезия $CsCl_2$ и $CsCl_4$ оранжевого цвета, оранжевые хлоробромиды $CsClBrI$, красно-коричневый иодобромид $CsIBr_2$ и красный иодобромид CsI_2Br .

Сульфид цезия, Cs_2S , образуется в процессе восстановления безводного сульфата цезия в токе смеси газов (30% водорода и 70% азота), а также при нагревании серы с избытком металлического цезия



Р и с. 21. Кристаллическая решетка хлорида цезия $CsCl$.

в вакууме:



Избыток цезия удаляют при нагревании выше 400°.

Белые кристаллы Cs_2S (при нагревании они становятся желтоватыми) плавятся при 500—600°, возгоняются при 700°, растворимы в воде и спирте, а также в расплавленном металлическом цезии.

Известен белый кристаллогидрат $\text{Cs}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и полисульфиды Cs_2S_2 , Cs_2S_3 , Cs_2S_4 , Cs_2S_5 и Cs_2S_6 . Эти полисульфиды окрашены в желтый, оранжевый и красный цвета (окраска усиливается с увеличением содержания серы). Они растворимы в воде, спирте и быстро окисляются на воздухе с образованием тиосульфата цезия и солей тионового ряда. Среди кристаллогидратов полисульфидов упоминаются желтые кристаллы $\text{Cs}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сульфат цезия, Cs_2SO_4 , образуется при взаимодействии серной кислоты с гидроокисью, карбонатом или хлоридом цезия а также при осаждении алюминия аммиаком из цезиевых квасцов $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат цезия выделяется в виде ромбических или гексагональных бесцветных кристаллов, плотность которых 4,24 г/см³; плавится при 1010°, хорошо растворяется в воде и плохо — в спирте; с сульфатами некоторых металлов образует мало растворимые двойные сульфаты и квасцы.

Кислый сульфат цезия CsHSO_4 кристаллизуется в виде орторомбических призм с плотностью 3,35 г/см³; плавится при 150—200°, при кальцинировании переходит в пиросульфат $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Амид цезия, CsNH_2 , получают, нагревая металлический цезий до 120° в атмосфере сухого аммиака. Его можно получить также, охлаждая до —34° раствор металлического цезия в жидком аммиаке или обработкой Cs_2O_2 того же раствора.

CsNH_2 представляет собой белые иглы, которые плавятся при 260°, легко растворимы в аммиаке, энергично реагируют с водой и легко поглощают сухой кислород:



Нитрат цезия, CsNO_3 , выделяется при концентрировании растворов, полученных при действии азотной кислоты на гидроокись или карбонат цезия.

Гексагональные или кубические кристаллы CsNO_3 изоморфны с KNO_3 и RbNO_3 , диамагнитны, имеют плотность 3,687 г/см³, плавятся при 414°, хорошо растворяются в воде и плохо — в спирте.

Известны кислые нитраты цезия типа $\text{CsNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$.

Фосфид цезия, Cs_2P_5 , получается при действии паров фосфора в вакууме на металлический цезий (взятый в избытке). Избыток металлического цезия, не вступившего в реакцию, удаляют отгонкой.

Фосфид цезия имеет коричневый цвет при 300°, желтый — в интервале температур 0—100° и белый — при температуре жидкого азота.

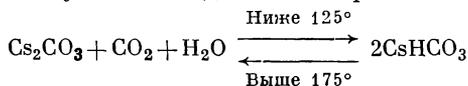
Он растворяется без разложения в жидком аммиаке, но разлагается при соприкосновении с водой.

Карбонат цезия, Cs_2CO_3 , выделяют, упаривая растворы, полученные обработкой гидроксида цезия карбонатом аммония.

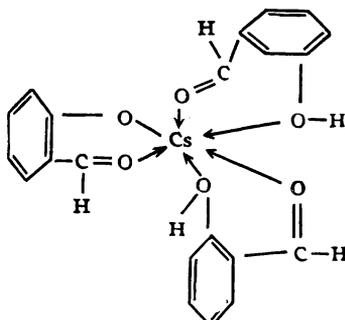
Безводный Cs_2CO_3 (белый порошок или кристаллы) диамагнитен, разлагается при температуре выше 610° , растворим в воде и спирте.

Существуют два кристаллогидрата карбоната цезия $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Кислый карбонат цезия образуется при пропускании газообразной двуокиси углерода через насыщенный раствор карбоната цезия; эта соль кристаллизуется в виде белых призм:



Существуют и другие соединения цезия. Среди них селениты Cs_2SeO_3 и CsHSeO_3 , селенаты Cs_2SeO_4 и CsHSeO_4 , азид CsN_3 , нитрит CsNO_2 , гипофосфит $\text{CsH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты CsH_2PO_4 , $\text{Cs}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, метафосфат $(\text{CsPO}_3)_n$, пирофосфат $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$, тетрафтороборат $\text{Cs}[\text{BF}_4]$, силикат Cs_2SiO_3 , гексафторосиликат $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$, гексахлоростаннат $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, гексахлороплатинат $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$, кислый оксалат $\text{CsH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карбид Cs_2C_2 , цианид CsCN , хромат Cs_2CrO_4 , бихромат $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соли кремневольфрамовой, германовольфрамовой, фосфорновольфрамовой, кремнемолибденовой, германомолибденовой, фосфорномолибденовой кислот: $\text{Cs}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Cs}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Cs}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Cs}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{Cs}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, алкильные и арильные производные CsC_2H_5 и $\text{CsC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Известно также несколько хелатных соединений, например, производное цезия с салициловым альдегидом, которое имеет октаэдрическое строение:



ФРАНЦИЙ Fr

$Z = 87$; ат. вес = 223
Валентность I, заряд +

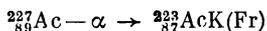
Электронная структура атома франция $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^2 \cdot 6p^6 \cdot 7s^1$

На основании периодического закона Менделеева было предсказано существование щелочного металла — высшего аналога цезия

с порядковым номером 87. При исследовании минералов, содержащих цезий и рубидий, а также морской воды с помощью ряда физических методов (масс-спектрометрии, рентгено-спектрального анализа, оптической спектрографии пламени, искры, дуги и т. д.) не было найдено ни одного устойчивого изотопа с порядковым номером 87.

Элемент с этим порядковым номером, который сейчас называется францием, Аллисоном и Мерфи был назван в 1930 г. виргинием, а Хулубейем в 1938 г. молдавицем.

В 1939 г. Перей установила существование в природе радиоактивного вещества с периодом полураспада 21 мин, которое образуется при распаде актиния:



Кроме природного изотопа франция теперь известны семь других изотопов с меньшим периодом полураспада: ${}_{87}^{213}\text{Fr}$ (19,3 мин), ${}_{87}^{217}\text{Fr}$ (период полураспада очень мал), ${}_{87}^{218}\text{Fr}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ сек), ${}_{87}^{219}\text{Fr}$ (0,02 сек), ${}_{87}^{220}\text{Fr}$ (27,5 сек), ${}_{87}^{221}\text{Fr}$ (4,8 мин), ${}_{87}^{222}\text{Fr}$ (14,8 мин). Они получены искусственно при последовательной трансмутации от ${}_{90}^{232}\text{Th}$. Распад большинства атомов франция сопровождается излучением отрицательных частиц (β^-) и только небольшое число атомов распадается с α -излучением. Схема распада актиния и франция приведена ниже.

В природе франций встречается в ничтожных количествах в полиметаллических урановых рудах; на 3 т урана приходится около 1 г радия, $0,59 \cdot 10^{-3}$ г актиния и $1,34 \cdot 10^{-11}$ г франция.

Из сложных полиметаллических руд франций экстрагируют совместно с актинием и редкоземельными элементами. Для отделения франция соединения актиния растворяют в соляной кислоте. Франций соосаждается с кремневольфрамовой кислотой, затем осадок растворяют в конц. HCl. Полученный раствор разбавляют водой и пропускают через катионообменную смолу, на которой франций задерживается. При элюировании с помощью HCl удается выделить чистый хлорид франция FrCl.

По месту, которое франций занимает в периодической системе, он — аналог цезия. Франций — самый электроотрицательный металл; он расположен в группе щелочных металлов.

Франций растворяется в воде, соляной, серной, азотной, фтористоводородной и других кислотах. Он не осаждается H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4OH , Na_2CO_3 , NaOH, H_2O_2 .

Растворимость солей франция близка к растворимости солей цезия. Ион франция Fr^+ можно осадить из растворов его солей наряду с ионом Cs^+ в виде перхлората FrClO_4 , пикрата $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_3)_3\text{OFr}$, иодата FrIO_3 , тартрата $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOFr}$, гексахлороплатината $\text{Fr}_2[\text{PtCl}_6]$, гексахлороостаннита $\text{Fr}_2[\text{SnCl}_6]$, пентахлорвисмутита $\text{Fr}_2\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пентахлороантимоната $\text{Fr}_2\text{SbCl}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и других солей.

Радиоактивный франций широко применяется в биологии.

Семейств радиоактивных элементов U, Ac, Th, Np

Атомный номер	Символ	Группа	Радиоактивный ряд урана (4n+2)	Радиоактивный ряд актиния (4n+3)	Радиоактивный ряд тория (4n)	Радиоактивный ряд нептуния (4n+1)
93	Np	VII				237 Np 2,25·10 ⁶ год
92	U	VI	238 U 4,5·10 ⁹ год	235 U 7,07·10 ⁸ год		
91	Pa	V	234 U 2,48·10 ⁴ год	231 Pa 3,4·10 ⁻⁴ год		233 Pa 27,4 года
90	Th	IV	234 U 2,48·10 ⁴ год	231 Pa 3,4·10 ⁻⁴ год	232 Th 1,39·10 ¹⁰ год	230 Th 7340 лет
89	Ac	III	234 U 2,48·10 ⁴ год	231 Pa 3,4·10 ⁻⁴ год	232 Th 1,39·10 ¹⁰ год	228 Th 1,91 года
88	Ra	II	226 Ra 1590 лет	223 Ac 11,2 час	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	226 Ra 14,83 года
87	Fr	I		223 Ac 11,2 час	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	223 Fr 4,8 мин
86	Em	0		219 Ac 9,6 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	
85	At	VII	218 At 2 сек	215 At 0,1 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	217 At 0,021 сек
84	Po	VI	218 At 2 сек	215 At 0,1 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	215 Po 4,2·10 ⁻⁶ сек
83	Bi	V	214 Po 163 мкс	211 Bi 2,14 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	213 Bi 44 мин
82	Pb	IV	214 Po 163 мкс	211 Bi 2,14 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	210 Pb 2,14·10 ⁴ года
81	Tl	III	210 Tl 1,32 мин	207 Tl 36,5 мин	228 Th 1,39·10 ¹⁰ год	209 Tl 2,2 мин

Таблица 29

Элемент	Берил- лий Be	Магний Mg	Кальций Ca	Стронций Sr	Барий Ba	Радий Ra
Цвет	Светло-серый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
Кристаллическая структура	Гексагональная компактная	Гексагональная компактная	Гранецентрированная кубическая, гексагональная компактная	Гранецентрированная кубическая, гексагональная компактная	Объемноцентрированная	
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Атомный вес	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226,05
Атомный радиус, А	1,12	1,60	1,97	2,15	2,24	—
Радиус иона Me^{2+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,34; 0,31; 0,35	0,78; 0,65; 0,66	1,06; 0,99; 0,99	1,27; 1,13; 1,12	1,43; 1,35; 1,34	1,52; — 1,37
Атомный объем при 20°, $см^3/г-атом$	4,85	14,0	29,9	33,4	37,7	45,2
Плотность при 20°, $г/см^3$	1,86	1,74	1,55	2,63	3,74	5
Твердость по Бриггеллю, $кг/мм^2$	60	25	13,7	~ 18	42,5	—
Твердость по шкале Мооса	4	2,5	1,5	1,8	3	—
Температура плавления, °С	1284	651	849	771	710	~ 700
Скрытая теплота плавления, $кал/г$	260	82,2	51,7	25,1	13,3	—
Температура кипения, °С	2967	1107	1440	1384	1696	1140
Удельная теплоемкость при 20°, $кал/г \cdot град$	0,397	0,246	0,168	0,174	0,068	—

Коэффициент теплопроводности λ , $\text{кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}\times$ $\times\text{град}^{-1}$ (при 0°)	0,38	0,38	0,30	—	—	—
Сопrotивление $\rho\cdot 10^6$ при 0° , $\text{ом}\cdot\text{см}$	6,6	4,60	4,30	30,7	60	—
Электропроводность ($\text{Hg}=1$)	10,4	20,4	21,8	3	1,5	—
Магнитная восприимчивость $\chi\cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед. (при 18°)	-1,0	0,55	1,10	-0,2	0,9	—
Теплота образования атомов в газообразном состоянии, ккал (при 25°)	76,63	35,9	46,04	39,2	41,96	31
Потенциал $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e$ иони- $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e$ зации, $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e$ <i>эв</i>	9,32 18,20 153,9	7,63 15,10 79,4	6,25 11,87 51,1	5,68 10,86 42,98	5,21 10,19 36,75	5,21 9,96 34,26
Потенциал $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e$ иони- $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e$ зации, $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e$ <i>ккал/моль</i>	214,9 417,6 3533	176,2 344,8 1838	140,8 272,4 1173	131,1 253,0 986	120,1 229,3 818	121,5 — —
Нормальные потенциалы для Me/Me^{2+} (при 25°), <i>в</i>	-1,69	-2,375	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
Валентность	II	II	II	II	II	II
Массовые числа природных изотопов	9	24, 25, 26	40, 44, 42, 48, 43, 46	88, 86, 87, 84,	138, 137, 136, 135, 134, 130, 132	226, 228, 223, 224,
Распространенность элементов в земной коре, <i>вес. %</i>	$6,0\cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,05	$2,0\cdot 10^{-10}$

в различных кристаллических решетках (у бериллия, магния, кальция и стронция — гексагональная компактная кристаллическая структура, у стронция и кальция решетка может быть кубической гранецентрированной, а у бария — гранецентрированная объемная кристаллическая структура). Щелочноземельные металлы обладают низкой электропроводностью. У всех элементов этой группы, за исключением бериллия, много природных изотопов. Последний элемент этой группы, радий, отличается от остальных щелочноземельных металлов природными радиоактивными свойствами.

Типичные свойства элементов главной подгруппы II группы последовательно меняются от кальция к радю; свойства бериллия и магния отчасти отклоняются от общих свойств группы: бериллий несколько похож на алюминий, а магний — на цинк.

Химические свойства элементов главной подгруппы II группы определяются тем, что их атомы всегда легко отдают два электрона и образуют двухвалентные электроположительные ионы. Эти ионы отличаются от ионов щелочных металлов (с тем же числом электронов) меньшим значением ионного радиуса, так как более сильное притяжение электронов положительным зарядом ядра вызывает сжатие.

Электроположительный характер щелочноземельных металлов растет с увеличением атомного номера, так как валентные электроны теряются легче, когда они находятся дальше от ядра.

При изучении дифракции рентгеновских лучей было установлено, что в некоторых соединениях щелочноземельные элементы ведут себя как одновалентные (например, в CaH , CaF , CaCl). Хлорид кальция CaCl получается при 1000° из CaCl_2 и металлического кальция.

Благодаря большому электронному сродству щелочноземельные металлы никогда не встречаются в природе в свободном состоянии, а только в виде соединений (силикатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, арсенатов, титанатов, вольфрамов и т. д.). По распространению в природе кальций занимает первое место, за ним идет магний, барий, стронций и, наконец, бериллий, соединения которого встречаются очень редко.

В отличие от ионов щелочных металлов, ионы щелочноземельных элементов не накапливаются в морской воде, так как их соединения трудно растворимы.

Щелочноземельные металлы, за исключением бериллия, неустойчивы на воздухе, они покрываются тонкой пленкой окислов и теряют блеск. Кальций, стронций и барий хранят без доступа воздуха — в герметически закрытых сосудах или под петролевым эфиром, керосином или парафиновым маслом.

Бериллий и металлический магний разлагают воду при нагревании, а кальций, стронций и барий разлагают воду уже при обычной температуре с образованием гидроксидов и выделением водорода.

Элементы главной подгруппы II группы активны (их нормальные потенциалы находятся между $-1,69$ и $-2,92$ для систем Me/Me^{2+}) и легко растворяются на холоду в разбавленных кислотах, за исключением бария, который растворяется только в концентрированных кислотах (таких, как HNO_3). При растворении щелочноземельных металлов в разбавленных кислотах образуются соответствующие соли и выделяется водород.

При растворении щелочноземельных металлов в сухом жидком аммиаке образуются темно-голубые растворы, из которых при упаривании выделяются соединения $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В присутствии катализаторов эти соединения переходят в амиды $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_2)_2$, которые при нагревании при пониженном давлении переходят в имиды желтого цвета $\text{Me}^{\text{II}}\text{NH}$.

При нагревании щелочноземельные металлы энергично реагируют с водородом, фтором, хлором, бромом, иодом, кислородом, серой, селеном, теллуром, азотом, фосфором, углеродом и кремнием.

Вследствие большого сродства к галогенам и кислороду щелочноземельные металлы применяют как восстановители для получения многих металлов и сплавов.

В табл. 30—38 приведены наиболее важные константы соединений щелочноземельных металлов.

Гидроокиси щелочноземельных металлов $\text{Me}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ мало растворимы в воде и их основной характер возрастает не от амфотерного $\text{Be}(\text{OH})_2$, а от $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Бериллий и магний образуют основные карбонаты переменного состава, а кальций, стронций, барий и радий образуют нейтральные или кислые карбонаты.

Мало растворимые соединения кальция, стронция и бария — это фториды, сульфаты, фосфаты, хроматы, оксалаты и некоторые другие соли.

Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в красно-кирпичный цвет, соли стронция и радия — в красно-карминовый и соли бария — в зеленовато-желтый цвет.

Щелочноземельные металлы могут образовывать ковалентные соединения общей формулы MeR_2 (где R — алкильный или арильный органический радикал), которые бывают простыми или двойными: $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sr} - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Диалкильные производные кальция, стронция, бария получают действием соответствующих металлов на раствор метил- или этилиодида в пиридине.

При обработке кальция, стронция и бария в эфире раствором алкил- или арилиодида образуются производные типа $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$, ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Щелочноземельные металлы получают чаще всего электролизом расплавленных галогенидов (за исключением бария, который обра-

Таблица 30

Вид	BeO		MgO		CaO		SrO		BaO	
	Белый аморфный порошок	Гексагональные бесцветные кристаллы	Белый аморфный порошок	Кубические бесцветные кристаллы	Белый аморфный порошок	Кубические бесцветные кристаллы	Белый аморфный порошок	Кубические бесцветные кристаллы	Белый аморфный порошок	Кубические гексагональные кристаллы (бесцветные)
Плотность, g/cm^3	—	3,01	2,74	3,58	3,46	3,37	3,93	4,70	—	Кубическая модификация 5,72, гексагональная модификация 5,32
Молекулярный вес	25,014		40,314		56,079		103,619		153,339	
Температура плавления, °C	2530		2800		2580		2430		1923	
Температура кипения, °C	~ 3900		3600		2850		2703		~ 2000	
Теплота образования, $ккал/моль$	145,3		145,76		151,7		140,8		133,1	
Растворимость в воде	Плохая		Плохая		Хорошая		Хорошая		Хорошая	
Растворимость в кислотах	Плохая		Хорошая		Хорошая		Хорошая		Хорошая	
Восстанавливаются при нагревании	Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, CaC ₂ , ферросилиций		K, Ca, C, Si, ферросилиций, CaC ₂		Na, K, Be, Mg, Al, Si, Ti, ферросилиций и алюминат		K, Mg, Al, Si, W, ферросилиций		Mg, Zn, Al, Si, цианиды щелочных металлов	

Таблица 31

	BeF ₂	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Вид	Бесцветный аморфный	Бесцветные тетраэдрические кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы
Молекулярный вес	47,008	62,308	78,076	125,617	175,337
Плотность при 20°, г/см ³	1,99	3,13	3,18	4,24	4,83
Температура плавления, °С	803	1396	1403	1190	1280
Температура кипения, °С	1159	2239	2500	2489	2137
Теплота образования, ккал/моль	240,8	263,5	290,2	288,9	287,9
Растворимость в воде	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая

Таблица 32

	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Кристаллическая структура	Игольчатая	Гексагональная	Кубическая	Кубическая	Моноклинная
Молекулярный вес	79,918	95,218	110,986	158,526	208,246
Плотность при 20°, г/см ³	1,89	2,32	2,15	3,05	3,86
Температура плавления, °С	440±10	715	782	873	962
Температура кипения, °С	520	1412	1600	—	1560
Теплота образования, ккал/моль	112,6	153,3	190,60	197,87	205,28
Гидраты (число молекул Н ₂ О)	4	12, 8, 6, 4, 2, 1	6, 4, 2, 1	6, 2, 1	2, 1
Аммиакаты (число молекул NH ₃)	1, 2, 6, 4, 2	6, 4, 2	8, 4, 2, 1	8, 2, 1	2, 1

Таблица 33

	BeBr ₂	MgBr ₂	CaBr ₂	SrBr ₂	BaBr ₂
Вид	Игольчатые бесцветные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные игольчатые кристаллы	Бесцветные игольчатые кристаллы	Бесцветные кристаллы
Молекулярный вес	168,830	184,130	199,898	247,438	297,158
Плотность при 20°, г/см ³	3,46	3,72	3,35	4,22	4,78
Температура плавления, °C	490	700	765	643	847
Температура кипения, °C	520	—	810	Разл.	—
Теплота образования, ккал/моль	88,4	123,9	162,2	171,1	180,4
Гидраты (число молекул H ₂ O)	4	10, 6, 4	6	6, 2, 1	2, 1
Аммиакаты (число молекул NH ₃)	10, 6, 4	6	8, 6, 2, 1	8, 2, 1	8

Таблица 34

	BeI ₂	MgI ₂	CaI ₂	SrI ₂	BaI ₂
Вид	Игольчатые бесцветные кристаллы	Гексагональные бесцветные кристаллы	Бесцветные пластинки	Бесцветные пластинки	Бесцветные кристаллы
Молекулярный вес	262,821	278,120	293,888	341,428	391,148
Плотность при 20°, г/см ³	4,32	4,25	3,95	4,55	4,92
Температура плавления, °C	510±10	650	575	402	740
Температура кипения, °C	590	—	718	Разл.	—
Теплота образования, ккал/моль	39,4	86,8	128,6	136,2	144,8
Гидраты (число молекул H ₂ O)	4	12, 10, 8, 6	7, 6	6, 2, 1	7, 6, 2, 1
Аммиакаты (число молекул NH ₃)	13, 6, 4	6, 2	8, 6, 2, 1	6, 2, 1	10, 9, 8, 6

Таблица 35

	BeS	MgS	CaS	SrS	BaS
Вид	Серовато-белые кристаллы	Кубические бесцветные или желто-розовые кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы	Кубические бесцветные или слегка зеленоватые кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы
Молекулярный вес	41,076	56,376	72,144	119,684	169,404
Плотность при 20°, г/см ³	2,36	2,79	2,18	3,64—3,70	4,25
Температура плавления, °C	—	Выше 2000	Выше 2000	Выше 2000	—
Теплота образования, ккал/моль	56,1	84,39	115,3	113,1	111,2
Гидролизуется до	Be(OH) ₂ + H ₂ S	MgO + Mg(HS) ₂ + H ₂ S	Ca(OH) ₂ + Ca(HS) ₂	Sr(OH) ₂ + Sr(HS) ₂	Ba(OH) ₂ + Ba(HS) ₂

Таблица 36

	BeSO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
Вид	Бесцветные микрокристаллы	Бесцветные кристаллы	Бесцветные ромбические или моноклинные кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные ромбические или моноклинные кристаллы
Молекулярный вес	105,074	120,374	136,142	183,682	233,402
Плотность при 20°, г/см ³	2,44	2,66	2,96	3,96	4,50
Температура плавления, °C	550—600 (разл.)	1124 (разл.)	1193 переходит в моноклинную 1450 (разл.)	1580 (разл.)	1149 переходит в моноклинную 1580
Теплота образования, ккал/моль	276,47	301,08	335,72	341,22	345,28
Растворимость в воде	Гидролизуется	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая
Гидраты (число молекул H ₂ O)	4	12; 7; 6; 5; 4; 3; 2; 1	2; 0,5	—	—

Таблица 37

	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Вид	Бесцветные кристаллы	Бесцветные моноклинные кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы	Бесцветные кубические кристаллы
Молекулярный вес	205,038	256,414	164,090	211,630	261,350
Плотность при 20°, г/см ³	—	1,464	2,360	2,986	3,245
Температура плавления, °С	61	95	561	570	592
Теплота образования, ккал/моль	—	623,90	225,3	234,4	238,28
Растворимость в воде	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Растворимость в спирте	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Плохая	Плохая
Гидраты (число молекул H ₂ O)	4; 3; 2	9; 6; 2	4; 3; 2	4	4; 2

Таблица 38

	$\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
Вид	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные тригональные кристаллы	Бесцветные гексагональные (кальцит), ромбические (арagonит) кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы (витерит) устойчивы до 811°; гексагональные — до 811—982°; кубические — выше 982°
Молекулярный вес	141,083	84,321	100,089	147,630	197,350
Плотность при 20°, г/см ³	—	3,04	2,71 (кальцит); 2,93 (арagonит)	3,70	4,43
Температура разложения, °С	—	450	850 (кальцит); 894 (арagonит)	1289	1450
Теплота образования, ккал/моль	—	267,39	288,45	291,2	291,3
Растворимость в воде	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая

зуется при алюмо- или кремнетермическом восстановлении его окисла).

Металлический бериллий очищают методом зонной плавки, а магний, стронций, кальций и барий — перегонкой в вакууме или в атмосфере инертного газа (аргона).

С физиологической точки зрения кальций и магний — необходимые элементы живых клеток человека, животных и растений. Между ионами кальция Ca^{2+} и ионами одновалентных элементов Na^+ , K^+ и частично Mg^{2+} в организме человека и животных существует антагонизм. Ионы магния Mg^{2+} поступают в организм человека и животных с растительной пищей (так как магний входит в состав хлорофилла), а ионы Ca^{2+} — с молочными и растительными продуктами.

Ca^{2+} является составной частью скелета позвоночных, он участвует в коагуляции крови и встречается во всех органических физиологических растворах (в крови, молоке, моче и т. д.).

Соединения стронция не ядовиты для человека и животных, для растений они ядовиты.

Соединения бария для человека, животных и растений очень токсичны; смертельная доза для взрослого человека равна приблизительно 0,2 г соли.

БЕРИЛЛИЙ Be

$Z = 4$; ат. вес = 9,013

Валентность II, заряд $2+$

Массовое число природного изотопа 9

Электронная структура атома бериллия: $K \cdot 2s^2$

Электронная структура атома и иона бериллия Be^{2+} (для $1s$ - и $2s$ -орбиталей):



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Природные соединения бериллия известны давно. Это — драгоценные камни: зеленые изумруды, зеленовато-желтые бериллы, золотистые хризобериллы, голубые аквамарины. Красивые легенды, связанные с этими драгоценными камнями, встречаются в арабской и персидской мифологии, в сочинениях известного римского натуралиста I в. н. э. Плиния Старшего.

В 1797 г. Люис Николас Вокелен получил из кристаллов берилла соли бериллия. На вкус они были сладкими, и элемент получил название «глициний» (от греческого «гликос», что означает сладкий). Вокелен установил, что этот элемент входит в состав изумру-

дов, бериллов и аквамаринов. Во Франции до настоящего времени сохранилось название «глюциний».

В чистом виде бериллий был получен в 1827 г. Бусси во Франции и Вёлером в Германии. В чистом кристаллическом состоянии бериллий был получен в 1898 г. Лебо путем электролиза расплавленных хлоридов $\text{BeCl}_2 \cdot \text{NaCl}$.

В 1925 г. Шток и Гольдшмидт получили электролизом расплавленного хлорида бериллия металлический бериллий 99%-ной чистоты. Более чистый металлический бериллий был получен значительно позднее из-за трудностей с разработкой залежей бериллия и технологии химического отделения. Кроме того, первые образцы металлического бериллия (полученные металлургическим восстановлением) были хрупкими.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Бериллий вследствие активности не встречается в свободном состоянии. Его соединения (силикаты и алюминаты) в различных минералах встречаются редко и содержат малое количество бериллия. Содержание этого элемента в земной коре составляет $6,0 \cdot 10^{-4}$ вес. %. Самые важные минералы бериллия — силикаты.

Берилл представляет собой силикат алюминия и бериллия $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, который содержит 14,15% Be; он встречается в виде прозрачных гексагональных призм, окрашенных в различные цвета: зеленовато-белый, желтый, зеленовато-желтый, светло-зеленый, иногда розовый. По цвету различают следующие разновидности: изумруд (прозрачные кристаллы, интенсивно окрашенные в светло-зеленый цвет благодаря приблизительно 0,3%-ному содержанию Cr_2O_3), аквамарин (прозрачные кристаллы красивого голубого цвета), воробьевит (прозрачные кристаллы, содержащие цезий, окрашенные в розовый цвет), гелиодор (желтые прозрачные кристаллы, содержащие небольшое количество окиси железа).

Все разновидности берилла имеют стеклянный блеск, твердость 7,5—8 по шкале Мооса и плотность 2,53—2,91 г/см^3 . Их используют как драгоценные камни, поскольку они прозрачны, красиво окрашены и имеют большую рефракцию. Залежи берилла (они бывают жильными или россыпными) находятся в Бразилии, Колумбии, Индии, СССР, Канаде, США, Египте, Норвегии, Англии, Румынии и других странах. В пегматитах бериллу сопутствует кварц, ортоклаз, слюда, флюорит, хризоберилл, лепидолит, фенакит, топаз, корунд, турмалин, касситерит, колумбит и другие минералы. Бериллиевые руды служат для получения солей и окиси бериллия (а значит, и металлического бериллия).

Хризоберилл, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, содержит 19,8% BeO и встречается в виде золотистых кристаллов (желтых, зеленовато-желтых, редко зеленых) с плотностью 3,5—3,8 г/см^3 и твердостью 8,5 по шкале Мооса.

Фенакит, Be_2SiO_4 , содержит 45,5% BeO и очень редко встречается в залежах (в Норвегии); прозрачные призматические кристаллы окрашены в желтый цвет, их твердость по шкале Мооса 7,5, плотность 2,96 — 3 г/см³.

Гельвин, $\text{Mn}_8 [(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2]$, содержит 13,6% BeO и встречается в виде желтых (или желто-коричневых, красно-коричневых, редко зеленых) полупрозрачных кубических кристаллов, твердость которых 6—6,5 по шкале Мооса и плотность 3,16—3,36 г/см³.

Кроме этих минералов упоминаются еще бромеллит BeO , бериллонит NaBePO_4 , эвклаз $\text{BeSiAlO}_4(\text{OH})$, гадолинит $\text{Be}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_2$, эдимит $\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, левкофанит $\text{NaBeCa}[(\text{SiO}_3)_2\text{F}]$, даналит $\text{Fe}_4\text{SSi}_3\text{Be}_3\text{O}_{12}$.

ПЕРЕРАБОТКА БЕРИЛЛОВЫХ РУД

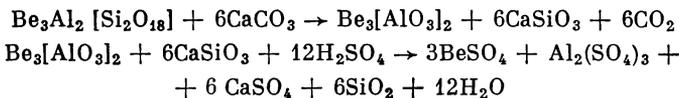
До настоящего времени берилловые руды применяют для промышленного получения солей и окиси бериллия, из которых, в свою очередь, получают технический металлический бериллий.

Минералы, содержащие около 0,5% BeO , обогащают до содержания в них 11—13% BeO различными методами концентрирования (ручное отделение полезной руды от породы, по весу, флотация). Процесс обогащения руд методом флотации подробно описан в разделе, посвященном переработке медных руд.

Концентраты берилла могут быть разложены с помощью CaCO_3 или Na_2CO_3 либо $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, сплавлением со щелочами или бисульфатами, прямым хлорированием в серной или фтористоводородной концентрированных кислотах.

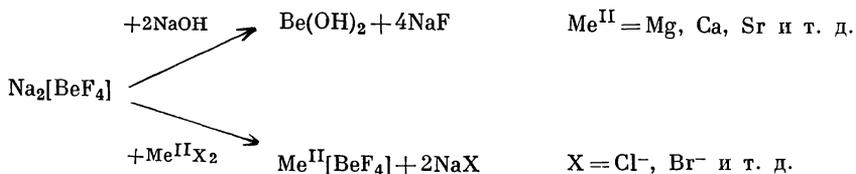
Переработка концентратов берилла по известково-сульфатному методу

Щелочноземельные концентраты берилла разрушаются при нагревании с CaCO_3 до 900—1000° во вращательной печи. При этом на 2 вес. ч. концентрата берут 1 вес. ч. мелкоизмельченного известняка. После охлаждения синтезированный продукт измельчают и обрабатывают конц. H_2SO_4 в автоклаве или реакторе:



При обработке концентрированного до плотности 1,32 раствора сульфатом аммония образуются алюмоаммониевые квасцы, которые выделяются при 15° в виде бесцветных октаэдрических кристаллов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, так как у этого соединения более низкая растворимость, чем у сульфата бериллия. Обычно вместе с алюмоаммониевыми квасцами выпадает и сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, поскольку примеси магния всегда встречаются в минералах бериллия.

ла, получают гидроокись бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$) можно перевести в окись или хлорид бериллия) или тетрафторобериллат щелочно-земельного металла (которые можно применять для получения металлического бериллия):



ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

Металлический бериллий получают электролизом расплава $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$, а также металлотермическим восстановлением (без доступа воздуха) смеси галогенида бериллия и галогенида щелочного (щелочноземельного) металла или окиси бериллия. Получение чистого бериллия — одна из самых трудных задач металлургии.

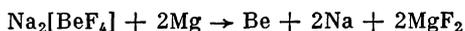
Электролиз расплава $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$

В процессе электролиза при 350° расплава $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$, образованного из равных весовых количеств BeCl_2 и NaCl , на катоде выделяется металлический бериллий в виде чешуек. Эвтектическая смесь из 58,7 вес.%, BeCl_2 и 41,3 вес.% NaCl плавится при 215° . Электролит защищают от атмосферной влаги, так как BeCl_2 очень гигроскопичен. Электролиз ведут в никелевом сосуде с толщиной стенок 2—3 мм, который служит катодом и обогревается извне электрической печью. В качестве анода используют графитовые электроды. В промышленных условиях электролиз проводят в сериях электролизеров; каждая серия состоит из десяти электролизеров, собранных в две группы. Они работают попеременно (по 24 час) и питаются электрическим током 500 а (напряжение 40—50 в). В то время как одна группа из пяти электролизеров работает, из другой группы электролит переходит через сифон в первую (там, добавляя соли, состав электролита доводят до необходимой концентрации) и извлекают чешуйки металлического бериллия, осевшего на стенках электролизеров. Чешуйки металлического бериллия, отжатые на прессе, промывают водой и разбавленной HNO_3 , затем сушат на центрифуге, прессуют в виде брикетов и затем плавят при 1400° в атмосфере кислорода в тигле, изготовленном из BeO .

Металлотермическое восстановление галогенидов бериллия

При металлотермическом восстановлении в вакууме смеси галогенида бериллия (BeF_2 или BeCl_2) с фторидом (хлоридом) щелочного или щелочноземельного металла (лития, натрия, калия, магния,

кальция, цинка или алюминия) образуется металлический бериллий. В случае восстановления $\text{Na}_2[\text{BeF}_6]$ металлическим магнием при нагревании в вакууме после отгонки избытка магния и натрия металлический бериллий при затвердевании образует слой, отделяющийся от фторида магния:



Металлотермическое восстановление окиси бериллия

При восстановлении окиси BeO в вакууме нагреванием ее со щелочными металлами, магнием, кальцием, алюминием, титаном, ферросилицием образуется металлический бериллий и окись металла-восстановителя.

Когда восстанавливают смеси окислов $\text{BeO} + \text{CuO}$, $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BeO} + \text{NiO}$ с углем в электрической печи (при $1800\text{--}2000^\circ$), то образуется медно-, алюминий- и никель-бериллиевые сплавы, содержащие 4—5% бериллия. Эти сплавы используют для получения других сплавов с меньшим содержанием бериллия, которые применяют в машиностроении.

ОЧИСТКА

Металлический бериллий очищают перегонкой в вакууме или зонной плавкой (метод рассматривается в разделе, посвященном очистке металлического германия).

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бериллий — светло-серый блестящий металл, кристаллизующийся в компактной гексагональной системе. У него меньший атомный радиус и атомный объем, чем у остальных элементов группы, и малая плотность — $1,86 \text{ г/см}^3$ при 20° . По сравнению с другими щелочноземельными металлами бериллий — самый тугоплавкий (т. пл. 1284°), самый высококипящий (т. кип. 2967°); у него самая высокая теплота образования атомов в газообразном состоянии ($76,63 \text{ ккал}$ при 25°).

Металлический бериллий диамагнитен, его твердость 4 по шкале Мооса; он прочен, пластичен, ковок, хорошо обрабатывается горячим прессованием. Металлический бериллий вводят в сплавы для улучшения прочности и эластичности металлических изделий.

Известны многочисленные сплавы металлического бериллия с медью, никелем, магнием, алюминием и другими металлами.

Интерметаллические соединения бериллия, названные «бериллидами», плавятся при высокой температуре и обладают большой твердостью. Так, NbBe_2 имеет т. пл. 1880° , $\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$ плавится при 1980° и ZrBe_{13} — при 1920° .

Теплопроводность бериллия низкая, а электропроводность почти в 5 раз ниже, чем у меди, но в 10 раз выше, чем у ртути.

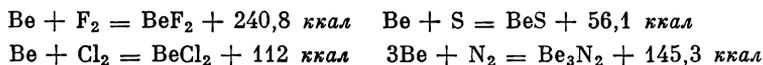
В спектре бериллия три цвета: зеленый, голубой, индиго.

Бериллий в 16—17 раз более прозрачен для рентгеновских лучей, чем алюминий.

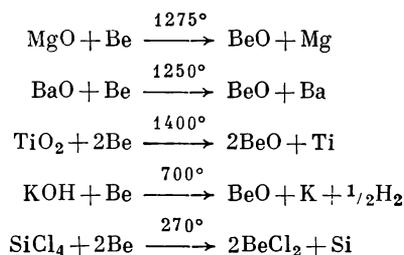
С химической точки зрения бериллий — активный металл, с высоким сродством к кислороду, галогенам и другим элементам.

В сухом воздухе бериллий устойчив к коррозии, так как на его поверхности образуется защитная пленка BeO . Нагретый порошок бериллия горит в сухом кислороде ярким пламенем с образованием BeO . В компактном состоянии при нагревании выше 800° бериллий окисляется до BeO . При нагревании металлический бериллий разлагает воду с образованием Be(OH)_2 и выделением водорода.

Порошкообразный металлический бериллий взаимодействует при нагревании с галогенами (интенсивно горит во фторе и хлоре), серой, селеном, теллуром, азотом, фосфором, углеродом и кремнием:



Благодаря большому сродству к кислороду и галогенам металлический бериллий восстанавливает при нагревании в вакууме многочисленные окислы, гидроокиси, галогениды, фосфаты, арсенаты, силикаты и бораты. Ниже приведены примеры реакций восстановления:



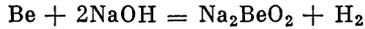
При нагревании металлического бериллия в газообразном аммиаке до 1000° образуется Be_3N_2 . В токе ацетилена при 450° образуется BeC_2 .

Нормальный потенциал бериллия — 1,69 в для системы Be/Be^{2+} при 25° . Бериллий обладает амфотерными свойствами и растворяется, как и алюминий, в концентрированных кислотах (кроме HNO_3 , в которой он пассивируется) и сильных основаниях с выделением водорода и образованием солей или гидроксосоединений.

Разбавленная или концентрированная соляная кислота и разбавленные серная и азотная кислоты реагируют с бериллием как на холоду, так и при нагревании, образуя соли и выделяя водород. Концентрированная серная кислота при нагревании растворяет берил-

лий; при этом выделяется двуокись серы (или даже сероводород). HCl, HBr и HI в газообразном состоянии легко взаимодействуют с бериллием при температуре сублимации образующегося галогенида.

Если растворять порошкообразный металлический бериллий в расплавленных гидроксидах щелочных металлов, то образуются бериллаты и выделяется водород:

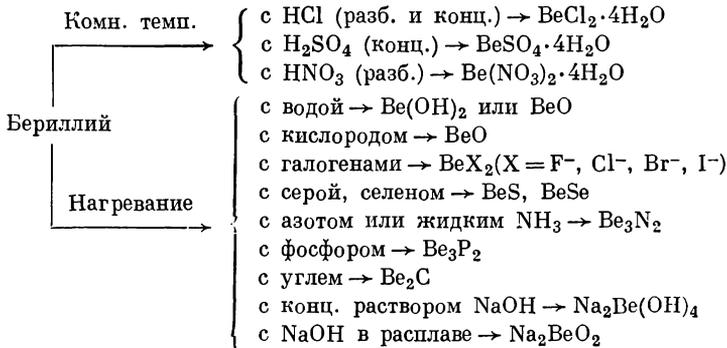


Органические кислоты (уксусная, лимонная, яблочная и другие) слабо взаимодействуют с металлическим бериллием, так как этому препятствует слой окиси BeO на поверхности металла.

Благодаря химической активности металлический бериллий вытесняет серебро, таллий, олово и свинец из растворов галогенидов.

Замещение бериллием цинка, ртути, никеля или кобальта в водных растворах их солей идет быстрее в спиртовой или аммиачной среде.

Более наглядно химическая активность бериллия показана на схеме.

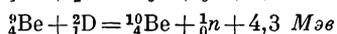
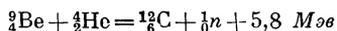


С физиологической точки зрения металлический бериллий и его соединения ядовиты. Порошок и пары, которые попадают в организм человека через дыхательные пути, опасны. Отравление бериллием, называемое «бериллезом», может привести к смерти.

ПРИМЕНЕНИЕ

Сверхчистый (ядерно чистый) металлический бериллий, полученный современными методами вакуумной металлургии, применяют как материал для термоядерных реакторов, поскольку у него хорошая термическая устойчивость, большая механическая прочность, устойчивость к химической коррозии; кроме того, бериллий не задерживает освободившиеся нейтроны при распаде ядерного горючего в реакторе. Бериллий способен испускать нейтроны при бомбардировке атомами легких элементов (гелия и дейтерия), поэтому его

применяют как источник нейтронов:



Первая реакция протекает при прямой бомбардировке ампулы с порошкообразным бериллием и сопровождается образованием нескольких сот тысяч нейтронов в секунду. Вторая реакция идет в циклотроне при высокой энергии электронов: выделяется 10^{12} нейтрон/сек.

Из прокатанного металлического бериллия изготавливают окна рентгеновских трубок, так как через этот металл легко проникают рентгеновские лучи.

Чистый бериллий используют в акустике, поскольку звуковые волны проходят по нему с большой скоростью.

В сплавах с медью, никелем, магнием, алюминием и другими металлами, содержащих 0,2—2,5% бериллия, он увеличивает твердость, стойкость и эластичность основного металла.

Бериллиевые бронзы (медно-бериллиевые сплавы), содержащие 2—3% Be, отличаются высокой усталостной прочностью, стойкостью к коррозии, большой твердостью, хорошей электропроводностью и теплопроводностью. Их применяют для изготовления деталей машин. Из сплава, содержащего 96,45% Cu, 2,25% Be и 1,1—1,3% Ni, изготавливают инструменты, которые не должны искрить при работе с легко воспламеняющимися и взрывчатыми веществами. Сплавы бериллия с магнием и с алюминием применяют в авиации, а сплавы бериллия с никелем — для изготовления некорродирующих пружин и хирургических инструментов.

Бериллий может применяться в качестве раскислителя легких сплавов, алюминиевых бронз и т. д.

Известно также, что сплавы бериллия антимагнитны и обладают большой стойкостью в воде и на воздухе.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения, в которых бериллий выступает в виде двухвалентного катиона Be^{2+} и соответственно гидратированного катиона $\text{Be}[(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а также небольшое число соединений, куда бериллий входит в виде аниона BeO_2^{2-} : $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{BeX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-$).

Большинство солей бериллия бесцветны, со сладким привкусом; их водные растворы имеют кислую реакцию.

Некоторые соединения бериллия подобны соединениям алюминия. Например, гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ амфотерен и образует бериллаты или гидроксобериллаты, соответствующие анионам BeO_2^{2-} : $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Растворимые соли бериллия сильно гидролизуются в водном растворе и легко растворяют окись BeO

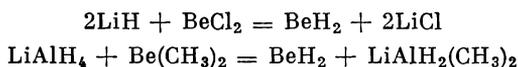
с образованием основных солей. Галогениды бериллия (фторид или хлорид) образуют с галогенидами щелочных металлов кислотосоли, в которых бериллий имеет координационное число 4: $[\text{BeF}_4]^{2-}$ и $[\text{BeCl}_4]^{2-}$.

Из соединений бериллия, растворимых трудно в воде, хорошо известны бесцветные кристаллы ортофосфата $\text{NH}_4\text{BePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксалата $\text{K}_2\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, а также желтый ацетат $\text{NaBe}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ион Be^{2+} образует хелатные соединения с этилендиамином или ацетилацетоном. В комплексных соединениях ион Be^{2+} имеет максимальное координационное число 4 из-за очень малого ионного радиуса (0,35 А). У тетракоординированного бериллия тетраэдрическая структура $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$.

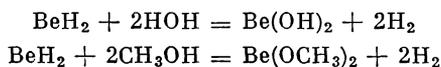
Неорганические соединения

Гидрид бериллия, BeH_2 , получают в виде осадка при перемешивании гидроксида лития с хлоридом бериллия или литийалюминийгидридом с диметилбериллием при 20° в сухом эфире:

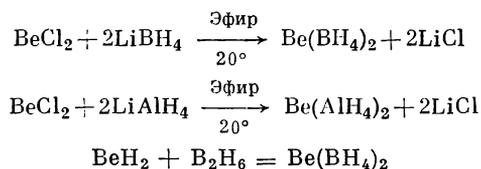


При непосредственном взаимодействии составных элементов гидрид бериллия не образуется, так как металлический бериллий реагирует с водородом только при нагревании выше 1000° .

Гидрид бериллия представляет собой белое твердое вещество, плохо растворимое в эфире; BeH_2 разлагает воду и спирты и легко реагирует с диметиламином:



Известны двойные гидриды $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$, которые получают по реакциям:



Оксид бериллия, BeO , получают в промышленности из концентратов берилла (об этом упоминалось в разделе, посвященном переработке берилла). В лаборатории оксид бериллия можно получить нагреванием металлического бериллия выше 800° или прокаливанием на воздухе гидратов галогенидов, гидроокиси, сульфата, нитрата, карбоната или оксалата бериллия.

При прокаливании $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до 1000° образуется белый аморфный порошок BeO , который плавится при 2530° , плохо растворяется в воде, поглощает переменное количество воды при обычной температуре без образования $\text{Be}(\text{OH})_2$ и имеет амфотерный характер: растворяется как в разбавленных кислотах, так и в щелочах, образуя соли.

Охлаждая окись бериллия, расплавленную при 2530° , можно выделить бесцветные гексагональные кристаллы BeO с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$ и твердостью 9 по шкале Мооса. Они тугоплавки, плохо растворяются в воде и кислотах, инертны по отношению к многочисленным химическим реагентам и очень устойчивы при нагревании.

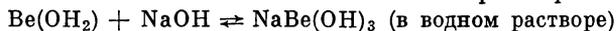
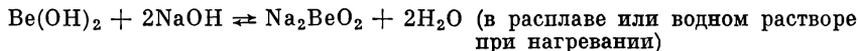
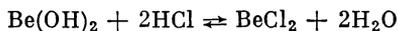
BeO можно восстановить при высокой температуре натрием, калием, магнием, кальцием, алюминием, кремнием, титаном, ферросилицием, карбидом кальция и другими веществами до металлического бериллия.

Фтор и хлор при нагревании реагируют с BeO , а бром и иод не реагируют. Прокаливая BeO с углем до 2400° , получают карбид бериллия Be_2C красновато-желтого цвета. Если восстанавливать окись бериллия при высокой температуре кремнием или бором, взятыми в избытке, то образуется силицид или бромид бериллия.

Окись бериллия применяют в качестве катализатора, как огнеупорный материал для изготовления тиглей, внутренней облицовки электрических печей, абразивных втулок, а также в стекольной промышленности.

Гидроокись бериллия, $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получают в виде геля при обработке солей бериллия разбавленными кислотами, гидроокисями щелочных металлов или гидроокисью аммония; ее можно получить также гидролизом нитрида Be_3N_2 или фосфида Be_3P_2 .

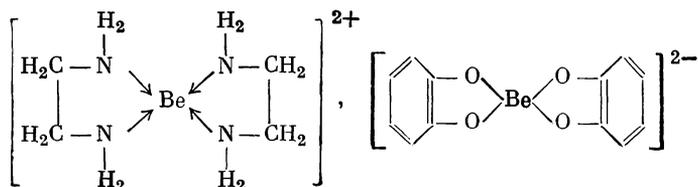
$\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гелеобразное белое вещество амфотерного характера, трудно растворимое в воде и растворяющееся в разбавленных минеральных кислотах (HCl , HF , H_2SO_4), концентрированных растворах гидроокисей или карбонатов щелочных металлов с образованием солей:



При растворении гидроокиси бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворах минеральных солей бериллия (галогенидов, сульфатов, селенатов и т. д.) или в растворах органических солей бериллия образуются основные соли.

$\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяется в растворе этилендиамина, диметиламина, *n*-дипропиламина, в щелочном растворе пирокатехина,

образуя хелатные соединения, которые содержат ионы типа



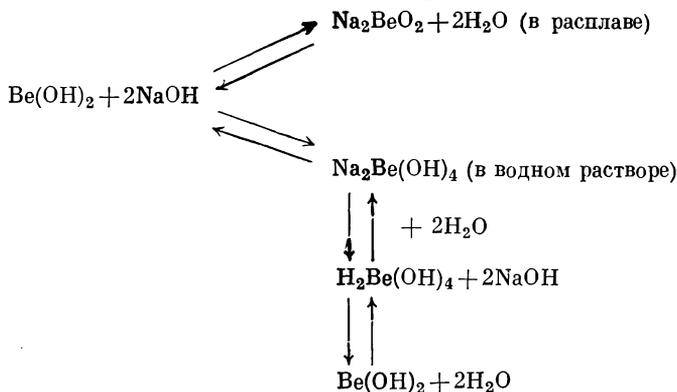
Нагревая $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до 120° или высушивая его над конц. H_2SO_4 , удается получить аморфную гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, которая может быть переведена в метастабильную кристаллическую модификацию $[\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2]$ кипячением в аммиаке или воде или в стабильную кристаллическую модификацию $[\beta\text{-Be}(\text{OH})_2]$ обработкой NaOH или KOH при нагревании.

Аморфная гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ поглощает газообразный CO_2 и образует основные карбонаты.

Белая кристаллическая модификация $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$ с плотностью $1,920 \text{ г/см}^3$ труднее растворяется в воде, чем аморфная модификация, медленно растворяется в кислотах и не поглощает двуокись углерода.

Модификация $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ представляет собой октаэдрические бесцветные кристаллы с плотностью $1,924 \text{ г/см}^3$, твердые, более инертные и более стабильные при нагревании и по отношению к различным реагентам, чем $\alpha\text{-Be}(\text{OH})_2$.

Бериллаты. В процессе растворения гидроксид бериллия в концентрированных растворах NaOH или KOH на холоду образуются гидросбериллаты $\text{Me}^I[\text{Be}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_2^I[\text{Be}(\text{OH})_4]$, а при сплавлении — безводные бериллаты $\text{Me}_2^I\text{BeO}_2$:

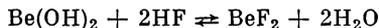


Гидросбериллаты получают в спиртовых растворах для предотвращения гидролиза.

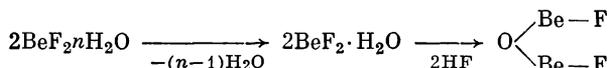
Если концентрировать в вакууме раствор аморфного $\text{Be}(\text{OH})_2$ и KOH в абсолютном спирте, то образуется K_2BeO_2 (белые кристал-

лы, расплывающиеся на воздухе и очень чувствительные к действию двуокиси углерода).

Фторид бериллия, $\text{BeF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяется при упаривании раствора гидроокиси бериллия во фтористоводородной кислоте:



$\text{BeF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде; при нагревании на воздухе они переходят сначала в оксифторид бериллия, а затем в окись бериллия:

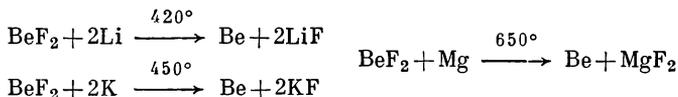


Прокаливая до $440-800^\circ$ остаток, полученный при упаривании водного раствора фторида бериллия (он образуется растворением металлического бериллия во фтористоводородной кислоте), можно получить оксифторид (основной фторид) бериллия состава $5\text{BeF}_2 \cdot 2\text{BeO}$.

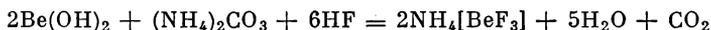
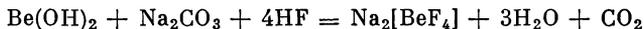
При нагревании до 300° фторобериллата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ в платиновом сосуде в атмосфере газообразного сухого CO_2 , при действии газообразного фтористого водорода на карбид бериллия или газообразного фтора на окись либо на карбид бериллия (при нагревании) образуется безводный фторид бериллия BeF_2 .

BeF_2 — аморфное бесцветное вещество, очень гигроскопичное. Его плотность $1,99 \text{ г/см}^3$, т. пл. 803° , т. кип. 1159° .

Металлотермическим восстановлением фторида бериллия литием, калием или магнием можно получить металлический бериллий:



Фторид бериллия BeF_2 образует с фторидами щелочных металлов фторобериллаты состава $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{BeF}_3]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{BeF}_4]$ и $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Be}_2\text{F}_6]$. Фторобериллаты можно получить также растворением смеси $\text{Be}(\text{OH})_2$ с Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в стехиометрическом количестве фтористоводородной кислоты:



Известны некоторые двойные соли, в состав которых входят фторобериллаты, например $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \cdot \text{Cr}_2[\text{BeF}_4]_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Безводный хлорид бериллия, BeCl_2 , можно получить, пропуская ток сухого газообразного хлора над смесью окиси или гидроокиси бериллия с углем (из сахара) при нагревании до 900° ; действуя фосгеном на окись бериллия, нагретую до 450° в кварцевой ампуле; реакцией четыреххлористого углерода с окисью бериллия, нагретой до

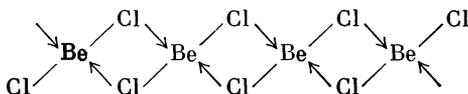
650—700° в кварцевой ампуле; пропуская газообразный HCl над порошком бериллия, нагретым до 500—600°; действуя газообразным HCl на нагретый карбид бериллия.



BeCl₂ представляет собой игольчатые бесцветные кристаллы, чрезвычайно гигроскопичные с плотностью 1,89 г/см³; они плавятся при 440 ± 10° и кипят при 520°. Реакция между BeCl₂ и водой протекает с большим выделением тепла; раствор имеет кислую реакцию:



Безводный полимерный хлорид бериллия можно представить в виде:



При барботировании газообразного HCl через водный концентрированный раствор сиропообразной консистенции выделяется тетрагидрат хлорида бериллия BeCl₂·4H₂O или [Be(H₂O)₄]Cl₂ — расплывающиеся моноклинные кристаллы. Безводный хлорид бериллия BeCl₂ можно восстановить литием, калием, цезием, магнием и другими металлами до элементарного бериллия.

Безводный хлорид бериллия легко присоединяет газообразный NH₃ и различные органические вещества, образуя продукты присоединения BeCl₂·2NH₃, BeCl₂·4NH₃, BeCl₂·6NH₃, BeCl₂·12NH₃, BeCl₂·2R (R — диэтиламин, этилендиамин, анилин, нитробензол, о-толуидин, пиридин, хинолин, ацетон, ацетальдегид, бензальдегид, этиловый эфир и т. д.). Эти продукты, как правило, плохо растворимы в неводных или неспиртовых растворителях.

BeCl₂ с хлоридами некоторых металлов образует комплексные соли Li₂[BeCl₄], Na₂[BeCl₄], Ca[BeCl₄], Ba[BeCl₄], Tl₂[BeCl₄], которые разлагаются при действии воды.

Безводный бромид бериллия, BeBr₂, получают, действуя парами брома или газообразным бромистым водородом на порошкообразный бериллий, нагретый до 480°, или на карбид бериллия, нагретый до 600°, а также нагревая смесь окиси бериллия с углем в парах брома при 1000—1200°.

Безводный бромид бериллия BeBr₂ представляет собой игольчатые бесцветные кристаллы с плотностью 3,46 г/см³; они сублимируются при 490°, гидролизуются в воде и растворяются в абсолютном этиловом спирте и безводном пиридине.

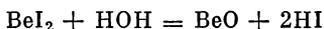
Безводный бромид бериллия BeBr₂ легко присоединяет газообразный и жидкий аммиак, безводный эфир и другие вещества, образуя различные продукты присоединения: BeBr₂·10NH₃, BeBr₂·6NH₃, BeBr₂·4NH₃, BeBr₂·2(C₂H₅)₂O, BeBr₂·(C₂H₅)₂O·3H₂O.

Пары бромиды бериллия действуют на стекло и кварц.

Барботируя газообразный бромистый водород через водный концентрированный раствор бромида бериллия, выделяют тетрагидрат $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2$.

Безводный иодид бериллия, BeI_2 , получают, пропуская пары иода (увлекаемые током водорода) или газообразный иодистый водород над порошком металлического бериллия, нагретым до 600° , или над карбидом бериллия Be_2C , нагретым до 750° .

Расплывающиеся бесцветные игольчатые кристаллы иодида бериллия с плотностью $4,32 \text{ г/см}^3$ плавятся при $510 \pm 10^\circ$, кипят при 590° , растворяются в сероуглероде, спиртах, эфирах, пиридине и других органических растворителях. Под действием воды они разлагаются с образованием окиси бериллия и иодистоводородной кислоты:



В результате этой реакции получить тетрагидрат иодида бериллия $\text{BeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ невозможно.

Если нагревать иодид бериллия на воздухе или в кислороде, то образуется окись бериллия и выделяется иод. При металлотермическом восстановлении иодида бериллия литием, калием или магнием образуется металлический бериллий и иодид соответствующего металла.

В обычных условиях безводный иодид бериллия легко присоединяет газообразный NH_3 , образуя различные аммиакаты — $\text{BeI}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{BeI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{BeI}_2 \cdot 13\text{NH}_3$.

Сульфид бериллия, BeS , получается при взаимодействии паров серы или сероводорода с порошком металлического бериллия, нагретым до $1000\text{—}1300^\circ$, а также при взаимодействии паров серы с безводным хлоридом, иодидом или карбидом бериллия при нагревании в атмосфере сероводорода:



Сульфид бериллия — серовато-белое кристаллическое вещество с плотностью $2,36 \text{ г/см}^3$. При 1300° в вакууме оно фосфоресцирует голубым цветом. BeS разлагается разбавленными кислотами с образованием солей и выделением сероводорода. Кристаллическая решетка BeS типа цинковой обманки (сфалерита) с межатомным расстоянием $2,11 \text{ \AA}$.

В результате сжигания сульфида бериллия в сухом воздухе образуется окись бериллия и сернистый газ.

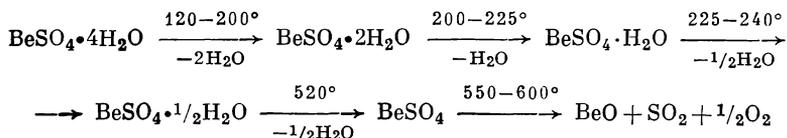
При действии хлора или хлористого водорода сульфид бериллия переходит в хлорид.

Сульфид бериллия чувствителен к влаге, он медленно гидролизует холодной водой и быстро — горячей.

Сульфат бериллия, $[\text{BeSO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, можно выделить, добавляя этиловый спирт в раствор окиси, гидроокиси или основного карбоната бериллия в разбавленной серной кислоте удельного веса 1,1 г/см³.

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ представляет собой псевдокубические бесцветные кристаллы с сильными лучепреломляющими свойствами. Плотность кристаллов 1,713 г/см³, они устойчивы на воздухе при комнатной температуре, растворяются в воде, медленно гидролизуются; в спирте трудно растворимы.

При нагревании тетрагидрат сульфата бериллия постепенно теряет воду, и, в конце концов, образует BeSO_4 , который термически разлагается на BeO , SO_2 и O_2 :

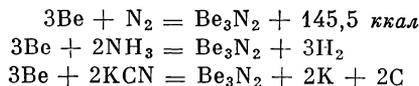


Безводный сульфат бериллия BeSO_4 — бесцветные микрокристаллы с плотностью 2,443 г/см³; разлагаются при 550—600° (во влажном воздухе BeSO_4 переходит в $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), плохо растворяются в конц. H_2SO_4 и этиловом спирте. BeSO_4 легко присоединяет сухой NH_3 , образуя продукты присоединения $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{BeSO}_4 \cdot \text{NH}_3$.

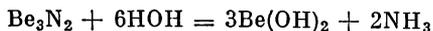
Если растворить гидроокись или основные карбонаты бериллия в водных растворах сульфата бериллия, то образуются основные сульфаты бериллия неопределенного состава.

Обработкой водных растворов сульфата бериллия сульфатами щелочных металлов при нагревании можно получить двойные сульфаты: $\text{BeSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{BeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Нитрид бериллия, Be_3N_2 , образуется в результате нагревания порошка бериллия (до 1000°) в атмосфере азота (или в сухом NH_3), а также при нагревании карбида бериллия в атмосфере азота (до 1250°) или порошка бериллия с NaCN или KCN (до 700°):



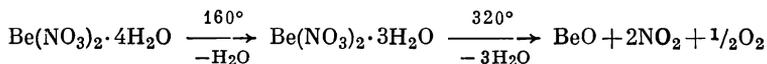
Be_3N_2 — белый кристаллический порошок, т. пл. 2240° (в атмосфере азота), устойчив на воздухе при комнатной температуре и гидролизуются водой:



Под действием концентрированных растворов щелочей и разбавленных растворов сильных кислот нитрид бериллия быстро разлагается.

Нитрат бериллия, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, можно выделить, добавляя конц. HNO_3 в растворы металлического бериллия, гидроокиси или карбоната бериллия в разбавленной HNO_3 . Нитрат бериллия можно также приготовить по реакции двойного обмена между сульфатом бериллия и нитратом бария.

Бесцветные расплывающиеся кристаллы $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ растворимы в воде, спирте, ацетоне; т. пл. 61° . При 160° они переходят в $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при 320° разлагаются на BeO , NO_2 и H_2O :



Известны также кристаллогидраты нитрата бериллия $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; безводный нитрат бериллия неизвестен. Если выпаривать водные растворы нитрата бериллия, то образуются различные основные нитраты неопределенного состава.

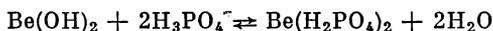
Нитрат бериллия применяют для изготовления муфт накаливания.

Фосфид бериллия, Be_3P_2 , получают действием паров фосфора на порошкообразный металлический бериллий или иодид бериллия, а также обработкой фосфином безводного хлорида бериллия.

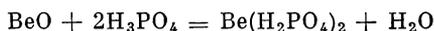
Be_3P_2 — твердое желтое вещество, которое горит в кислороде очень ярким пламенем и гидролитически разлагается при действии воды, образуя гидроокись бериллия и выделяя фосфин PH_3 .

Фосфаты и фосфиты бериллия. Бериллий образует большое число простых фосфатов (гипофосфиты, фосфиты, гипофосфаты, ортофосфаты, пирофосфаты и метафосфаты), двойные фосфаты (ортофосфаты, пирофосфаты) и тройные фосфаты (ортофосфаты). Здесь будут описаны лишь некоторые из них.

$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — однозамещенный ортофосфат бериллия получают в процессе концентрирования (над H_2SO_4) раствора гидроокиси бериллия в ортофосфорной кислоте с плотностью 1,154:



Выпаривая раствор окиси бериллия в небольшом избытке ортофосфорной кислоты при 60° , выделяют кристаллы состава $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворяя нейтральный фосфат бериллия в ортофосфорной кислоте, можно получить в водном растворе однозамещенный ортофосфат бериллия:



$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой очень гигроскопичные кристаллы в виде пластинок.

$\text{BeHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — двухзамещенный ортофосфат бериллия выделяют из водного раствора, образующегося при растворении гидро-

окиси бериллия в ортофосфорной кислоте (в стехиометрических отношениях).

BeHPO_4 неустойчив и легко подвергается превращению:



$\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — средний ортофосфат бериллия получают обработкой растворов солей бериллия избытком разбавленного раствора Na_2HPO_4 при нагревании.

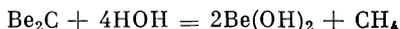
Белые кристаллы $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ трудно растворимы в воде; при нагревании до 100° они переходят в $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ортофосфат бериллия и аммония получают обработкой растворов солей бериллия избытком двухзамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$; он осаждается в виде геля белого цвета.

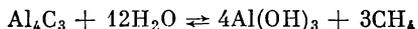
Если к смеси растворов соли бериллия и $(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)$ прибавляют по каплям HCl до растворения выпавшего вначале осадка, а затем нейтрализуют кислоту аммиаком, то при нагревании выпадает кристаллический осадок $\text{BeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Карбид бериллия, Be_2C , образуется при нагревании до 1300° смеси порошкообразного бериллия с мелкодисперсным углем или при прокаливании в электрической печи до 2100° смеси окиси бериллия с углем.

Be_2C — гексагональные красновато-желтые прозрачные кристаллы с плотностью $2,44 \text{ г/см}^3$, гидролизующиеся в присутствии воды:



В этой реакции бериллий проявляет сходство с алюминием, так как при гидролизе Al_4C_3 тоже образуется метан и гидроксид:



При нагревании карбида бериллия с хлором, бромом и фтором образуются соответствующие галогениды.

Газообразные галогеноводороды реагируют с карбидом бериллия, образуя безводные галогениды бериллия. Под действием паров серы карбид бериллия, нагретый до 1000° , переходит в сульфид бериллия BeS .

В результате нагревания карбида бериллия до 1250° в атмосфере азота образуется нитрид бериллия:



Средний карбонат бериллия, $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получают при барботировании двуокиси углерода в водную суспензию гидроокиси берил-

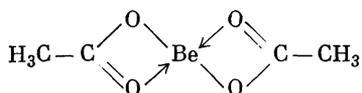
лия. После отделения избытка $\text{Be}(\text{OH})_2$ фильтрат концентрируют в атмосфере CO_2 над серной кислотой.

$\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных призм, которые хорошо растворяются в воде, а при нагревании разлагаются.

Растворяя гидроокись бериллия, осажденную в аммиачной среде, в концентрированном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, получают основные карбонаты $\text{BeCO}_3 \cdot n\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($2 < n < 5$, а m редко превышает 3). Основные карбонаты бериллия растворяются в кислотах, образуя различные соли бериллия. Они легко растворяются также в водных растворах солей бериллия и органических соединений, способных образовывать с ионом бериллия хелатные соединения.

При взаимодействии гидроокиси бериллия с водным раствором карбоната калия или аммония образуются комплексные карбонаты; их можно выделить добавлением этилового спирта.

Ацетат бериллия, $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,



образуется при действии ледяной уксусной кислоты на хлорид бериллия, растворенный в бензоле, или при взаимодействии уксусного ангидрида с основным ацетатом бериллия при 140° .

$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ представляет собой белое твердое вещество, трудно растворимое в воде, спирте, эфире, CCl_4 . Нагретый до 300° ацетат бериллия разлагается; в воде он гидролизуется.

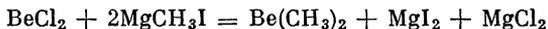
Взаимодействием уксусной кислоты с хлоридом бериллия в водном растворе получают основной ацетат $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$.

Ортосиликат бериллия, Be_2SiO_4 , встречается в природе под названием фенакит; его можно получить в лаборатории, нагревая до $600\text{--}2000^\circ$ BeO с SiO_2 или силикатом лития.

Бесцветные триклинные кристаллы Be_2SiO_4 с плотностью $2,9 \text{ г/см}^3$ плавятся при температуре выше 2000° , плохо растворяются в воде и взаимодействуют с серной и фтористоводородной кислотами.

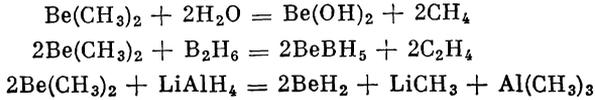
Алкильные производные

Диметилбериллий, $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, получают в атмосфере водорода или азота:



$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ — очень активное кристаллическое вещество, растворимое в эфире, самовоспламеняющееся на воздухе; оно реагирует

с водой, дибораном B_2H_6 (при 95°), LiAlH_4 и горит в CO_2 :



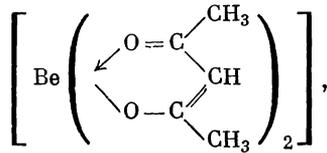
Концентрированный эфирный раствор диметилбериллия загорается на воздухе, а также реагирует с двуокисью углерода с образованием уксусной кислоты.

Диэтилбериллий, $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, — бесцветная жидкость, кипит при температуре около 200° .

Дипропилбериллий, $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, и *дибутилбериллий*, $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, представляют собой бесцветные жидкости.

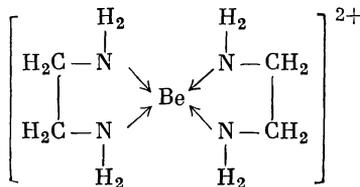
Хелатные соединения

Ацетилацетонат бериллия,



получают при нагревании спиртового раствора ацетилацетона с основным карбонатом бериллия, а также при взаимодействии водного раствора ацетилацетона с раствором, содержащим эквивалентное количество гидроокиси бериллия, растворенной в разбавленной уксусной кислоте, или при обработке водного раствора хлорида бария ацетилацетонатом аммония.

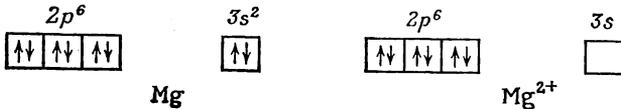
Хелатные ионогенные комплексы бериллия с этилендиамином получают при растворении гидроокиси бериллия в водных растворах этилендиамина. В этом случае образуется комплексный катион бериллия:



Кроме приведенных соединений известны и другие, такие, как иодат $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, периодат $\text{Be}(\text{IO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, сульфит BeSO_3 , селенид BeSe , селенит $\text{BeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, селенат $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, теллурид BeTe , ортоарсенаты $\text{Be}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$, BeHAsO_4 , $\text{Be}_3(\text{AsO}_4)_2$, нормальный формиат $\text{Be}(\text{HCOO})_2$, основной формиат $\text{Be}_4\text{O}(\text{HCOO})_6$, основной пропионат $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_6$, оксалат $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, двойные оксалаты $\text{Li}_2\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, тартрат $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, салицилат $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

МАГНИЙ Mg $Z = 12$; ат. вес = 24,32Валентность II, заряд $2+$

Массовые числа природных изотопов 24, 25 и 26

Электронная структура атома магния $K \cdot L \cdot 3s^2$.Электронная структура атома и иона магния Mg^{2+} (для $2p$ - и $3s$ -орбиталей):**ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА**

Оксид магния (белая магнезия, жженая магнезия) MgO известна издавна; она была названа горькой землей, так как при обработке ее серной кислотой получается горькая соль. Различие между оксидом магния и оксидом кальция установил впервые в 1755 г. Блейк. До конца XVIII столетия белую магнезию MgO нередко путали с черной магнезией (пирролюзитом) MnO_2 .

Восстановлением окиси магния с помощью металлического калия в 1808 г. был получен новый металл, который Дэви назвал «магниум», а Бергманн — «магнезией». Поскольку магний считался непосредственным компонентом талька, то его называли и «тальцием». Название «магний» сохранилось неизменным со времени получения металла Бюсси в 1829 г.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Магний активен и поэтому не встречается в свободном состоянии. Его простые или сложные соединения распространены в неорганическом, растительном и животном мире. В земной коре магний находится в виде карбонатов, галогенидов, сульфатов, силикатов, боратов, фосфатов и других соединений; он входит в состав различных минералов. В земной коре содержится 2,35 вес. % Mg.

При кристаллизации магмы магний выделился в виде силикатов, которые под действием атмосферных агентов перешли в растворимые соли (галогениды, сульфат и т. д.) и были перенесены наземными водами в моря и океаны.

Воды некоторых минеральных источников, например в Румынии и Англии, содержат растворимые соли магния, в основном $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

В хлорофилле — зеленом хелатном соединении, находящемся в листьях растений, ион Mg^{2+} является основой комплекса. Соедине-

ния магния встречаются в водорослях, грибах, папоротниках, в окаменевших ископаемых растениях и во всех тканях животных.

Ниже описаны основные минералы магния.

Магнезит, $MgCO_3$, содержит 47,6% MgO ; он образуется при действии двуокиси углерода (выделяемой живыми организмами морей) или воды, содержащей CO_3^{2-} , на растворы солей магния, которые содержатся в воде морей и океанов. Магнезит встречается в виде белых ромбоэдрических кристаллов (с желтоватым или сероватым оттенком вследствие загрязнений), которые имеют решетку типа кальцита; их плотность 2,9—3,1 $г/см^3$, твердость 4—4,5 по шкале Мооса. Залежи магнезита имеются в СССР, США, Китае, Корее, Венгрии, Чехословакии, Австрии, Индии и других странах.

Магнезит служит для получения металлического магния, изготовления электрических изоляторов, огнеупорных материалов, абразивов; он применяется также в строительстве.

Доломит, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$, содержит 21,7% MgO и встречается в больших количествах в виде серовато-белых ромбоэдрических кристаллов (иногда желтоватых, коричневатых или зеленых из-за примесей); их плотность 2,8—2,9 $г/см^3$, твердость 3,5—4 по шкале Мооса.

Доломит используют для получения металлического магния, огнеупорных материалов и изготовления термоизоляторов, а также в металлургии и строительной промышленности. Залежи доломита есть в СССР, Чехословакии, Румынии и других странах.

Анкерит, $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$, встречается вместе с доломитом в виде серовато-белых ромбоэдрических кристаллов; их плотность 2,9—3,1 $г/см^3$, твердость 3,5 по шкале Мооса.

Брусит, $Mg(OH)_2$, содержит 69% MgO , сопутствует серпентину, магнезиту, арагониту и встречается в виде белых волокон (редко зеленоватых или бесцветных); плотность 2,4 $г/см^3$, твердость 2,4 по шкале Мооса. Брусит иногда используют для извлечения магния.

Шпинель, $Mg[Al_2O_4]$, содержит 28,2% MgO и встречается в виде прозрачных бесцветных октаэдрических кристаллов (из-за примесей иногда окрашен в розовый, красный, зеленый, голубой или фиолетовый цвета). Плотность 3,7 $г/см^3$, твердость 8 по шкале Мооса. Кристаллы шпинели без трещин используют в качестве драгоценных камней.

Известны и другие шпинели: $Mg[Cr_2O_4]$ (магнезиохромит) и $Mg[Fe_2O_4]$ (магнезиоферрит). Залежи этих минералов есть в СССР, на Цейлоне, в Бирме, Афганистане и в других странах.

Карналлит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (см. Минералы калия). Применяется для получения металлического магния и как удобрение.

Эпсомит (горькая соль) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, содержит 16,3% MgO и встречается в виде прозрачных бесцветных ромбических кристаллов. Залежи эпсомита, образовавшиеся в результате осаждения

его в соленых озерах, встречаются в СССР, США, Мексике, Египте, Китае. Эпсомит используется в текстильной, химической, фармацевтической, бумажной и пищевой промышленности.

Гексагидрит, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, выделяется из воды магний-сульфатных соленых озер в виде белых моноклинных кристаллов (или волокнистой массы), иногда зеленого цвета; плотность $1,75 \text{ г/см}^3$, твердость 2 по шкале Мооса.

Кизерит, $MgSO_4 \cdot H_2O$, содержит 29,0% MgO и встречается в виде желтовато-белых, редко бесцветных, прозрачных моноклинных кристаллов с плотностью $2,57 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3,5 по шкале Мооса. Этот минерал образовался в древних залежах вследствие дегидратации эпсомита и гексагидрита под давлением. Обычно кизерит встречается вместе с карналлитом, полигалитом, галитом.

Каинит, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, *шениит*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и *полигалит*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (см. Минералы калия).

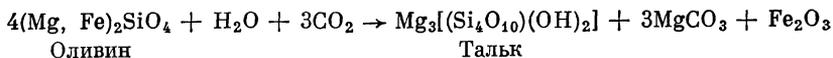
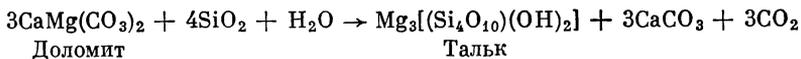
Форстерит, Mg_2SiO_4 , содержит 57,1% MgO; встречается в доломитах и известняках (вместе с флогопитом, магнезитом, гематитом и шпинелью) в виде бесцветных прозрачных ромбических кристаллов; плотность $3,217 \text{ г/см}^3$, твердость 7 по шкале Мооса.

Оливин, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, содержит 45—50% MgO и встречается в виде прозрачных, зеленовато-желтых ромбических кристаллов, с плотностью $3,3—3,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6,5—7 по шкале Мооса. Породы, содержащие оливин, применяют для изготовления огнеупорного кирпича, а прозрачные кристаллы используют как драгоценные камни.

Пироп, $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, содержит 29,8% MgO и встречается в виде красных кристаллов с плотностью $3,51 \text{ г/см}^3$ и твердостью 7—7,5 по шкале Мооса. Кристаллы пироба применяют как драгоценные камни и как абразивный материал.

Энстатит, $MgSiO_3$, встречается в виде бесцветных или серовато-белых кристаллов; *гиперстен*, $(Mg, Fe)SiO_3$, представляет собой черно-коричневые или зеленые кристаллы; *антофиллит*, $(Mg, Fe)_7[(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$ — желто-серые или коричневые призмы; *тремолит*, $Ca_2Mg_5[(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$, — серовато-белые призмы, *актинолит*, $Ca_2(MgFe^{II})_5[(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$, — зеленая компактная масса, разновидности — *нефрит* и *амант*.

Тальк, $Mg_3[(Si_4O_{10})(OH)_2]$ или $Mg_2[Si_4O_{10}] \cdot Mg(OH)_2$ содержит 31,7% MgO и встречается в виде моноклинных кристаллов или порошкообразной массы светло-зеленого, белого с желтоватым оттенком, коричневого и зеленоватого цвета; плотность $2,7—2,8 \text{ г/см}^3$, твердость 1 по шкале Мооса. Этот минерал образовался как продукт гидротермических превращений ультраосновных пород, богатых магнием:



Тальк применяют в керамической промышленности (изоляторы для высокого напряжения, глазури, эмали, устойчивые к кислотам и щелочам), в производстве светостойких и огнестойких красок, для изготовления мягких карандашей и некоторых косметических средств и т. д.

Серпентин, $Mg_6[Si_4O_{11}(OH)_6] \cdot H_2O$ или $Mg_3[Si_4O_{11}] \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, содержит 43% MgO и встречается в виде зеленой компактной массы различных оттенков; плотность 2,5—2,7 г/см³, твердость 2,5—3 по шкале Мооса.

Хризолитовый асбест или волокнистый серпентин, $Mg_6[Si_4O_{11}(OH)_6] \cdot H_2O$ или $Mg_3[Si_4O_{11}] \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, представляет собой волокнистый моноклинный серпентин желтоватозеленого (иногда белого) цвета. Из асбеста изготавливаются теплоизоляторы, прокладки, диафрагмы, фильтры, носители для катализаторов и т. д.

Вермикулит, $(Mg, Fe)_3[(SiAl)_4O_{10}(OH)_2] \cdot 4H_2O$, содержит 14—23% MgO и встречается в виде коричневых или желто-коричневых моноклинных кристаллов, имеющих твердость 1—1,5 по шкале Мооса и плотность 2,4—2,7 г/см³. Вермикулит применяется как термический и акустический изоляционный материал, а также в самолетостроении.

Биотит, $K(Mg, Fe^{II})_3[AlSi_3O_{10}(OH, F)_2]$, описан ниже при рассмотрении минералов алюминия.

Ашарит, $MgHVO_3$ или $2MgO \cdot V_2O_3 \cdot H_2O$ (содержит 47,91% MgO), встречается в виде рыхлой белой матовой массы (редко компактной) с плотностью 2,65 г/см³ и твердостью 3—3,5 по шкале Мооса.

Борацит, $Mg_6[B_{14}O_{26}]Cl_2$, содержит 30,7% MgO и встречается в соляных залежах в виде кубических или ромбоэдрических серовато-белых (желтоватых или зеленоватых) кристаллов с плотностью 2,95 г/см³ и твердостью 7 по шкале Мооса.

Гидроборацит, $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ (содержит 9,9% MgO), встречается в виде бесцветных (редко розовых, красных или сероватых) моноклинных кристаллов с плотностью 2,167 г/см³ и твердостью по шкале Мооса 2. Этот минерал служит сырьем для получения различных боратов.

Существуют и другие минералы магния: периклаз MgO , бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, тахигидрит $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, астраханит $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, диопсид $CaMg(SiO_3)_2$, монтичеллит $CaMgSiO_4$, норбергит $Mg_3[SiO_4(OH, F)_2]$, хондродит $Mg_5[(SiO_4)_2(OH, F)_2]$, морская пенка $Mg_4[Si_6O_{15}(OH)_2] \cdot 3H_2O$, бормагнезит $Mg_5B_4O_{11} \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, струвит $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, вагнерит $Mg_3(PO_4)_2 \cdot MgF_2$, бобьерит $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, и т. д.

Присутствие магния установлено также в протуберанцах на Солнце, метеоритах и в спектрах некоторых звезд.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

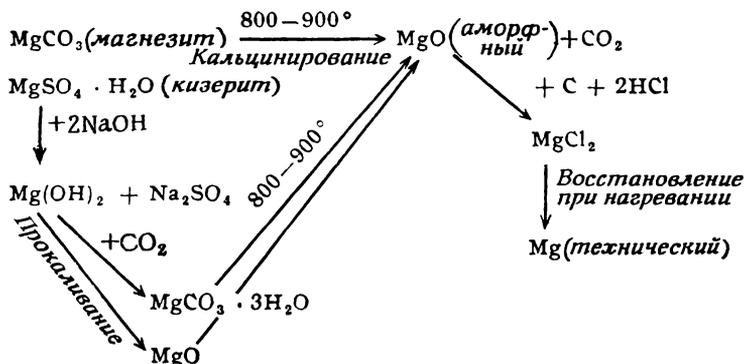
Среди источников магния упоминается и морская вода: в водах некоторых морей содержание хлорида и сульфата магния составляет более 2 г/л (в пересчете на MgO). Так как химические способы извлечения магния из морской воды путем осаждения известковым или доломитовым молоком не дают хороших результатов, было предложено выделять из морской воды катион магния Mg^{2+} с помощью катионитов, обладающих способностью обмена с магнием. При элюировании насыщенной ионами магния смолы минеральной кислотой получают концентрированные растворы, содержащие ион Mg^{2+} . Из элюатов с большим содержанием хлорида магния (2,7% Mg^{2+}) при концентрировании, кристаллизации и дегидратации выделяется чистый $MgCl_2$, который можно использовать для получения магния электролизом.

Для извлечения магния из морской воды применяют сульфированный сополимер стирола с небольшими количествами этилвинилбензола или дивинилбензола.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

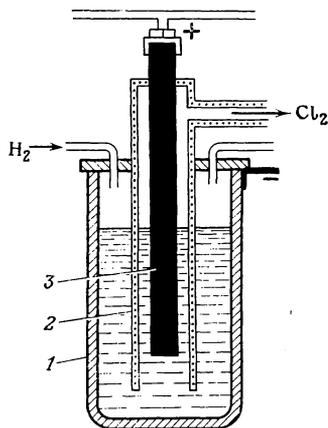
Металлический магний получают в вакууме или защитной атмосфере электролизом дегидратированного карналлита $KMgCl_3$ или безводного хлорида магния с добавкой галогенидов щелочных металлов либо путем восстановления при нагревании окиси магния, безводного хлорида магния (или карналлита) с различными восстановителями.

Для получения магния-сырца применяют карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, хлорид магния, извлеченный из морской воды или полученный промышленным методом при переработке магнезита $MgCO_3$, кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$ и доломита $MgCa(CO_3)_2$. Магнезит $MgCO_3$ и кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ превращают в $MgCl_2$, который при нагревании может быть восстановлен до металлического магния (содержащего примеси). Ниже приводится схема:



**Электролиз расплавленного карналлита $KCl \cdot MgCl_2$
(или $MgCl_2$ с добавками галогенидов щелочных металлов)**

При электролизе расплавленного обезвоженного карналлита (или безводного хлорида магния $MgCl_2$ с добавкой хлоридов или фторидов щелочных металлов) при $700-750^\circ$ на катоде выделяется расплавленный металлический магний. Электролиз осуществляется в стальном тигле (или кювете) (рис. 22), который служит катодом; в качестве анода используют графит Ачесона. Напряжение, необходимое для проведения процесса, составляет 7 в, плотность тока на катоде — $0,1-0,5$ а/см². Во избежание окисления магния (он выделяется в жидком состоянии на катоде и поднимается на поверхность электролитической ванны благодаря малой плотности — $1,74$ г/см³) расплав покрывают слоем угля. Иногда для защиты над ним пропускают ток водорода или инертного газа (аргона). Для отделения катодного пространства от анодного анод помещают в трубку из керамического материала, через которую выделяется хлор. В настоящее время этим методом получают большую часть металлического магния.



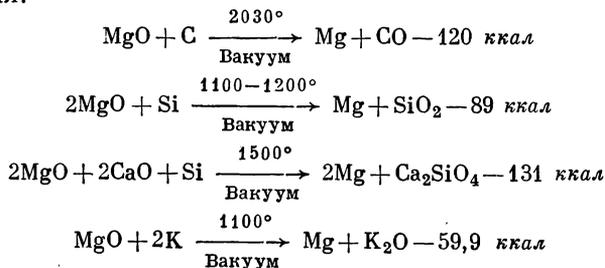
Р и с. 22. Электролитическая ячейка.

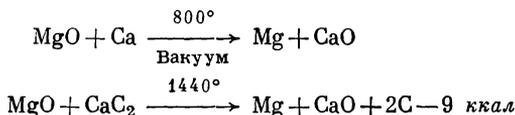
1 — железная ячейка; 2 — диафрагма; 3 — графитовый анод.

Необходимый для электролиза безводный хлорид магния можно получить взаимодействием хлора (или четыреххлористого углерода) с окисью магния при нагревании в присутствии угля.

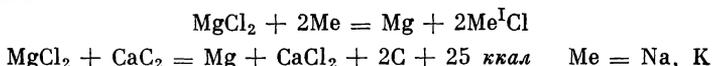
Восстановление окиси или хлорида магния

Окись магния восстанавливают углем (коксом, антрацитом или древесным углем) при нагревании в вакууме (или в атмосфере инертного газа), кремнием (ферросилицием), калием, кальцием или карбидом кальция:





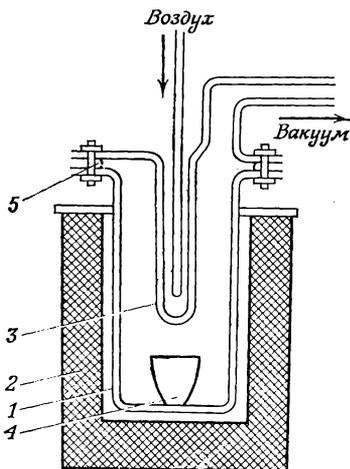
Безводный хлорид магния (а также карналлит) восстанавливается при нагревании с натрием (калием) или CaC_2 в атмосфере инертного газа:



Во избежание окисления пары магния быстро охлаждают в атмосфере водорода или инертного газа. Металл конденсируется в холодной части аппаратуры.

ОЧИСТКА

Во избежание окисления сырой магний можно очистить плавлением в атмосфере инертного газа (аргона) или в присутствии флюса (например, 60% MgCl_2 — 40% KCl), а также путем перегонки в вакууме (0,1 мм рт. ст.) при 750—800°. Перегоняют магний-сырец в огнеупорных стальных цилиндрах (рис. 23) со стенками толщиной 1—1,5 см. Цилиндры закрепляют в электрической печи 2. В верхней части цилиндра находится конденсатор 3, охлаждаемый извне слабым током воздуха, нагретого до 700—720°. Подлежащий перегонке металл загружают в тигель 4 (из окиси магния MgO), затем подсоединяется конденсатор, а система вакуумируется. После перегонки аппаратура охлаждается, в нее подается воздух, установка демонтируется и металлический магний извлекается из конденсатора.



Р и с. 23. Аппарат для перегонки.

1 — стальной цилиндр; 2 — электрическая печь; 3 — конденсатор; 4 — тигель; 5 — прокладка.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Магний — блестящий серебристо-белый металл с компактной гексагональной кристаллической структурой. Его плотность при 20° 1,74 г/см³, твердость 2,5 по шкале Мооса; Mg плавится при 651°, кипит при 1107°, парамагнитен и очень пластичен (ковок, тягуч, обладает пониженной вязкостью). При диспергировании магния (под действием электрического разряда) в эфире образуется неустойчивый коллоидный магний зелено-оливкового цвета.

Известны многочисленные легкие сплавы магния с алюминием, цинком, марганцем, кремнием, серебром, висмутом, медью, цирконием, кадмием, церием, ртутью и другими металлами. При добавлении магния к алюминию увеличивается твердость и сопротивление на разрыв; цинк с добавкой магния имеет повышенную твердость и малую зернистость; у кремния, легированного магнием, улучшается текучесть и уменьшается тягучесть; при добавлении магния к марганцу возрастает стойкость к коррозии на влажном воздухе.

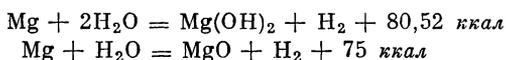
Магний — химически активный металл. Он легко отдает два валентных электрона и переходит в двухвалентный электроположительный ион Mg^{2+} с конфигурацией инертного газа. Нормальный потенциал магния (для системы Mg/Mg^{2+}) равен $-2,375$ в.

В атмосфере сухого воздуха магний теряет металлический блеск и становится матовым, так как покрывается плотной защитной пленкой окиси MgO . На влажном воздухе магний быстро покрывается белым слоем $Mg(OH)_2$ и MgO .

Металлический магний в виде ленты, нити, порошка или пленки при нагревании до 600° загорается и горит с интенсивным выделением света и тепла, образуя MgO :



Благодаря большому родству к кислороду металлический магний восстанавливает при нагревании многочисленные окислы, например SO_2 , CO_2 , B_2O_3 , SiO_2 , CuO , Ag_2O , TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , BeO , ZnO , CdO , HgO и т. д. В атмосфере CO_2 , SO_2 , H_2S , NO , NO_2 зажженный металлический магний продолжает гореть. В отличие от металлического магния амальгама магния разлагает воду на холоду. Металлический магний разлагает воду при нагревании:



В атмосфере хлора, фтора, паров брома и иода металлический магний горит ярким пламенем. Нагретый в парах иода магний становится активным и разлагает воду при комнатной температуре.

Нагретый магний реагирует с серой, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой, висмутом, бором и другими элементами с образованием соединений: MgS , Mg_3N_2 , Mg_3P_2 , Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 , Mg_3V_2 .

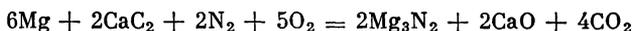
Вода, насыщенная CO_2 , разбавленные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и жирные кислоты, растворенные в бензоле или толуоле, растворяют магний с образованием солей и выделением водорода.

Металлический магний плохо растворяется в конц. H_2SO_4 и не растворяется в HF . Благодаря химической активности металлический магний вытесняет многие элементы из растворов их солей.

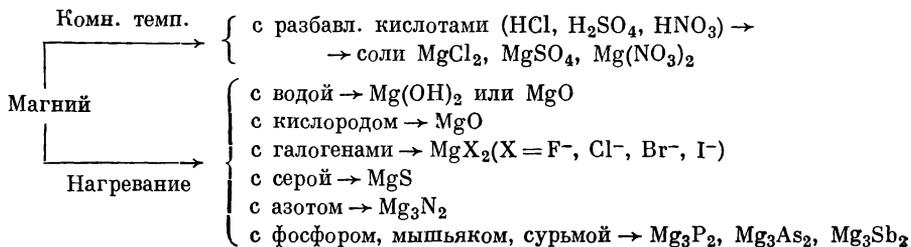
При обработке активированного магния (в отсутствие воды) в безводном этиловом эфире галогенорганическими соединениями

образуются магнийорганические производные, например CH_3MgI или $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$.

Металлический магний при прокаливании на воздухе реагирует с карбидом кальция:



Химическая активность металлического магния представлена ниже:



Многие физико-химические свойства магния (атомный и ионный радиусы, температуры плавления и кипения, нормальный потенциал, химическая активность, взаимодействие с некоторыми агентами) отличаются от свойств щелочноземельных металлов (кальция, стронция и бария).

Магний и его соединения не ядовиты. Они играют особую роль в животном и растительном мире.

Магний находится в начале ряда двухвалентных элементов (Mg , Zn , Cd , Fe , Co , Cu , Mn и Ni), характеризующегося изоморфизмом орторомбических простых сульфатов, гептагидратов типа $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, двойных моноклинных сульфатов $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и существованием минералов, называемых шпинелями $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Me}_2^{\text{III}}\text{O}_4]$, которые имеют кубическую систему.

ПРИМЕНЕНИЕ

Порошок металлического магния применяют в фотографии и пиротехнике.

Листовой магний применяется в электротехнике для изготовления выпрямителей электрического тока различных типов.

Магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра) широко используются в органическом синтезе.

Металлический магний применяют в металлургии легких сплавов в качестве раскислителя и десульфуряющего агента для ряда металлов, так как он восстанавливает окислы и сульфиды с образованием трудно растворимых в расплавленных металлах соединений.

В авиации и машиностроении широко применяют легкие сплавы магния с другими металлами: *дюралюминий* (2,5—5,5% Cu, 0,2—1% Si, 0,5—1,2% Mn, 0,2—2% Mg, остальное алюминий); *электрон* (94—95% Mg, до 10,5% Al, до 4,5% Zn, до 1,7% Mg, небольшое количество Si и Cu); *магналий* (78—98% Al, 2—30% Mg, добавки Sb, Cu, W, Cr, Ni); *гидроналий* (0,2—1% Si, 0,2—0,5% Mg, остальное — алюминий).

Магний применяют также для получения литейного чугуна с графитом.

Сплавы магния применяются для изготовления деталей литьем, прокаткой, ковкой и давлением. Недостатки магниевых сплавов: малая устойчивость к коррозии, пониженная пластичность и легкое окисление в расплавленном состоянии.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

В простых, двойных и комплексных соединениях магний всегда электроположителен и двухвалентен.

Ион Mg^{2+} бесцветен (обладает устойчивой конфигурацией инертного газа), имеет малый объем, большой электрический заряд, большое напряжение поляризации, сильно гидратирован, образует соли с кристаллизационной водой; известно относительно небольшое число устойчивых комплексных соединений и ряд трудно растворимых соединений.

Большинство солей магния бесцветно, растворимо в воде, имеет горький вкус и не окрашивает в характерный цвет пламя газовой горелки.

Примером трудно растворимых в воде соединений магния могут служить гидроксид $Mg(OH)_2$, основной карбонат $[Mg_4(CO_3)_3](OH)_2$, фосфат NH_4MgPO_4 , гексагидроксоантимонат $Mg[Sb(OH)_6]_2$, хелатные соединения с оксином, дифенилкарбазидом, магнизоном II, желтым тиазоловым и т. д.

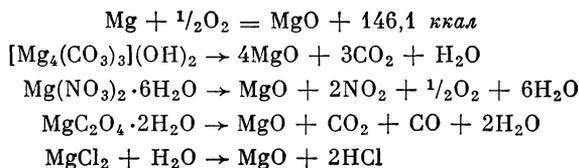
Неорганические соединения

Гидрид магния, MgH_2 , образуется при взаимодействии магния и водорода в присутствии иодида MgI_2 (температура 570° , давление 200 атм), а также при нагревании диэтилмагния $Mg(C_2H_5)_2$ (температура 175° , в вакууме).

MgH_2 — твердое белое нелетучее вещество, трудно растворимое в воде, разлагает воду и спирты, распадается на элементы при нагревании; с боргидридом $LiBH_4$ или алюмогидридом лития образует двойные гидриды $Mg(BH_4)_2$ и $Mg(AlH_4)_2$.

Оксид магния (белая магнезия, жженая магнезия, горькая земля, тальковая земля), MgO , встречается в природе в виде серовато-зеленых прозрачных октаэдрических кристаллов с плотностью $3,67 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса.

Окись магния можно получить, сжигая металлический магний в чистом кислороде, прокаливая гидроокись, карбонат, нитрат или оксалат магния, а также при нагревании расплавленного хлорида магния в атмосфере водяного пара:



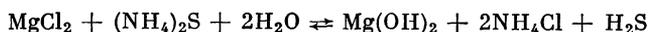
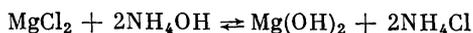
Окись, полученная путем кальцинирования гидроокиси карбоната, нитрата или оксалата магния при температуре 700—900°, представляет собой белый аморфный диамагнитный порошок, обладающий высокой температурой плавления (плавится при 2800°, кипит при 3600°). Это соединение плохо проводит тепло и электричество, трудно растворяется в воде и легко — в метиловом спирте, разбавленных кислотах, а также в расплавленном криолите. При действии двуокиси углерода и влаги воздуха MgO переходит в основной карбонат магния. При сублимировании аморфной окиси магния в электрической печи или при прокаливании гидроокиси, карбоната, нитрата или оксалата магния до температуры 1600—1800° образуются бесцветные кубические кристаллы MgO, которые имеют решетку типа NaCl с межионным расстоянием 2,11 А, плотностью 3,58 г/см³ и твердостью 4 по шкале Мооса. Сплавляя окись магния с окислами некоторых трехвалентных элементов, получают октаэдрические кристаллы шпинелей общей формулы Mg[Me₂^{III}O₄], (Me^{III} = Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Rh³⁺ и т. д.). При высокой температуре окись магния можно восстановить (калием, кальцием, кремнием, ферросилицием, карбидом калия) до металлического магния.

Окись магния применяют для изготовления лабораторных изделий (тиглей, лодочек, багетов, трубок для сжигания и т. д.), огнеупорного кирпича, футеровки печей, магнезиального цемента.

Перекись магния. Действуя перекисью водорода на окись или гидроокись магния, получают белый растворимый в воде порошок смеси окиси и перекиси магния. Соединение MgO₂·3MgO·nH₂O устойчиво на воздухе и применяется в качестве желудочно-кишечного антисептика, так как, соприкасаясь с водой, оно образует гидроокись магния и перекись водорода.

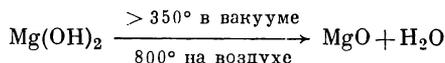
Гидроокись магния, Mg(OH)₂, встречается в природе в виде белого волокнистого вещества, называемого бруситом. Брусит образуется в результате гидролиза растворимых в щелочной среде соединений магния. В промышленности гидроокись магния извлекается из морской воды путем осаждения известковым или доломитовым молоком. Гидроокись магния можно получить, сжигая металлический магний в парах воды, обрабатывая растворы магниевых солей

гидроокисями щелочных металлов, раствором аммиака или гидроокисью бария, а также при гидролизе магниевых солей (таких, как сульфид, карбонаты, бораты и т. д.) слабых кислот

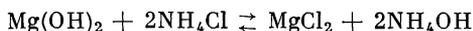
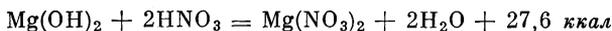


Осаждение гидроокиси магния с помощью NH_4OH обычно бывает неполным, так как при увеличении концентрации ионов NH_4^+ уменьшается концентрация ионов OH^- .

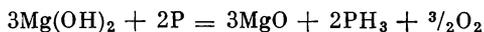
Гидроокись магния представляет собой бесцветные тригональные кристаллы со слоистой решеткой, которые имеют плотность $2,38 \text{ г/см}^3$, трудно растворимы в воде, плохо проводят электричество и при нагревании обезвоживаются:



Гидроокись магния — слабое основание, которое растворяется в кислотах и в солях аммония:

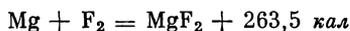


Гидроокиси трехвалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} и др.) образуют с гидроокисью магния двойные гидроокиси, например $4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Сера, селен и фосфор взаимодействуют с гидроокисью магния при нагревании:



Гидроокись магния применяют для рафинирования сахара, изготовления цемента Сореля, огнеупорных изделий, плит, получения металлического магния или карбоната магния, в стекольной промышленности, и для очистки воды в котельных установках.

Фторид магния, MgF_2 , получают, сжигая металлический магний в атмосфере фтора, действуя фтористоводородной кислотой на окись, карбонат или галогениды магния, а также обработкой водных растворов магниевых солей (сульфата, хлорида и т. д.) растворами фторидов щелочных металлов (NaF , KF , NH_4F).

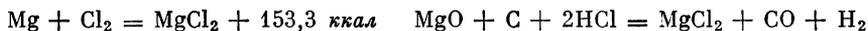


MgF_2 представляет собой бесцветные диамагнитные тетраэдрические кристаллы, которые флюоресцируют фиолетовым цветом, имеют плотность $3,13 \text{ г/см}^3$, плавятся при 1396° , кипят при 2239° , плохо растворяются в воде и ацетоне и растворяются в растворах фторидов и сульфатов щелочных металлов с образованием комплексных фторидов, например $Me^I[MgF_3]$ и $Me^I_2[MgF_4]$.

Фторид магния применяют для защиты металлов от коррозии и для изготовления матового стекла и керамики.

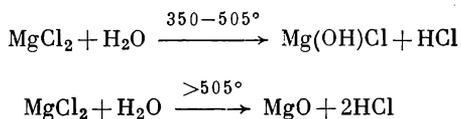
Хлорид магния, $MgCl_2$, очень широко распространен в природе: в морской воде, водах некоторых минеральных источников, а также в виде минералов — бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлита $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ и тахигидрита $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$.

Безводный хлорид магния $MgCl_2$ можно получить, сжигая металлический магний в хлоре, действуя хлористым водородом на металлический магний в эфире или при нагревании до 650° , действуя газообразным HCl на нагретую смесь окиси магния и угля (вместо угля можно использовать органические соединения, богатые углеродом). Существует еще несколько способов получения $MgCl_2$: нагревание кристаллогидрата $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ с хлористым аммонием в вакууме или атмосфере газообразного HCl (сухого); нагревание до 800° соединения $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ (образующегося при нагревании гексагидрата $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в жидком безводном NH_3):



Безводная соль $MgCl_2$ кристаллизуется в виде бесцветных очень гигроскопичных гексагональных кристаллов со слоистой структурой, горьким вкусом, плотностью $2,32 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при температуре 715° , кипят при 1412° , хорошо растворяются в воде, пиридине, спирте, плохо растворяются в ацетоне.

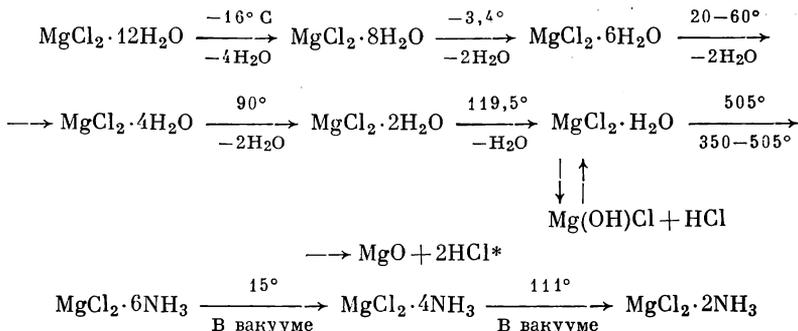
При действии паров воды на нагретый безводный хлорид магния может образоваться основной хлорид магния или окись магния:



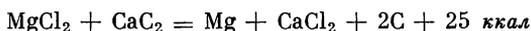
С водой, аммиаком, спиртами, уксусной и муравьиной кислотами хлорид магния образует продукты различного состава, например $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ($n = 12, 8, 6, 4, 2, 1$), $MgCl_2 \cdot n'NH_3$ ($n' = 6, 4, 2$), $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ и т. д.

Нагревая кристаллогидраты хлорида магния выше 505° , получают окись магния и хлористый водород, а при нагревании аммиач-

ных соединений — безводный хлорид магния и аммиак:



Действуя аммиаком на спиртовые растворы хлорида магния, можно получить гексамминомагниихлорид $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, который гигроскопичен и малоустойчив, или аквопентамминомагниихлорид $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ или $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известны также комплексные соединения $[\text{MgPy}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{MgEn}_3]\text{Cl}_2$, $\text{Na}[\text{MgCl}_3]$, $\text{Na}_2[\text{MgCl}_4]$ и т. д. При нагревании MgCl_2 с CaC_2 выделяется металлический магний:



Гексагидрат хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $1,59 \text{ г/см}^3$, которые при нагревании до $119,5^\circ$ переходят в $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хлорид магния применяют для электролитического получения металлического магния, для пропитки тканей и древесины, для производства магнезиальных цементов (цемента Сореля), а также в медицине.

При действии окиси магния на водные растворы хлорида магния могут образоваться в зависимости от температуры и концентрации основные хлориды различного состава магния, например $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

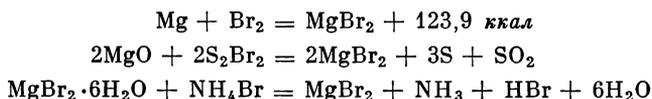
Действуя хлоридом магния (при комнатной температуре) на смесь окиси магния и измельченного тетрагидрата карбоната магния, получают магнезиальный цемент $\text{Mg}_2\text{CO}_3\text{Cl(OH)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Бромид магния, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, присутствует в морской воде, во многих минеральных водах, а также в соляных залежах.

Безводную соль MgBr_2 получают непосредственным взаимодействием магния и брома при нагревании, действием S_2Br_2 на окись магния при 600° , действием магниевой стружки на эфирный раствор

* В качестве промежуточного соединения образуется оксихлорид Mg_2OCl_2 . — Прим. ред.

жидкого брома при 50—55°, а также нагреванием кристаллогидрата в присутствии NH_4Br :



При упаривании морской воды или растворов, полученных нейтрализацией бромистоводородной кислоты окисью или карбонатом магния, выделяются кристаллы $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$.

MgBr_2 представляет собой расплывающиеся бесцветные гексагональные диамагнитные кристаллы с плотностью 3,72 г/см³. Они плавятся при температуре 700°, растворимы в воде и спирте, реагируют с фтористоводородной кислотой:



При действии аммиака на спиртовые растворы MgBr_2 образуется гексамминомагнийбромид $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Если координированные группы заменить на пиридин (Py), этилендиамин (En), спирты и т. д., образуются соединения состава $[\text{MgPy}_6]\text{Br}_2$, $[\text{MgEn}_3]\text{Br}_2$ и $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{Br}_2$.

Бромид магния применяют для получения элементарного брома, бромида серебра и других плохо растворимых в воде бромидов.

Гидролизую бромиды магния или действуя окисью магния на растворы бромида магния, получают основные бромиды $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Иодид магния, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, образуется при непосредственном взаимодействии элементов при 600° или в результате реакции между хлоридом магния и иодидом аммония:

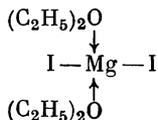


Иодид магния MgI_2 представляет собой очень гигроскопичные бесцветные кристаллы с плотностью 4,25 г/см³. Они плавятся при 650°, очень хорошо растворяются в воде, спирте, эфире; бурно реагируют с сухим фтористым водородом, образуя фторид магния и иодистоводородную кислоту.

Упаривая при обычной температуре растворы, полученные нейтрализацией иодистоводородной кислоты окисью или карбонатом магния, получают расплывающиеся, бесцветные, игольчатые кристаллы $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, с т. пл. 41°. Если упаривание иодида магния проводить при температуре ниже 0°, выпадают кристаллы $\text{MgI}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а при температуре выше 43° — кристаллогидрат $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

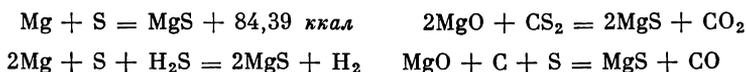
Известно большое число соединений иодида магния, например $MgI_2 \cdot 6NH_3$, $MgI_2 \cdot 2NH_3$, $MgI_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgI_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgI_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $NH_4MgI_3 \cdot 6H_2O$, $KMgI_3 \cdot 6H_2O$.

Соединение $MgI_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ имеет следующую структуру:

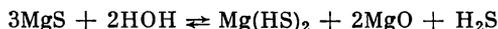


При действии аммиака на спиртовые растворы иодида магния образуется гексамминомагнийиодид $[Mg(NH_3)_6]I_2$ или $MgI_2 \cdot 6NH_3$.

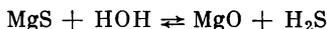
Сульфид магния, MgS , получают, действуя парами серы на металлический магний, помещенный в нагретую до 800° (в конце реакции до 1100°) фарфоровую трубку, через которую пропускают водород. Применяют и другие способы: сжигание магниевой ленты в атмосфере сухого сероводорода, действие сероводорода на смесь магния и серы, восстановление сульфата магния углем при 900° , пропускание сероуглерода над нагретой до $700-900^\circ$ окисью магния в атмосфере азота, нагревание MgO с углем и серой:



MgS представляет собой бесцветные (или розовато-красные из-за примесей) кубические кристаллы с решеткой типа $NaCl$ (межионные расстояния $2,89 \text{ \AA}$) и плотностью $2,79 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при температуре 2000° , флуоресцируют, вызывают красное катодное свечение, трудно растворимы в воде, реагируют с холодной водой:



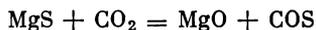
При гидролизе сульфида магния в теплой воде образуется окись магния и сероводород:



Разбавленные кислоты, такие, как HF , HCl и H_2SO_4 , реагируют с сульфидом магния, образуя соли и сероводород.

Хлор, бром и иод энергично реагируют с нагретым выше 300° сульфидом магния, образуя соответствующие галогениды.

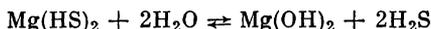
Двуокись углерода под давлением $50-100 \text{ мм}$ реагирует с сульфидом магния, нагретым выше 660° :



Кислый сульфид (бисульфид) магния образуется при гидролизе аморфного сульфида MgS и при действии сероводорода на водные суспензии окиси или карбоната магния:



Водный раствор кислого сульфида магния бесцветен, очень неустойчив на воздухе (разлагается вследствие гидролиза):



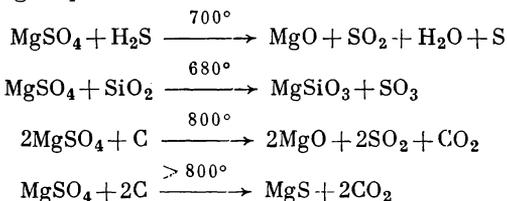
Сульфат магния. В природе сульфат магния встречается в виде различных минералов: *эпсомита* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *гексагидрита* $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *кизерита* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *каинита* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *шенита* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *полигалита* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и *астраханита* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сульфат магния содержит также горькие минеральные воды и морская вода.

Безводный сульфат магния, MgSO_4 , получают нейтрализацией дымящей H_2SO_4 окисью или карбонатом магния, а также нагреванием гептагидрата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выше 200° . В промышленности безводный сульфат магния получают из морской воды, кизерита или карналлита.

Бесцветные ромбоэдрические кристаллы MgSO_4 диамагнитны, расплываются, горьки на вкус, разлагаются при 1124° , растворяются в воде, спирте и эфире. Их плотность $2,66 \text{ г/см}^3$. Под действием кислот (HCl , H_2SO_4 и HNO_3) нейтральный сульфат магния переходит в кислый сульфат $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$.

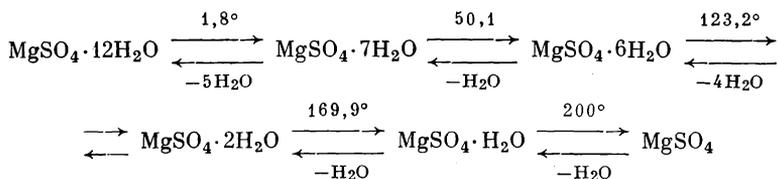
Нагревая сульфат магния с конц. H_2SO_4 , получают моноклинные кристаллы состава $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, а при нагревании с H_2SO_4 (плотность 1,7) образуются гексагональные кристаллы состава $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Сероводород, двуокись кремния или углерод при нагревании, реагируют с MgSO_4 :



Различные кристаллогидраты сульфата магния содержат 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 12 молекул H_2O .

Соединение α - и β - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая соль) представляет собой бесцветные моноклинные или ромбические кристаллы (изоморфные с сульфатами Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и т. д.). При нагревании они постепенно теряют кристаллизационную воду:

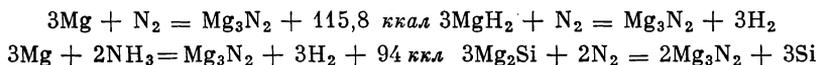


Действуя аммиаком на спиртовые растворы сульфата магния, можно получить комплексные соединения типа $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$.

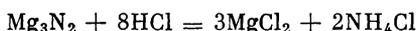
Известны двойные сульфаты, которые образуют сульфат магния с сульфатами некоторых одновалентных (щелочных) и трехвалентных металлов. Например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ применяется как удобрение.

Сульфат магния применяют для отделки тканей, производства огнестойких тканей и бумаги, при дублении кожи, в качестве протравы в текстильной промышленности.

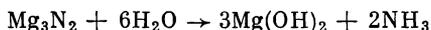
Нитрид магния, Mg_3N_2 , получают, пропуская над металлическим магнием в трубке нагретый до $800-850^\circ$ сухой азот. Другие способы: неполное сгорание магния на воздухе или в аммиаке при температуре 850° , нагревание гидрида или силицида магния в атмосфере азота, нагревание нитрида бария с сульфатом магния, нагревание смеси окиси магния с углем в атмосфере азота:



Mg_3N_2 образуется в виде аморфного порошка или зеленовато-желтых кубических микрокристаллов, блестящих в ультрафиолетовых лучах. Нитрид магния флюоресцирует оранжевым цветом, имеет плотность $2,72 \text{ г/см}^3$, растворяется в кислотах, образуя соли магния и аммония:

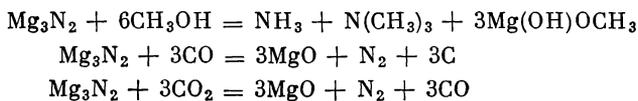


Под действием воды нитрид магния гидролизуется



Поэтому нитрид магния хранят без доступа влаги.

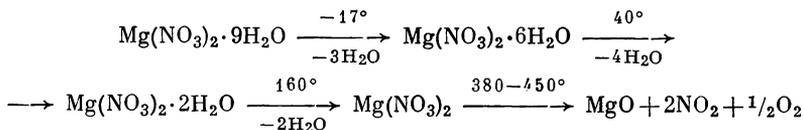
Нитрид магния реагирует с метанолом, окисью и двуокисью углерода:



При нагревании Mg_3N_2 восстанавливает окислы Ag_2O , SnO_2 , PbO и т. д., образуя окислы магния и соответствующего металла.

Нитрат магния, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, встречается в природе в небольших количествах в виде нитромагнезита. Обычно в лабораториях его получают при обработке металлического магния, окиси или карбоната магния разбавленной HNO_3 . Из водных растворов нитрата магния в интервале температур от -40° до $+160^\circ$ можно выделить кристаллогидраты с 9,6 и 2 молекулами воды и безвод-

ную соль:



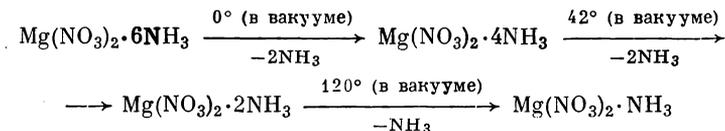
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные моноклинные призмы с плотностью $1,464 \text{ г/см}^3$; они плавятся при температуре 95° , кипят при 143° , растворяются в воде, спирте и HNO_3 .

Соединение $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные кристаллы с плотностью $2,025 \text{ г/см}^3$, они плавятся при $129,5^\circ$, растворимы в воде, спирте и конц. HNO_3 .

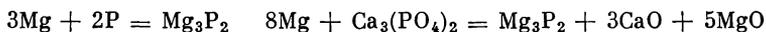
При нагревании кристаллогидраты $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно перевести в основные нитраты магния, например $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MgO}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Известны различные аддукты нитрата магния с аммиаком, метиловым и этиловым спиртами, например $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 4, 2, 1$), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

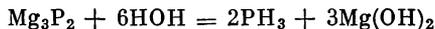
При нагревании $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ постепенно теряет аммиак:



Фосфид магния, Mg_3P_2 , получают, нагревая красный фосфор со стружкой магния в токе водорода или сжигая смесь порошка магния и фосфата кальция:

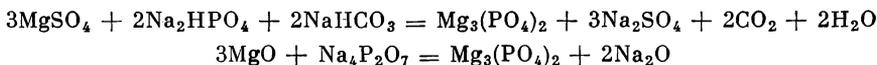


Mg_3P_2 — твердые и хрупкие кубические кристаллы с плотностью $2,162 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при высокой температуре, гидролитически разлагаются при соприкосновении с водой и загораются в атмосфере фтора:



Нагретый Mg_3P_2 энергично взаимодействует с хлором, бромом и иодом.

Трехзамещенный ортофосфат, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8, 6$ или 4), получают как продукт обработки разбавленных растворов сульфата магния смесью двухзамещенного ортофосфата натрия и бикарбоната натрия или буры. При действии окиси магния на пирофосфат натрия, нагретый до $890-1050^\circ$, образуется безводное соединение:

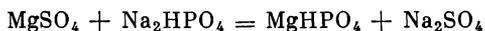


Соединение $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ выделяется в виде бесцветных моноклинных кристаллов с плотностью $2,19 \text{ г/см}^3$. Они растворяются в нитрате аммония и плохо растворяются в воде. Известен основной ортофосфат магния $3Mg_3(PO_4)_2MgO \cdot nH_2O$.

Двухзамещенный ортофосфат магния, $MgHPO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 3, 7$). При нагревании до 225° в закрытой трубке раствора карбоната магния с избытком ортофосфорной кислоты выделяются бесцветные моноклинные кристаллы $MgHPO_4 \cdot H_2O$ (плотность $2,32 \text{ г/см}^3$):



Если раствор, полученный обработкой сульфата магния однозамещенным ортофосфатом натрия, концентрировать при 36° , выделяются бесцветные орторомбические кристаллы $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. Они имеют плотность $2,10 \text{ г/см}^3$ и твердость 3 по шкале Мооса:

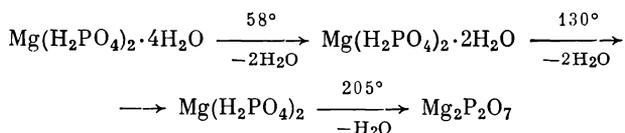


При выпаривании при обычной температуре смеси ацетата магния и ортофосфорной кислоты (или окиси магния и двухзамещенного ортофосфата калия) выделяются бесцветные моноклинные кристаллы $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$:

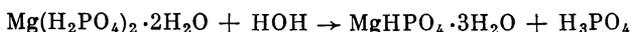


Однозамещенный ортофосфат магния, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, получают, действуя концентрированной ортофосфорной кислотой на окись магния при температуре ниже 58° .

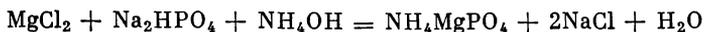
При нагревании $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ разлагается:



$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ разлагается в воде:

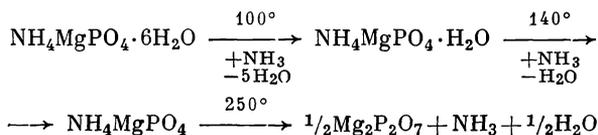


Ортофосфат аммония-магния, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, получают обработкой растворов солей магния (в аммиачной среде) двухзамещенным ортофосфатом натрия или насыщением аммиаком теплого раствора, содержащего нитрат магния и двухзамещенный ортофосфат натрия (или калия):

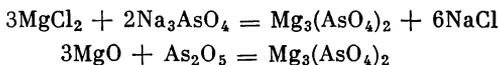


$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ выделяется в виде бесцветных орторомбических кристаллов с плотностью $1,715 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2 по шкале Мооса. Соединение труднорастворимо в воде, растворимо в минеральных кислотах и уксусной кислоте. При нагревании (в присутствии

аммиака) $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается:

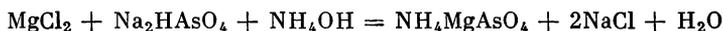


Трехзамещенный ортоарсенат $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, получают, обрабатывая растворы магниевых солей ортоарсенатом натрия или нагревая окись магния с мышьяковым ангидридом As_2O_5 при температуре 30° :

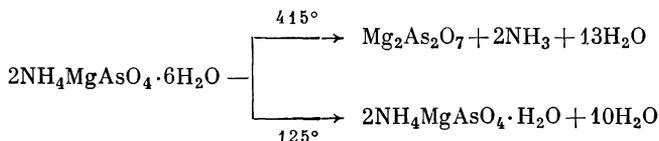


$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белое твердое вещество с плотностью $1,80 \text{ г/см}^3$, растворимое в воде. При нагревании оно постепенно дегидратируется с образованием кристаллогидратов с 6, 5, 3, 2 и 1 молекулами воды. Трехзамещенный ортоарсенат можно использовать в качестве инсектицида.

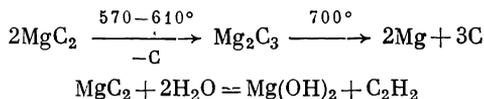
Ортоарсенат аммония-магния, $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образуется при обработке растворов солей магния в аммиачной среде двухзамещенным арсенатом натрия или ортоарсенатом аммония:



$\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $1,93 \text{ г/см}^3$. Они трудно растворяются в воде, спирте и т. д. При нагревании соединение $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается:

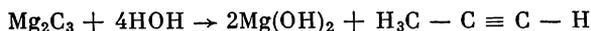


Карбиды магния, MgC_2 и Mg_2C_3 . Восстанавливая фторид магния карбидом кальция CaC_2 при нагревании либо действуя парами бензола или ацетилена на порошок магния при 500° (или на диэтилмагний при 450°), получают карбид магния MgC_2 в виде тетрагональных кристаллов, которые при нагревании и соприкосновении с водой разлагаются:



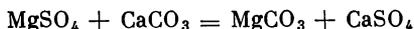
Восстанавливая пентан C_5H_{12} магниевым порошком при температуре 650° , получают гексагональные кристаллы состава Mg_2C_3 ,

которые разлагаются водой и при нагревании:



Карбонаты магния. В природе карбонат магния встречается в виде минерала магнезита MgCO_3 или доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$.

MgCO_3 получают обработкой хлорида или сульфата магния карбонатом натрия или кальция в избытке CO_2 , прокаливанием кислого карбоната магния или $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сухом воздухе при 130° , а также нагреванием до 100° тетрагидрата карбоната магния:



В промышленности карбонат магния получают из кальцинированного доломита, обработанного насыщенной CO_2 водой.

Бесцветные тригональные микрокристаллы MgCO_3 диамагнитны (изоморфны с соответствующими солями цинка, кадмия, кальция, марганца, двухвалентного железа и т. д.), имеют плотность $3,4 \text{ г/см}^3$, трудно растворимы в холодной воде, в горячей воде переходят в основные карбонаты, легко растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей и разлагаются при нагревании.

Кристаллогидрат $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных моноклинных кристаллов, которые на воздухе переходят в игольчатые орторомбические кристаллы $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $1,83 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2,5 по шкале Мооса. Под действием воды $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ переходит в основной карбонат, а при нагревании до 100° теряет две молекулы кристаллизационной воды.

Карбонат магния MgCO_3 применяется для изготовления огнеупорных кирпичей (футеровка мартеновских и цементных печей), в производстве цемента Сореля, для изготовления конусов Зегера и электрических изоляторов, а также в качестве наполнителя для линолеума, резины, бумаги.

Бикарбонат магния, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, представляет собой твердое вещество белого цвета, очень неустойчивое. Его получают при пропускании двуокиси углерода через водную суспензию MgO или MgCO_3 , нагретую до $5-40^\circ$.

При обработке растворов солей магния в отсутствие солей аммония карбонатом аммония осаждаются основные карбонаты магния переменного состава в зависимости от среды, концентрации реагентов и температуры. При обычной температуре образуется соединение $[\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3](\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

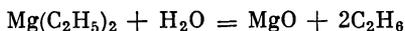
Основные карбонаты магния растворяются в минеральных кислотах, в уксусной кислоте и в растворах солей аммония.

Магнийорганические соединения

При обработке активированного магния в эфире или другом безводном растворителе органическим соединением можно получить как симметричные, так и смешанные магнийорганические соединения.

Симметричные магнийорганические соединения — твердые аморфные вещества. Они тугоплавки, нелетучи, плохо растворяются в нейтральных растворителях и самовоспламеняются на воздухе и в сухом CO_2 .

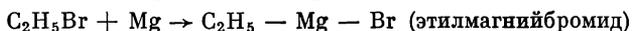
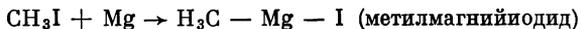
Диэтилмагний $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ представляет собой нелетучее вещество, которое без разложения можно нагреть до 150° (при 175° в вакууме образует MgH_2). Диэтилмагний чрезвычайно активен, воспламеняется в CO_2 и бурно взаимодействует с водой, спиртами, аммиаком и т. д.:



Дифенилмагний, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, получают обработкой дифенилртути $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ порошком магния в этилацетате:

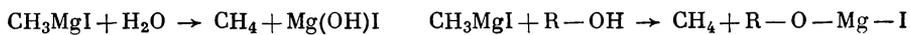


Смешанные магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра) получают действием магниевой стружки на галогенопроизводные органические соединения в безводном амиловом эфире или пиридине. Этиловый эфир здесь не применяют, так как у него очень большое давление пара.



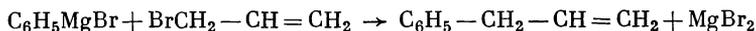
Смешанные магнийорганические соединения растворимы в эфире, не воспламеняются. Эти соединения имеют большое практическое значение: с их помощью получают углеводороды, спирты, кетоны, карбоновые кислоты, триазины и множество других органических соединений металлов и неметаллов.

Ниже приведены примеры реакций магнийорганических соединений:



Метил-
магниййодид

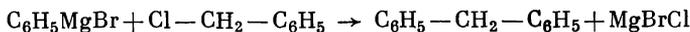
Спирты



Фенил-
магний-
бромид

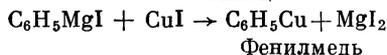
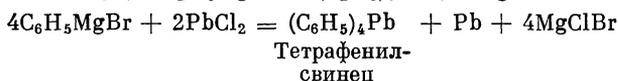
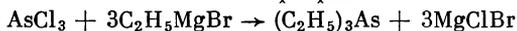
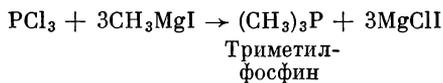
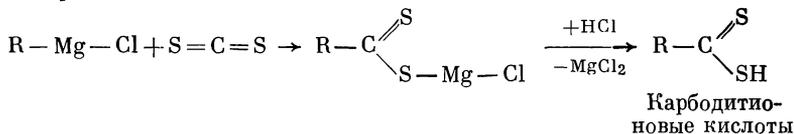
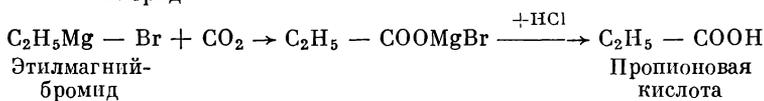
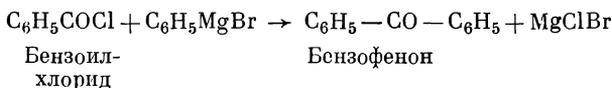
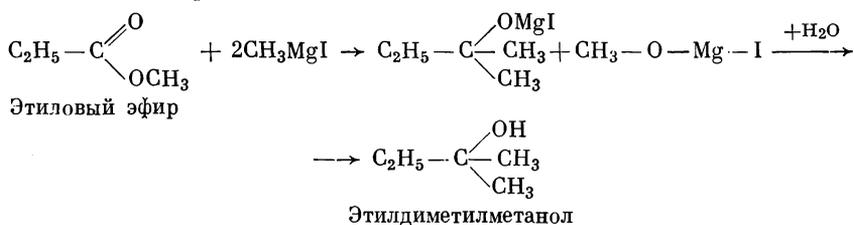
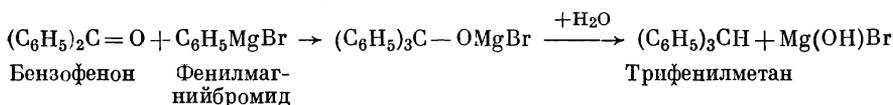
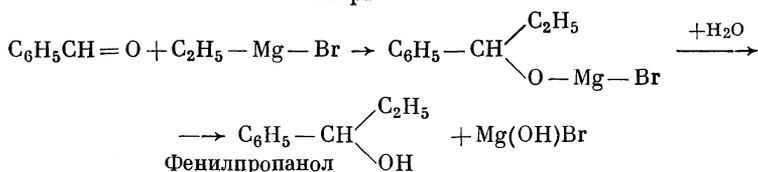
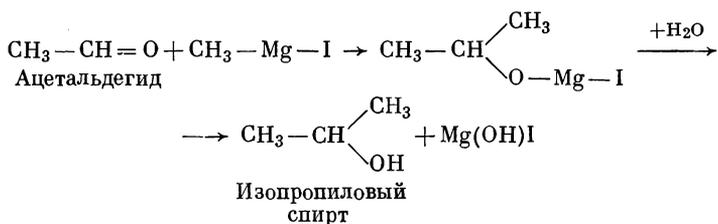
Алилбромид

Алилбензол



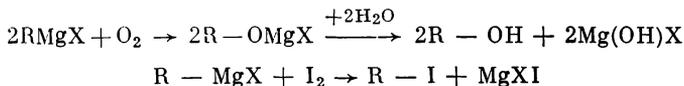
Хлористый
бензил

Дифенилметан



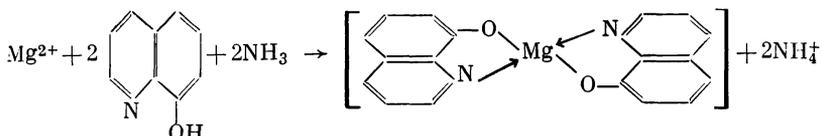
Таким образом можно получить металлоорганические соединения Be, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, Cr, Pt.

Магнийорганические производные реагируют с кислородом, галогенами, серой и т. д., образуя спирты, галогенопроизводные тиолы, тиоэфиры:

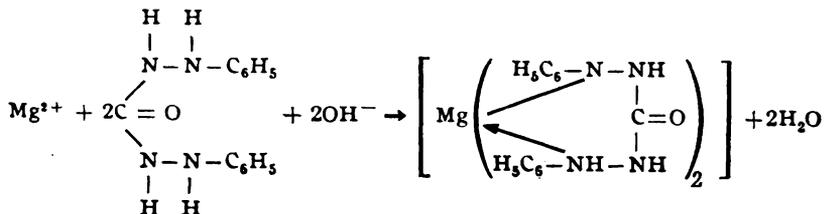


Хелатные соединения

8-Оксихинолин(оксин) образует с ионом магния Mg^{2+} при pH 9,5—12,5 желто-коричневый осадок оксината магния, растворимый в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:

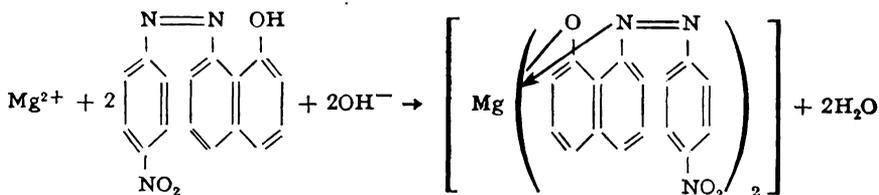


Дифенилкарбазид образует с ионом магния Mg^{2+} в щелочной среде красно-фиолетовый комплекс:



Ионы Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и им подобные тормозят реакцию образования хелата.

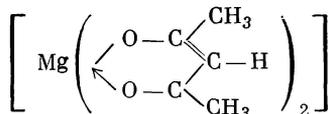
Магнезон II (п-нитробензолазо-α-нафтол), образует с ионом магния Mg^{2+} темно-голубой комплекс:



При этом раствор соли магния подкисляют HCl, добавляют 3—4 капли магнезона II, а затем избыток 4 н. раствора NaOH.

Ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Be^{2+} сосаждаются в вышеприведенных реакциях.

Кроме приведенных соединений известны и другие соединения магния: хлорит $Mg(ClO_2)_2 \cdot 6H_2O$, хлорат $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, перхлорат $Mg(ClO_4)_2$, бромат $Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$, иодат $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$, периодат $Mg(IO_4)_2 \cdot 10H_2O$, сульфит $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, тиосульфит $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$, селенид $MgSe$, селенит $MgSeO_3$, селенат $MgSeO_4$, теллурид $MgTe$, теллуригид $MgTeO_3$, теллуригид $MgTeO_4$, нитрид $Mg(NO_2)_2$, амид $Mg(NH_2)_2$, гипофосфит $Mg(H_2PO_2)_2$, гипофосфат $Mg_2P_2O_6 \cdot 12H_2O$, пирофосфат $Mg_2P_2O_7$, метафосфаты, арсенид Mg_3As_2 , арсениды $Mg_3(AsO_3)_2 \cdot nH_2O$, антимонид Mg_3Sb_2 , висмутид Mg_3Bi_2 , метаванадат $Mg(VO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ванадаты, ниобаты, бораты, цианид $Mg(CN)_2$, тиоцианат $Mg(SCN)_2 \cdot 4H_2O$, ацетат $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, оксалат $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, силициды Mg_2Si и Mg_3Si_2 , силикаты $MgSiO_3$ и $(Mg, Fe)SiO_3$, гексафторосиликат $Mg[SiF_6] \cdot 6H_2O$ и ацетилацетонат:



КАЛЬЦИЙ Ca

$Z = 20$; ат. вес = 40,08

Валентность II, заряд 2+

Массовые числа природных изотопов 40, 44, 43 и 46

Электронная структура атома кальция $K \cdot L \cdot 3s^2 \cdot 3p^6 \cdot 4s^2$.

Структура атома и иона кальция Ca^{2+} (для $3p$ - и $4s$ -орбиталей):



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Оксид кальция CaO известна и используется с давних времен для получения строительных растворов. Металлический кальций открыли в 1808 г. Дэви и Берцелиус. Название элемента происходит от слова «калк», что означает мягкий камень (известняк). При электролизе расплавленного $CaCl_2$ с ртутным катодом Дэви получил амальгаму кальция, из которой при перегонке в вакууме выделил металлический кальций.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Кальций — самый распространенный элемент. Его содержание в земной коре составляет 3,5 вес.%. В свободном состоянии кальций не встречается, зато широко распространен в виде соединений (кар-

бонатов, сульфатов, силикатов, боратов, фосфатов, галогенидов, арсенидов, антимонатов, молибдатов, вольфраматов, титанатов, ванадатов, иодатов, в виде солей органических кислот и т. д.), которые входят в состав различных простых и сложных минералов.

Кальций — один из самых важных элементов, входящих в состав земной коры, живых организмов, солнца, метеоритов.

Соли кальция с органическими кислотами играют очень важную роль в метаболизме растений. Раковины, скорлупа яиц, панцири морских животных и др. образованы главным образом из карбоната кальция. Скелет позвоночных построен из трехзамещенного ортофосфата кальция, связанного незначительными примесями карбоната и фторида кальция.

При разрушении пород, содержащих соединения кальция, под действием воды и двуокиси углерода кальций переходит в растворимые соединения, которые переносятся наземными водами. Ежегодно реки и ручьи выносят в моря и океаны около 500 000 000 т кальция.

Из морской воды растворимые соли кальция осаждаются в виде карбоната кальция CaCO_3 . Эта соль образуется либо при поглощении углекислого газа, выделяемого морскими животными, либо с помощью полипов, кораллов или других животных и растений, в организме которых карбонат кальция играет очень важную роль.

Карбонат кальция CaCO_3 — главная составная часть седиментационных пород. Встречается в двух кристаллических формах: кальцита, который кристаллизуется в тригональной системе, и арагонита, кристаллизующегося в виде призм ромбической системы. Обе формы образуются из водных растворов: при температуре ниже 29° выделяется кальцит, выше 29° — арагонит. Ниже описаны основные минералы кальция.

Кальцит, CaCO_3 , содержит около 56% CaO . Это самая распространенная форма безводного карбоната кальция в земной коре. Кальцит встречается в очень больших количествах в виде известняковых пород, образовавшихся в результате различных геологических процессов. Тригональные кристаллы кальцита имеют самый разнообразный вид: бесцветные, полупрозрачные и окрашенные в различные цвета — в зависимости от содержания и вида примесей.

Среди разновидностей кальцита встречаются исландский шпат, мрамор (мраморный оникс), известняк, известковый камень, мел и т. д.

Исландский шпат представляет собой самую совершенную форму кальцита и встречается в виде больших бесцветных прозрачных кристаллов, обладающих большим коэффициентом преломления света. Эти кристаллы имеют плотность $2,710 \text{ г/см}^3$ и твердость 3 по шкале Мооса. Из исландского шпата изготовляют призмы николя для поляризационных микроскопов, поляриметров, колориметров и т. д.

Мрамор — это кристаллические разновидности (молочного цвета или окрашенные в различные цвета: черный, сероватый, красный,

коричневый или зеленый, все непрозрачные) кристаллизованных известняков, образовавшихся в условиях высоких давлений и температур. Залежи мрамора встречаются в Италии, Греции, СССР, Румынии, Чехословакии. Мрамор применяется в качестве строительного и декоративного материала, а также в электротехнике (для изготовления распределительных щитов) и для получения CO_2 в химических лабораториях.

Мраморный оникс представляет собой кристаллическую разновидность, которая образуется при осаждении карбоната кальция из горячих минеральных источников.

Известковый камень (из мелких кристаллов кальцита, содержащего в виде примесей главным образом глинозем) и известняковые конгломераты (непрозрачные криптокристаллические разновидности) образовались в древние геологические эпохи из порошкообразного карбоната кальция, камней, наносов, ракушек (останков) морских животных, коралловых отложений, а также при переосаждении карбоната кальция. Известковый камень, содержащий 75—90% CaCO_3 (остальное глинозем), называется известковым мергелем, а содержащий 10—40% CaCO_3 — глиноземным мергелем.

Известняки очень распространены в природе. Их применяют в химической промышленности (для получения извести, газообразного CO_2 , разрушения силикатов путем сплавления), в металлургии (в качестве плава при переработке руд в доменных печах), для производства различных видов цемента, в литографии, в пищевой (сахарной) промышленности.

В известняковых пещерах встречаются сталактиты и сталагмиты (известковый камень), образовавшиеся вследствие выпаривания растворов кислого карбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — продукта взаимодействия воды и двуокиси углерода с известняками.

Известняковые туфы — пористые формации кальцита, отложившиеся в горячих и холодных карбонатных источниках.

Мел представляет собой белую непрозрачную аморфную разновидность, образовавшуюся из рыхлых и хрупких известняков, которые содержат остатки корненожек (главным образом окаменелые ракушки). Мел применяют для очистки металлических изделий, в производстве цемента, для приготовления лаков, красок, зубной пасты, в резиновой промышленности.

Арагонит, CaCO_3 , содержит 56% CaO и встречается в виде белых ромбических призм (желтовато-белых, иногда серых или светло-зеленых в зависимости от содержания примесей) с плотностью 2,9—3,0 г/см³ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса. В отличие от кальцита арагонит менее устойчив, более тверд, иногда имеет характерные полосы на гранях призм, не расслаивается. Окрашивается в фиолетовый цвет в присутствии горячего раствора нитрата кобальта и в розовый цвет в присутствии раствора красного конго. Залежи арагонита есть в Чехословакии, СССР, Румынии, Италии и других

странах. Обычно встречается вместе с доломитом, гипсом и глиноземом.

Доломит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, и *анкерит*, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$, были выше описаны как минералы магния.

Ангидрит, CaSO_4 , содержит 41,2% CaO , часто встречается в сложных седиментационных породах вместе с гипсом, галитом, сильвинитом, карналлитом. Представляет собой белые ромбические призмы (часто светло-голубые, серые или красноватые) с плотностью 2,8—3,0 г/см^3 и твердостью 3—3,5 по шкале Мооса. Залежи ангидрита есть в СССР, Чехословакии, Румынии, Польше, Франции. Ангидрит применяют для производства цементов и в качестве материала для художественной лепки.

Гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержит 32,5% CaO . Встречается в виде друз, образованных бесцветными спаянными моноклинными призмами (или окрашенными примесями в серый, бронзовый, красный или коричневый цвет). Они имеют малую твердость (1,5 по шкале Мооса) и плотность 2,3 г/см^3 .

Гипс применяется в строительстве для производства портландцемента, как художественный материал, в производстве красок, глазури, при металлургической переработке минералов, содержащих окислы никеля, в производстве серной кислоты и т. д.

Алебастр — разновидность очень чистого и прозрачного гипса.

Воластонит, $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, содержит 48,3% CaO . Встречается в виде белых с сероватым или красноватым оттенком (редко совсем бесцветных и прозрачных) триклинных кристаллов с плотностью 2,78—2,91 г/см^3 и твердостью 4,5—5 по шкале Мооса. Вместе с этим минералом встречаются гранаты кальция — везувиан, диопсид и другие. Залежи воластонита есть в СССР, Мексике, Италии, Канаде, Финляндии, Румынии и других странах.

Родонит, $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{\text{II}})\text{SiO}_3$, содержит 4—6,5% CaO . Встречается в виде розовых триклинных кристаллов (иногда серовато-розовых) с плотностью 3,4—3,75 г/см^3 и твердостью 5,5—6,5 по шкале Мооса. Родонит используют для художественных поделок, из него делают также облицовочные плиты.

Диопсид, $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ или $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$, содержит 25,9% CaO . Распространен в основных, ультраосновных и в метасоматических формациях вулканических пород в виде зеленых или серых моноклинных призм с плотностью 3,27 — 3,38 г/см^3 и твердостью 5,5—6 по шкале Мооса.

Генденберgit, $\text{CaFe}[\text{SiO}_3]_2$ или $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$, содержит 22,2% CaO . Это зеленые или зеленовато-черные моноклинные призмы с плотностью 3,5—3,6 г/см^3 и твердостью 5,5—6 по шкале Мооса.

Гроссуляр (гранат кальция), $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, — желтые, светло-зеленые, коричневые или красные кубические кристаллы с плотностью 3,53 г/см^3 и твердостью 6,5—7 по шкале Мооса.

Андрадит, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, встречается в виде желтых, зеленых, красных, коричневых или черных кубических кристаллов с плотностью $3,75 \text{ г/см}^3$ и твердостью $6,5-7$ по шкале Мооса.

Уваровит, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$, — зеленые, как изумруд, кубические кристаллы с плотностью $3,52 \text{ г/см}^3$ и твердостью $6,5-7,5$ по шкале Мооса.

Датолит, $\text{CaB}[\text{SiO}_4(\text{OH})]$, встречается в виде белых, серых, зеленых или фиолетовых моноклинных кристаллов с плотностью $2,9-3 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5-5,5$ по шкале Мооса.

Эпидот, $\text{Ca}_2(\text{AlFe}^{\text{III}})_3[(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$, представляет собой зеленые, желтые или серовато-черные моноклинные призмы с плотностью $3,35-3,38 \text{ г/см}^3$ и твердостью $6,5$ по шкале Мооса.

Криноцоизит, $\text{Ca}_2\text{Al}_3[(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$, образовался в результате гидротермического превращения основных плагиоклазов, богатых кальцием (типа анортита). Встречается в виде серых, желтых, зеленых, иногда красно-розовых или коричневых ромбических кристаллов с плотностью $3,25-3,36 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса.

Авгит, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3]_2$, обнаруживается вместе с магнетитом, оливином, анортитом. Зеленовато-черные, черно-коричневые, редко темно-зеленые или коричневые моноклинные призмы с плотностью $3,2-3,6 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5-6$ по шкале Мооса.

Ильваит, $\text{CaFe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})]$, — черные с коричневым или зеленоватым оттенком ромбические кристаллы с плотностью $3,8-4,1 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5,5-6$ по шкале Мооса.

Анортит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, встречается в виде серовато-белых с зеленоватым, голубым, редко красноватым оттенком кристаллов с плотностью $2,74-2,76 \text{ г/см}^3$ и твердостью $6-6,5$ по шкале Мооса.

Везувиан, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4]$, — желтые, серые, зеленые, коричневые, светло-голубые, красные, розовые или черные тетрагональные кристаллы с плотностью $3,34-3,44 \text{ г/см}^3$ и твердостью $6,5$ по шкале Мооса.

Шабазит, $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляет собой белые с красноватым или коричневым оттенком тригональные кристаллы с плотностью $2,08-2,16 \text{ г/см}^3$ и твердостью $4-5$ по шкале Мооса.

Тремолит, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$, и *актинолит*, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$, силикаты амфиболов. Описаны в разделе, посвященном минералам магнезия.

Роговая обманка, $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$, встречается в виде черных, зеленых или коричневых моноклинных кристаллов с плотностью $3,1-3,3 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5,5-6$ по шкале Мооса. Среди разновидностей роговой обманки встречаются: базальтовая обманка, уралит, амиант (асбест из роговой обманки). Модификации роговой обманки — монтронит, карбонаты, лимонит, опал. Амиант имеет плотность $2,5-3,3 \text{ г/см}^3$, распространен в СССР и Канаде.

Пренит, $\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, встречается в виде белых, серых, зеленовато-серых, зеленовато-желтых полупрозрачных ромбических кристаллов с плотностью 2,8—3,0 г/см³ и твердостью 6,5 по шкале Мооса.

Маргарит, $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, относится к хрупким слюдам. Распространен в виде белых с сероватым, розовым и желтоватым оттенком моноклинных призм с плотностью 2,99—3,08 г/см³ и твердостью 3,5—5,5 по шкале Мооса.

Скаполит, $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl} \cdot \text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3[\text{SO}_4, \text{CO}_3]$, встречается в вулканических породах в виде бесцветных и сероватых, иногда голубых, редко розовых тетрагональных кристаллов с плотностью 2,61—2,75 г/см³ и твердостью 5—6 по шкале Мооса.

Сколецит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, — бесцветные моноклинные призмы с плотностью 2,2—2,4 г/см³ и твердостью 5—5,5 по шкале Мооса.

Филлипсит, $(\text{Ca}, \text{K}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, — бесцветные моноклинные призмы с плотностью 2,2 г/см³ и твердостью 4—4,5 по шкале Мооса.

Хойландит, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде бесцветных моноклинных призм с плотностью 2,18—2,2 г/см³ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса.

Десмин, $(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, распространен в виде белых с желтоватым или красноватым оттенком моноклинных кристаллов плотностью 2,09—2,20 г/см³ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса.

Колеманит, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде белых моноклинных кристаллов с плотностью 2,44 г/см³ и твердостью 4 по шкале Мооса.

Гидроборацит, $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, описан в разделе, посвященном минералам магния.

Боронатрокальцит, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде белых моноклинных кристаллов с плотностью 1,65 г/см³ и твердостью 1 по шкале Мооса.

Апатит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ или $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6](\text{F}, \text{Cl})_2$, встречается в виде бесцветных гексагональных прозрачных призм (часто окрашенных примесями в светло-зеленый, светло-голубой, желтый, коричневый, фиолетовый цвета). Плотность 3,18—3,21 г/см³, твердость 4,5—5 по шкале Мооса.

Апатит и фосфориты — сырье в производстве искусственных удобрений, фосфора, ортофосфорной кислоты, различных фосфатов; они применяются в керамической промышленности для получения термостойкого фарфора. Залежи апатитов есть в СССР, США, Алжире, Румынии и других странах.

Флюорит, CaF_2 , содержит 51,2% Ca. Кубические кристаллы обычно окрашены в фиолетовый, черно-фиолетовый, голубой, зеленый, желтый, розовый цвета, реже они бесцветны. Плотность 3,18 г/см³, твердость 4 по шкале Мооса. Бесцветные кристаллы флюорита под действием рентгеновских лучей и радиоактивного

излучения становятся фиолетовыми, голубыми, зелеными или розовыми.

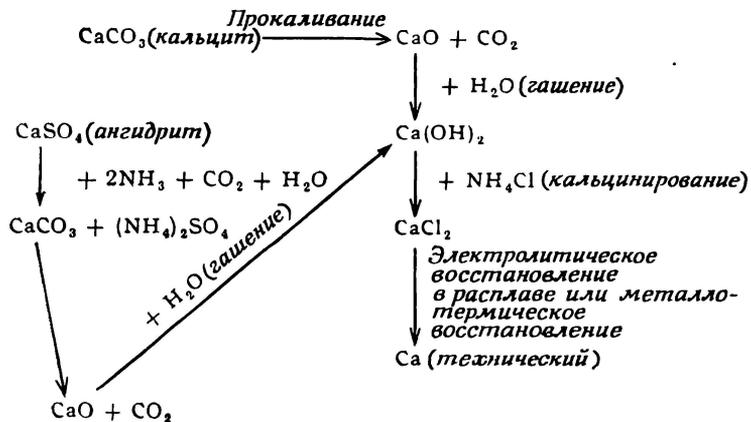
Из прозрачных и бесцветных кристаллов флюорита делают оптические линзы. Флюорит применяют в металлургии (для получения легкоплавких шлаков), в керамической промышленности (для изготовления эмалей и глазурей), в химической промышленности (для производства фтористоводородной кислоты).

Кроме описанных известны следующие минералы кальция: повеллит CaMoO_4 (см. Минералы молибдена), шеелит CaWO_4 (см. Минералы вольфрама), аутоунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и тюямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (см. Минералы урана), перовскит CaTiO_3 и сфен $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (см. Минералы титана), пирохлор $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$, эшинит $(\text{Ce}, \text{Cs}, \text{Th} \dots)(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Cl})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$ (см. Минералы лантанидов), натрокальцит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, пирсонит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, ураноталит $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, глауберит $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, полигалит $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кругит $4\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аксинит $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{BH}(\text{SiO}_4)_4$, ринколит, евдиалит, турмалин (которые являются сложными силикатами), борокальцит $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гердерит $\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$, монит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, монетит CaHPO_4 , брусшит $\text{CaHPO}_4 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, берцеллит $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{AsO}_4)_2$, гайдингерит $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, арсениосидерит $6\text{CaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, тахигидрит $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ

Металлический кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция или металлотермическим восстановлением иодида, хлорида или окиси кальция без доступа воздуха (в вакууме). В качестве сырья для производства кальция-сырца используют главным образом хлорид кальция, полученный переработкой разновидностей кальцита CaCO_3 , ангидрита CaSO_4 или гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кальций, ангидрит и гипс по приведенной ниже схеме превращаются в CaCl_2 , который при нагревании можно восстановить до металлического кальция невысокой чистоты:



Электролиз расплавленного хлорида кальция

В промышленности металлический кальций получают электролизом расплавленного безводного хлорида кальция (CaCl_2) при температуре $780\text{--}830^\circ$. Процесс идет в электролизере из огнеупорного материала (рис. 24). В качестве анодов используют графит, катоды изготовлены из стали. Плотность тока на катоде $50\text{--}100 \text{ а/см}^2$. По мере осаждения кальция катод постепенно поднимается; осадившийся кальций покрывается слоем расплавленного CaCl_2 , который затвердевает на воздухе и защищает металл от окисления. Полученный по этому методу металлический кальций содержит $1\text{--}2\%$ примесей (железо, алюминий, следы углерода и CaCl_2).

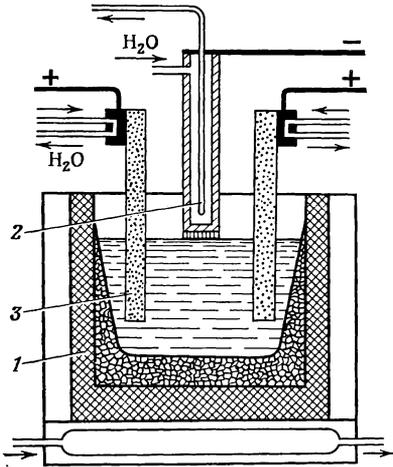


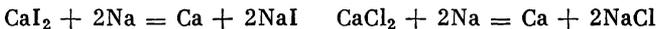
Рис. 24. Электролитическая ячейка.
1 — ячейка; 2 — катод; 3 — анод.

Выделяющийся на аноде хлор необходимо удалять из электролизера во избежание контакта с металлическим кальцием. При электролизе расплава, состоящего из CaCl_2 и CaF_2 (температура 700°), в графитовом тигле (анод) с жидким (ртутным, свинцовым, цинковым или алюминиевым) катодом (плотность тока на катоде 30 а/см^2 , напряжение 30 в) образуются соответствующие сплавы кальция.

В лабораторных условиях при электролизе концентрированных водных растворов солей кальция на ртутном катоде получают амальгаму кальция.

Металлотермическое восстановление иодида, хлорида или окиси кальция

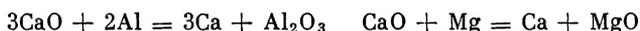
При металлотермическом восстановлении иодида (CaI_2) или хлорида (CaCl_2) металлическим натрием в вакууме получается металлический кальций:



Для отделения избытка металлического натрия от кальция применяют абсолютный спирт, который реагирует с натрием, образуя алкоголяты натрия и водород.

Металлический кальций можно получить также путем металлотермического восстановления окиси кальция в вакууме щелочными металлами, алюминием, магнием, кремнием, ферросилицием, титаном,

бериллием. Окись кальция восстанавливают алюминиевым порошком при температуре 1100—1200° и давлении 10^{-3} мм рт. ст., а магниевым порошком — при 1170° и 10^{-3} мм рт. ст.:



ОЧИСТКА

Полученный металлотермическими методами металлический кальций может быть загрязнен примесями — более летучими (щелочными, металлами) или менее летучими (алюминием, кремнием, железом). Для очистки кальций-сырец перегоняют при температуре 850° и давлении 0,1 мм рт. ст. в установке, показанной на рис. 23. По окончании перегонки металлический кальций из конденсатора переносят в герметичный стеклянный сосуд или под слой петролейного эфира.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

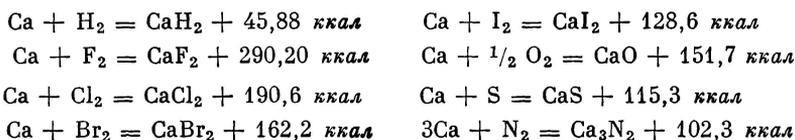
Кальций — серебристо-белый металл (во влажном воздухе серый), мягкий (твердость 1,5 по шкале Мооса), плавящийся при температуре 849° и кипящий при 1440° (плавить и перегонять кальций следует в вакууме или в атмосфере инертного газа — аргона). При обычной температуре он имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку и гексагональную плотнейшую упаковку при температуре выше 450°. Кальций парамагнитен.

Металлический кальций образует сплавы со многими металлами (Li, Mg, Pb, Cu, Zn, Cd, Al, Ag, Hg). При обычной температуре кальций медленно растворяется в ртути (энергично при 340°), образуя амальгаму кальция.

В лаборатории металлический кальций в виде стружки хранят в герметичных сосудах или под петролевым эфиром; во влажном воздухе металл реагирует с кислородом, азотом и водой.

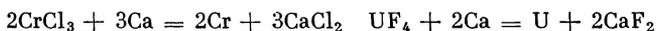
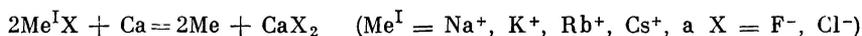
Поведение металлического кальция по отношению к некоторым реагентам сильно зависит от степени его диспергирования, а также от содержания в нем примесей. Металлический кальций, очищенный путем перегонки и переплавки в аргоне, значительно более химически устойчив, чем раздробленный загрязненный примесями металл.

Кальций химически очень активен. Он легко соединяется с водородом при температуре 150—170°, с галогенами и кислородом при 350—450°, серой при 400° и азотом при 300°:



При обычной температуре сухой кислород не реагирует с металлическим кальцием благодаря плотной защитной пленке CaO.

Благодаря большому сродству к кислороду и галогенам кальций применяют для получения многих металлов и сплавов путем металлотермического восстановления их в вакууме:



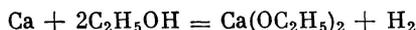
При нагревании кальций реагирует также с фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом, углеводородами, кремнием, образуя соответствующие соединения.

Нагревание металлического кальция в газообразном NH_3 ведет к образованию смеси амида $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ и гидрида кальция CaH_2 .

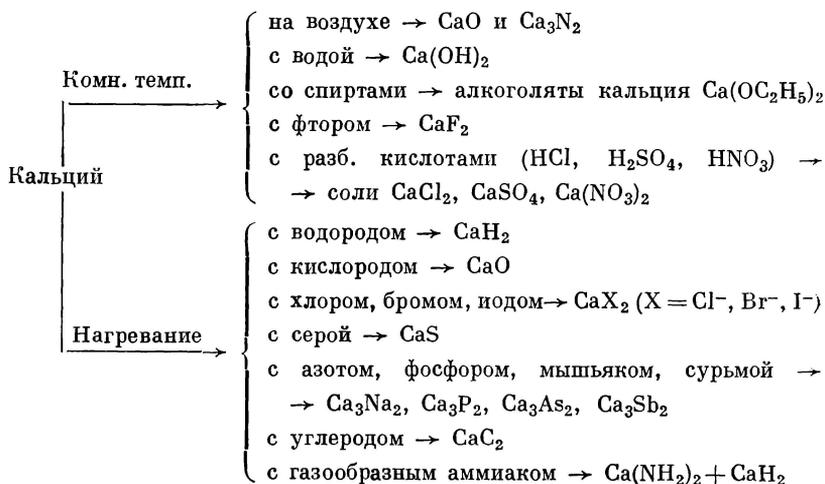
При обычной температуре металлический кальций разлагает воду, образуя гидроксид кальция и водород.

Нормальный потенциал кальция $-2,87$ в (для системы Ca/Ca^{2+} при температуре 25°); он растворяется в разбавленных кислотах. Дымящая HNO_3 и конц. H_2SO_4 растворяют кальций медленно — поверхность металла защищена плотной пленкой.

Со спиртами металлический кальций образует белые аморфные алкоголяты, при этом выделяется водород:



Приведенная ниже схема иллюстрирует химическую активность Ca.



Кальций находится в живых организмах в виде фторидов, фосфатов, карбонатов или двойных солей фосфатов и карбонатов. Ион кальция Ca^{2+} играет большую роль в костной ткани. Для селективного накопления кальция большое значение имеет витамин D, который регулирует метаболизм кальция. Ион кальция Ca^{2+} играет важную роль в свертывании крови, осаждении казеина и активировании амилазы. Соединение CaCl_2 обладает кровеостанавливающим и десенсибилизирующим действием; CaBr_2 оказывает успокаивающее действие на нервную систему, а CaOCl_2 и CaSO_3 служат антисептиками. Кальций — необходимый компонент в пище человека; его содержание в основном рационе взрослого человека должно быть не меньше 0,5 г.

ПРИМЕНЕНИЕ

В промышленности металлический кальций используют как восстановитель в процессе металлотермического получения металлов (Na, K, Rb, Cs, Fe, Cr, Ti, Zr, Th, U и т. д.), а также для производства различных сплавов с бериллием, магнием, алюминием, медью, свинцом, висмутом и другими металлами. Кальций вводят в сплавы железа, чтобы удалить уголь и серу, с помощью кальция отделяют висмут от свинца, извлекают из нефтепродуктов серу, фиксируют азот при разделении и очистке инертных газов, абсолютируют органические растворители. Металлический кальций применяют также для получения гидрида кальция CaH_2 (который восстанавливает трудно восстанавливающиеся окислы) и карбида кальция CaC_2 (применяющегося для получения ацетилена).

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения, в которых кальций двухвалентен и электроположителен. Ион кальция Ca^{2+} бесцветен, имеет электронную структуру инертного газа и в большинстве соединений гидратирован. Соединения кальция, как правило, бесцветны, хорошо растворяются в воде, плохо — в спирте. Мало растворимые соединения: окись, гидроокись, фторид, карбонат, оксалат, трехзамещенный ортофосфат, гексацианоферрат кальция и аммония, хелатное соединение иона кальция Ca^{2+} с пикриновой кислотой и с 7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой.

Растворимые соли кальция в большинстве случаев выделяются с кристаллизационной водой. Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в красно-кирпичный цвет.

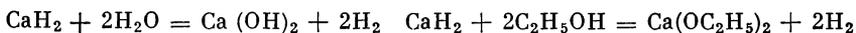
Неорганические соединения

Гидрид кальция (гидролит), CaH_2 , обнаружен спектральным методом на Солнце и звездах. Его получают, сжигая металлический кальций в чистом водороде. Для синтеза CaH_2 используют также

реакцию металлического кальция с метаном (800°) и водяным паром (177—369°). Он может быть получен при нагревании выше 200° сплавов кальция и алюминия в атмосфере водорода, нагреванием окиси кальция с металлическим магнием в никелевой лодочке в атмосфере водорода, восстановлением безводного CaCl₂ металлическим цинком в атмосфере водорода или аммиака.



CaH₂ представляет собой белый кристаллический порошок с плотностью 1,7 г/см³. Плавится при 814°, плохо растворяется в эфире, разлагается выше 600°. Будучи сильно нагрет горит в кислороде, хлоре, парах брома, иода, серы и фосфора, реагирует с водой и спиртами:

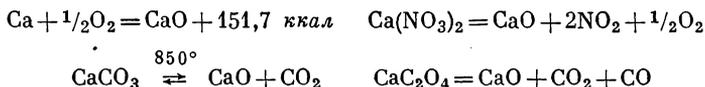


Нагретый гидрид кальция реагирует с сероводородом, тетрагидридом кремния, четыреххлористым углеродом и восстанавливает фториды натрия, калия, серебра, свинца, цинка и сульфаты бария и свинца.

В интервале температур 950—1175° в атмосфере водорода гидрид кальция восстанавливает тугоплавкие окислы — TiO₂, ZrO₂, CeO₂, V₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅ и т. д.

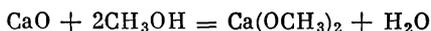
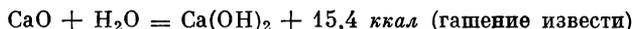
Гидрид кальция применяют для получения, осушки и очистки водорода, в аналитической химии (определение следов воды в органических растворителях — бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде), в производстве металлов — титана, циркония, ванадия, ниобия, тантала, урана и других путем восстановления их окислов, а также для получения гидрида лития или двойного кальцийалюминийгидрида и в черной металлургии, где с помощью CaH₂ удаляют серу из стали и раскисляют хром.

Окись кальция (*жженная или негашеная известь*), CaO, получают, сжигая металлический кальций в атмосфере кислорода при температуре 300°, обжигая в вертикальных печах при 850° известняк или осажденный карбонат кальция, прокаливая нитрат, формиат или оксалат кальция:



При прокаливании карбоната, нитрата, формиата или оксалата кальция до температуры 900—1000° образуется CaO в виде белого аморфного порошка с плотностью 3,16 г/см³. CaO плавится при температуре 2580°, кипит при 2850°, взаимодействует с водой, мети-

ловым спиртом (при 80°) и глицерином (при 100°):



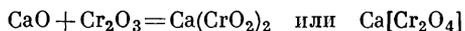
Глицерат
кальция

Окись кальция, полученная охлаждением расплавленной аморфной модификации или сублимацией аморфной модификации при высокой температуре в электрической печи, представляет собой бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа NaCl. Их плотность 3,37 г/см³.

Обжигая известняковый камень, загрязненный глиноземом, двуокисью кремния, окислами железа, получают «мертвую жженую известь», которая плохо реагирует с водой.

При высокой температуре окись кальция можно восстановить натрием, калием, бериллием, магнием, алюминием, кремнием, титаном и ферросилицием до металлического кальция.

Если нагревать окись кальция, она реагирует с окислами SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, TiO₂, SnO₂, V₂O₅, Bi₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, B₂O₃, SO₂, SO₃, а также вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой, мышьяковой и другими кислотами:



С хлором и бромом окись кальция образует хлорид и бромид кальция. При нагревании окись кальция реагирует также с серой, фосфором, мышьяком, углеродом и т. д.

В водородно-кислородном пламени CaO излучает очень яркий свет, называемый светом Друмона. В трубке Крукса окись кальция фосфоресцирует желто-оранжевым цветом.

Окись кальция применяют для футеровки печей, в производстве гидроокиси кальция (гашеной извести), синтетического гипса и карбида кальция CaC₂, в промышленности синтетического каучука, для изготовления стекла, сельскохозяйственных удобрений, в лабораторных и промышленных установках для связывания двуокиси углерода, в медицине, в металлургии — в качестве основного флюса (для получения шлаков). С помощью CaO удаляют серу из сплавов, содержащих растворенные сульфиды.

Смеси извести и серы служат основой многих фунгицидов. В органической химии известь применяют как катализатор в реакциях конденсации, карбоксилирования, дегидратации, окисления, а также

в качестве непосредственного адсорбента для красителей (хроматографический адсорбент).

Гидроокись кальция (или гашеная известь), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получают, действуя водой на окись кальция (негашеную известь) CaO (гашение жженой извести) или обрабатывая растворимые соли кальция гидроокисями щелочных металлов.

При гашении жженой извести получается раствор гидроокиси кальция (известковая вода), суспензия (известковое молоко) или кашицеобразная масса, которая образуется после осаждения суспензии.

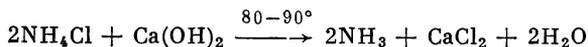
В результате обезвоживания без доступа воздуха или при хранении в эксикаторе над H_2SO_4 концентрированного раствора гидроокиси кальция выпадают бесцветные, тригональные, ромбические кристаллы с плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$; их решетка имеет слоистую структуру. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мало растворима в воде ($1,107 \text{ г}$ на 1000 г раствора). Растворимость уменьшается с повышением температуры. Известны кристаллогидраты $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ и $1/2$). Водный раствор гидроокиси кальция (известковая вода) обнаруживает сильно щелочную реакцию и мутнеет, если пропускать через него двуокись углерода, так как при этом образуется карбонат кальция CaCO_3 .

Различают «жирную известь» и «слабую известь». Первая получается гашением прокаленного известкового камня, содержащего небольшие примеси, вторая — известкового камня, содержащего глинозем и окислы железа. Благодаря своим коллоидным свойствам «жирная известь» имеет вязущий характер и образует с песком консистентную прилипающую массу, которая называется строительным раствором, или штукатуркой. Теряя воду, масса уплотняется, а затем происходит цементирование вследствие связывания двуокиси углерода.

Известь, гашеная очень малым или очень большим количеством воды, не обладает вязущим характером.

Гидроокись кальция плохо растворяется в спирте, растворяется в кислотах с образованием солей. С концентрированными растворами галогенидов щелочных металлов и галогенидами кальция образует основные галогениды: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

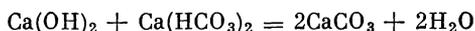
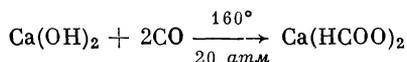
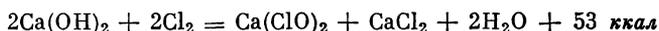
Будучи сильным основанием гидроокись кальция замещает аммиак в его солях:



Гидроокись кальция при нагревании разлагается на окись кальция и воду.

При кипячении известкового молока с серой образуется полисульфид кальция (CaS_4 или CaS_5) и тиосульфат кальция (CaS_2O_3), который частично разлагается на сульфит кальция CaSO_3 и серу.

Гидроокись кальция реагирует также с хлором, окисью углерода, кислым карбонатом кальция:



Известковую воду применяют в пищевой (сахарной) промышленности, для получения различных соединений кальция и бордосской жидкости (этой жидкостью опрыскивают виноградники), при дублении кожи и для получения аммиака из кальциевых солей.

Перекись или безводную двуокись кальция, CaO_2 , получают, действуя кислородом на кальциевую амальгаму, вводя металлический кальций в насыщенный кислородом жидкий аммиак, а также дегидратацией октагидрата $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при температуре $100\text{—}130^\circ$ в отсутствие двуокиси углерода.

CaO_2 — белый микрокристаллический порошок, трудно растворимый в воде и ацетоне и растворимый в кислотах. При нагревании двуокись кальция разлагается.

Октагидрат перекиси кальция $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получают действием H_2O_2 и аммиака на раствор хлорида кальция, нагретый до 60° (смесь воды, хлорида аммония и гидроокиси кальция вливают в охлажденный до $0\text{—}5^\circ$ раствор перекиси водорода), действием перекиси водорода на раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или на известковое молоко, а также добавлением небольшого количества воды к смеси Na_2O_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — блестящий белый порошок (изоморфный перекиси бария) с плотностью $1,672 \text{ г/см}^3$. Этот порошок дегидратируется и на воздухе легко переходит в карбонат. В воде $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ разлагается на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 :



Если на $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ действовать горячей концентрированной перекисью водорода, появляется желтое окрашивание — результат образования CaO_4 .

Перекись кальция применяют для получения перекисных соединений кальция, перекиси водорода, для стерилизации вод, а также в качестве антисептика.

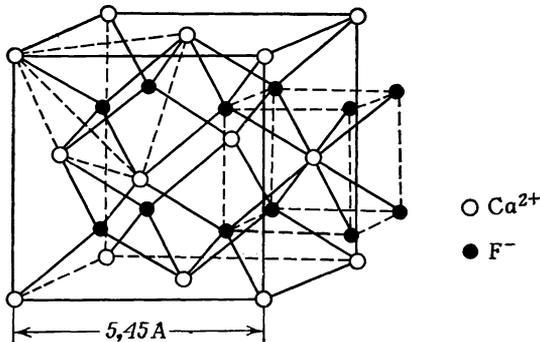
Надперекись кальция, CaO_4 , представляет собой желтый порошок, из которого под действием разбавленных кислот выделяется кислород.

Фторид кальция, CaF_2 , встречается в природе в виде флюорита CaF_2 , иттрокальцита $5\text{Ca} \cdot 2\text{YF}_3$, ноцерита $2\text{CaF}_2 \cdot 2\text{MgF}_2 \cdot \text{CaO}$, MgO , томсенолита $\text{CaNa}[\text{AlF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. В небольших количествах фторид кальция входит в состав костной ткани человека и животных.

В лаборатории фторид кальция получают нейтрализацией фтористоводородной кислоты гидроокисью или карбонатом кальция, обработкой горячих разбавленных растворов хлорида кальция разбавленной фтористоводородной кислотой или фторидом щелочного металла, термическим разложением гексафторосиликата кальция или непосредственным взаимодействием элементов:



CaF_2 представляет собой бесцветные кубические кристаллы (или красно-пурпурные под действием ультрафиолетовых или катодных лучей) с плотностью $3,18 \text{ г/см}^3$ и твердостью 4 по шкале Мооса.



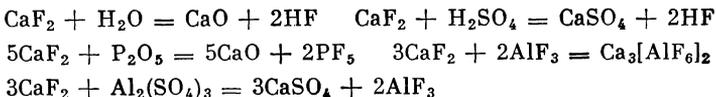
Р и с. 25. Кристаллическая решетка флюорита

Они плавятся при 1403° , кипят при 2500° , диамагнитны, плохо растворимы в воде, разбавленных кислотах, ацетоне, жидком SO_2 , растворимы в растворе NH_4Cl .

В кубической решетке фторида кальция (рис. 25) каждый ион Ca^{2+} окружен 8 ионами F^- , расположенными в углах куба. Каждый ион F^- окружен 4 ионами Ca^{2+} , расположенными в углах тетраэдра. Расстояние между ионами Ca^{2+} и F^- равно $2,36 \text{ \AA}$.

Кристаллы флюорита обладают красной люминесценцией, красной триболюминесценцией и термолюминесценцией. Под действием световых лучей кристаллы флюорита кальция становятся флюоресцентными; в излучаемом свете обнаруживаются две полосы — фиолетово-зеленая и красно-зеленая. Для ультрафиолетовых лучей фторид кальция прозрачен.

При нагревании фторид кальция реагирует с водой, пятиокисью фосфора, сульфатом алюминия, концентрированной серной кислотой, фторидом алюминия и т. д.:



Фторид кальция применяют для изготовления опалесцентного стекла, стекла, поглощающего нейтроны, непрозрачных глазурей, для производства цемента, фторида натрия, фтористоводородной кислоты, тетрафтороборной кислоты, пяти- и трехфтористого фосфора, а также в металлургии в качестве флюса для получения легкоплавких шлаков и при десульфировании сплавов. Фторид кальция используется также в стоматологии.

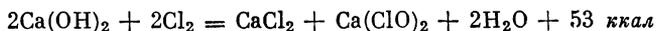
Из больших бесцветных кристаллов флюорита делают оптические линзы для ультрафиолетовых лучей. Мелкие кристаллы CaF_2 (меньше 0,05 мг) используют в электронных микроскопах.

В небольших количествах фторид кальция применяется как бактерицид и инсектицид.

Кислый фторид кальция, $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется при низкой температуре при медленном упаривании раствора, полученного обработкой гидроокиси кальция большим избытком концентрированной фтористоводородной кислоты. В горячей воде это соединение разлагается на нейтральный фторид кальция и фтористоводородную кислоту.

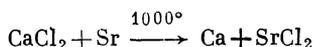
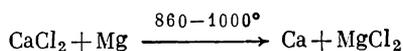
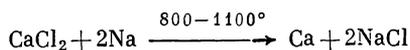
Хлорид кальция встречается в морской воде и некоторых минеральных водах, а также в виде минералов (хлорокальцит CaCl_2 , тахигидрит $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Безводную соль CaCl_2 получают, пропуская чистый газообразный HCl над окисью или карбонатом кальция, действуя газообразным хлором на гидроокись или карбонат кальция, нагретые приблизительно до 800° . Безводная соль может быть получена, кроме того, дегидратацией кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нагреванием в вакууме, в атмосфере HCl или с NH_4Cl):



CaCl_2 представляет собой кубические, диамагнитные, бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы. Они имеют плотность 2,15 г/см³, плавятся при 782° , кипят при 1600° , растворимы в воде, трудно растворимы в ацетоне, метилизобутилкетоне и других растворителях. С хлоридами щелочных или щелочноземельных металлов CaCl_2 образует двойные соли: CaRbCl_3 , CaCsCl_3 , CaBaCl_4 , $\text{Ca}_3\text{K}_2\text{Cl}_8$ и т. д. Температура охлаждающей смеси из CaCl_2 и снега (1,5:1) может достигать -54° .

Хлорид кальция при нагревании восстанавливается натрием, магнием и стронцием:



Если хлорид кальция нагревать в вакууме с цианидом натрия и железом, образуется цианамид кальция.

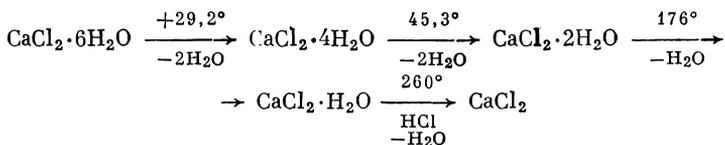
CaCl_2 образует соединения с аммиаком, спиртами, ацетоном, ацетальдегидом, анилином: $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$ (R = алкильный радикал).

Действуя соляной кислотой на окись, гидроокись или карбонат кальция либо используя реакцию гидроокиси кальция с хлоридом магния, можно получить водный раствор хлорида кальция. Обработкой спиртом или ацетоном можно затем отделить хлорид кальция от гидроокиси магния:



В процессе получения соды по методу Сольве хлорид кальция выделяется в качестве побочного продукта.

Кристаллогидраты хлорида кальция можно выделить из водных растворов, выпаривая их и одновременно насыщая газообразным HCl :



Кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных, прозрачных, гигроскопичных, тригональных кристаллов с горьким вкусом. Их плотность $1,654 \text{ г/см}^3$, температура плавления $29,92^\circ$. Они растворимы в воде, образуют соединения с глицерином и пиридином.

Известны продукты присоединения гидратированного хлорида кальция: $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{ICl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (желтые расплывающиеся иглы) и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Безводный хлорид кальция (благодаря гигроскопичности) используется для осушки газов и некоторых органических растворителей (эфир и бензол и др.). Раствор хлорида кальция применяют для пропитки древесины и тканей, чтобы придать им огнестойкость. Смесь хлорида и фторида кальция в суспензии желатины фторируют воду.

Хлорид кальция ускоряет коагуляцию молока и латекса, применяется в качестве катализатора процесса отверждения некоторых синтетических смол, для полимеризации силиконов, разложения трихлоруксусной кислоты и декарбоксилирования органических кислот. Часто хлорид кальция применяют в качестве добавки к фосфатным удобрениям.

Безводный бромид кальция, CaBr_2 , получают действием паров брома на нагретую докрасна известь или нагреванием гидратов бромида кальция в атмосфере водорода и бромистоводородной кислоты.

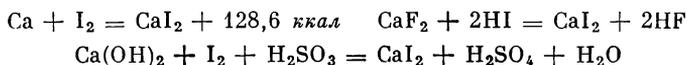
CaBr_2 представляет собой бесцветные, игольчатые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Они диамагнитны, имеют горький вкус, плотность $3,35 \text{ г/см}^3$, плавятся при 765° , кипят при 810° , образуют соединения с аммиаком и спиртами: $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n=8, 6, 2, 1$) и $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($n = 4, 3, 1$).

Эти соединения можно получить, обрабатывая карбонат кальция разбавленной HBr или обрабатывая окись, гидроокись или карбонат кальция бромом в присутствии воды и восстановителя. Кристаллы состава $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделяются при концентрировании водных растворов на холоду.

Кристаллогидрат представляет собой блестящие гексагональные иглы с плотностью $2,3 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при $38,2^\circ$, растворимы в воде, образуют двойные соли с бромидами некоторых металлов и дегидратируются при нагревании.

Бромид кальция CaBr_2 применяют как дегидратирующий агент, катализатор, активатор в ряде реакций, а также для получения тетрабромидов титана и циркония. Он находит применение и в медицине.

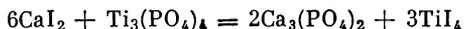
Безводный иодид кальция, CaI_2 , получают путем прямого взаимодействия элементов в токе гелия или же нагреванием иода с гидроокисью (или карбонатом) кальция в присутствии восстановителя. Иногда для этой цели кипятят иодистоводородную кислоту с фторидом кальция. Можно применять также термическую дегидратацию гидрата иодида кальция в присутствии иодистоводородной кислоты:



CaI_2 образуется в виде бесцветных, чрезвычайно гигроскопичных пластинок с плотностью $3,95 \text{ г/см}^3$; т. пл. 575° , т. кип. 718° . Нагретые на воздухе или в атмосфере кислорода они разлагаются на окись кальция и иод.

Известны различные аддукты безводного иодида кальция с аммиаком, спиртами, диоксаном, дифенилсукцинатом, кофеином: $\text{CaI}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CaI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaI}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

При 950° иодид кальция взаимодействует с фосфатом титана:



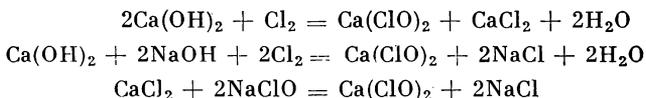
Из водных растворов иодида кальция можно выделить кристаллогидраты $\text{CaI}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaI}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Упаривая растворы, содержащие иодид кальция и иод, выделяют черно-серые блестящие кристаллы состава $\text{CaI}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Охлаждая черный раствор, полученный при нагревании (до $70-80^\circ$) смеси эквимольных количеств иода и иодида кальция, выделяют зеленые гигроскопические иглы CaI_4 , которые растворяются в воде и при 100° теряют иод. Известны и другие полииодиды: CaI_6 , CaI_8 и CaI_{10} . Они

зачастую гигроскопичны и под действием воды разлагаются на тетра-йодид кальция и иод.

Иодид кальция способствует схватыванию цемента; он применяется в медицине, а также в качестве катализатора некоторых химических процессов.

Гипохлорит кальция, $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ или 4), получают упариванием при пониженном давлении раствора, полученного путем добавления воды к извести (обработанной хлором), хлорированием смеси извести и каустической соды, действием хлора на известковое молоко с содой, обработкой хлорида кальция гипохлоритом натрия и нейтрализацией хлорноватистой кислоты известковым молоком:



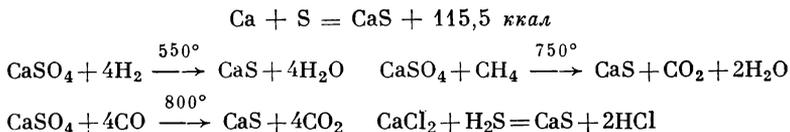
Гипохлорит кальция хранят без доступа воздуха. Он растворим в воде, обладает окислительными свойствами. Его используют как средство обесцвечивания, а также для получения гипохлорита натрия.

Хлорную известь, CaOCl_2 , можно получить действием хлора на твердую гашеную известь. CaOCl_2 представляет собой белый, пахнущий хлором (если содержит влагу) порошок, который разлагается в присутствии воды.

Под действием влажного воздуха, содержащего двуокись углерода, хлорная известь разлагается на хлор, окись хлора, хлорноватистую кислоту и карбонат кальция. В воде хлорная известь растворяется только частично.

Применяется как отбеливающее средство в целлюлозной, бумажной и текстильной промышленности, а также в качестве дезинфицирующего средства и антисептика.

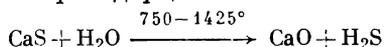
Сульфид кальция, CaS , может быть получен непосредственно из элементов (при нагревании), действием смеси водорода и сероводорода на нагретый до $550\text{--}800^\circ$ карбонат кальция, восстановлением сульфата кальция при 900° в токе водорода, окиси углерода или метана. Применяют также нагревание до высокой температуры хлорида кальция в токе сероводорода или действие извести на сульфиды металлов при высокой температуре. Сульфид — побочный продукт в процессе получения карбоната натрия по методу Леблана:



Сульфид кальция CaS представляет собой бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа NaCl (межионное расстояние $2,84 \text{ \AA}$).

Плотность $2,18 \text{ г/см}^3$. CaS плохо растворим в воде, приобретает люминесцентные свойства под действием активаторов (самарий и европий). В сухом воздухе CaS медленно окисляется, при обычной температуре — до сульфата кальция. Во влажном воздухе CaS претерпевает частичный гидролиз, а при нагревании переходит в сульфат и затем в окись кальция.

Под действием паров воды нагретый докрасна CaS разлагается на окись кальция и сероводород:

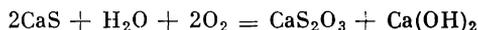


Гидролиз сульфида кальция при комнатной температуре протекает по реакции

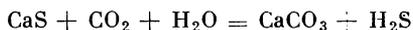


Эта реакция активируется хлоридом магния и тормозится, если вода насыщена сероводородом.

Водная суспензия CaS на воздухе переходит в тиосульфат и гидроксид кальция:



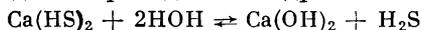
Выше 300° в присутствии паров воды двуокись углерода замещает сероводород в сульфиде кальция:



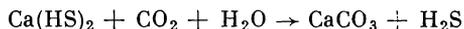
Кислый сульфид (бисульфид) кальция, $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получают в отсутствие воздуха длительным действием сероводорода на известь или сульфид кальция в водной суспензии.

При охлаждении концентрированных растворов выделяются бесцветные кристаллы $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимые в воде, насыщенной сероводородом.

Водные растворы кислого сульфида кальция неустойчивы, они теряют сероводород и переходят в гидроксид кальция.



В результате медленного окисления на воздухе образуются сульфид, сульфат и тиосульфат кальция. Двуокись углерода в водной среде реагирует с кислым сульфидом кальция с образованием карбоната и H_2S :



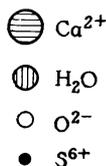
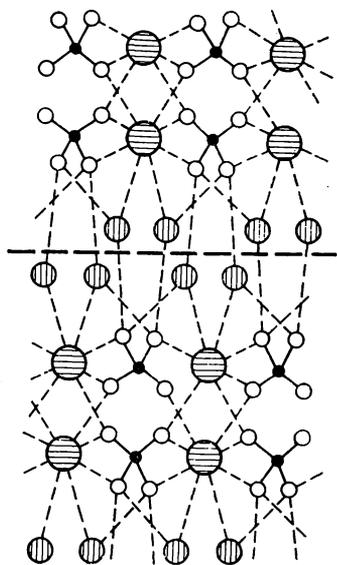
При кипячении кислого сульфида кальция с серой может быть получен пентасульфид кальция CaS_5 .

Полисульфиды CaS_n ($n = 4$ или 5) можно также получить действием серы на нейтральный сульфид или гидроксид кальция.

Сульфат кальция встречается в природе в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , глауберита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, полигалита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Наземные воды содержат в большем или меньшем количестве ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

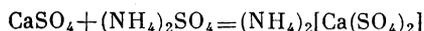
Дигидрат сульфата кальция (гипс), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают, либо действуя серной кислотой или растворимыми сульфатами на теплые и концентрированные растворы солей кальция, либо смешивая известь с серной кислотой (60°Be) при температуре $90-110^\circ$. Из водного раствора выпадают прозрачные бесцветные моноклинные



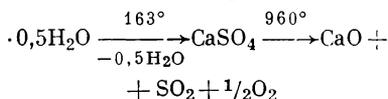
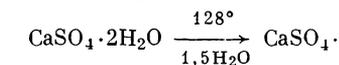
Р и с. 26. Поперечный разрез кристалла $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Слои образованы из тетраэдрических ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} .

— — — Плоскость кливажа (по Неницеску).

кристаллы (в виде ласточкина хвоста или копыта), которые имеют слоистую решетку (рис. 26). Они диамагнитны и трудно растворимы в воде. Их плотность $2,32 \text{ г/см}^3$, твердость 1,5—2 по шкале Мооса. В присутствии сульфата аммония растворимость гипса в воде возрастает благодаря образованию двойного сульфата:



При нагревании гипс теряет кристаллизационную воду, а затем безводный сульфат разлагается по реакции



Обжигая гипс, можно получить штукатурный (строительный) и мертвый гипс. В токе сухого воздуха гипс часто теряет кристаллизационную воду даже при обыкновенной температуре.

Алебастр — разновидность гипса, прозрачная, похожая на мрамор масса, которая применяется для скульптур и архитектурных орнаментов.

Полугидрат сульфата кальция (строительный гипс), $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, получают дегидратацией гипса в закрытой трубке при $120-130^\circ$, дегидратацией в парах воды при $120-150^\circ$ или в HNO_3 (плотность 1,4).

Строительный гипс, соприкасаясь с водой, через короткое время образует твердую компактную массу, состоящую из спаянных микрокристаллов:



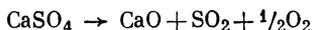
Нагреванием строительного гипса на воздухе до 163° получают безводный сульфат кальция CaSO_4 .

Смачивая строительный гипс водой, содержащей клей, гуммиарабик (желатин или глицерин), а иногда и минеральные красители, получают компактную, похожую на мрамор массу.

Готовый строительный гипс применяется для изготовления литвых форм и архитектурных орнаментов, в качестве штукатурки, в бумажной промышленности и хирургии.

Безводный сульфат кальция (ангидрит), CaSO_4 , можно получить путем дегидратации гипса или алебаstra при 163° . Белые ромбические или моноклинные кристаллы CaSO_4 с плотностью $2,96 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3 по шкале Мооса частично растворимы в воде.

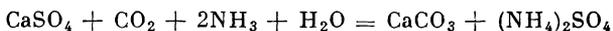
В результате нагревания CaSO_4 до 500° получается трудно растворимая в воде модификация сульфата кальция, которая не реагирует с водой и разлагается выше температуры 1450°



Ангидрит можно восстановить нагреванием с углем до температуры красного каления. Уголь заменяют окисью углерода, метаном, водородом, сероводородом или светильным газом.

Нагревая выше 1000° смесь сульфата кальция, угля и глинозема, выделяют двуокись серы; при этом образуется портланд-цемент.

В присутствии воды ангидрит и гипс реагируют с двуокисью углерода и аммиаком:



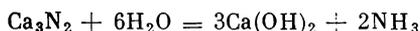
Нитрид кальция, Ca_3N_2 , получают прямым взаимодействием элементов при температуре $425\text{—}460^\circ$ в железном тигле:



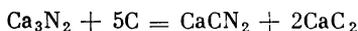
Ca_3N_2 (температура образования $350\text{—}400^\circ$) представляет собой черные гексагональные кристаллы с плотностью $2,66\text{—}2,69 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1195° .

Другая модификация Ca_3N_2 образуется приблизительно при 1100° . Это желтые, пирофорные и сублимирующиеся кристаллы с плотностью $2,63 \text{ г/см}^3$. Известна и коричневая модификация нитрида кальция — кубические кристаллы с плотностью $2,64 \text{ г/см}^3$ (температура образования $400\text{—}500^\circ$).

На холоду нитрид кальция легко гидролизуется, разлагается хлором и бромом, а при нагревании взаимодействует с кислородом, серой, фосфором и т. д.:

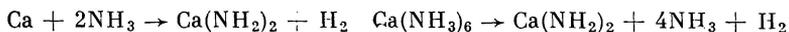


Если нитрид кальция нагреть с углем до 1000° , образуется цианамид и карбид кальция:



Нитрид кальция применяют в качестве удобрения и фунгицида.

Амид кальция, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, получают нагреванием металлического кальция в токе аммиака или термическим разложением $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, образующегося при выпаривании раствора металлического кальция в жидком аммиаке:



$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ — твердое серовато-желтое вещество, изменяющееся на влажном воздухе и самовоспламеняющееся при соприкосновении с водой.

Нитрат кальция, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 2, 3$ и 4) встречается в природе в виде норвежской селитры.

Кристаллогидраты нитрата кальция выделяются после упаривания (температура 55°) водных концентрированных растворов, полученных обработкой окиси, гидроокиси или карбоната кальция азотной кислотой.

Если водный раствор нитрата кальция упаривать при 40° , выделяются кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Если повысить температуру до 45° , выделяется $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, до 51° — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше 55° образуется безводная соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Безводный $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ можно приготовить действием двуокиси азота на окись или карбонат кальция при нагревании, дегидратацией кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3, 4$) при обычной температуре в присутствии пятиокиси фосфора или нагреванием на воздухе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выше 55° .



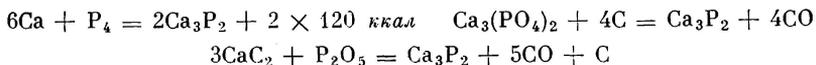
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой весьма гигроскопичные бесцветные кубические кристаллы с плотностью $2,36 \text{ г/см}^3$. Плавятся они при 561° .

Кристаллогидраты $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ бесцветны, гигроскопичны и хорошо растворяются в воде.

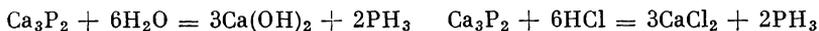
Нитрат кальция применяют в сельском хозяйстве в качестве удобрения под ячмень, овес, коноплю и картофель.

Известны различные аддукты ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), а также двойные соли ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и основные нитраты ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Фосфид кальция, Ca_3P_2 , получают, пропуская пары фосфора над раскаленным докрасна металлическим кальцием. Другие способы: восстановление трехзамещенного фосфата кальция углем в электрической печи, реакция между карбидом кальция и пятиокисью фосфора при нагревании, действие паров фосфора на известь, нагревую выше 600° :



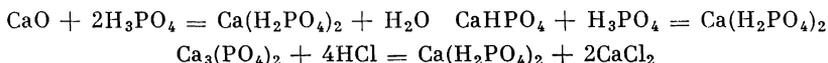
Ca_3P_2 — красновато-коричневое твердое вещество с плотностью 2,51 г/см³. Разлагается при действии воды и разбавленных кислот с выделением фосфинов PH_3 и P_2H_4 :



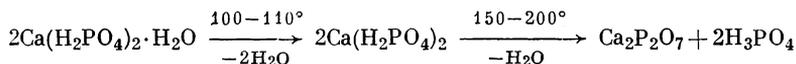
Нагретый фосфид кальция реагирует с галогенами, кислородом, серой, двуокисью азота, хлоратом калия и перманганатом калия.

Фосфид кальция Ca_3P_2 хранят без доступа влаги. Применяют в лабораториях для получения фосфина.

Однозамещенный ортофосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяется после выпаривания ниже 100° раствора, полученного растворением окиси или карбоната кальция в избытке ортофосфорной кислоты. Его можно получить также обработкой двухзамещенного ортофосфата кальция ортофосфорной кислотой или действием соляной кислоты на трехзамещенный ортофосфат кальция:



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — бесцветные триклинные кристаллы с плотностью 2,22 г/см³. Устойчивы на воздухе, растворимы в воде, образуют с аммиаком аддукты $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ ($n = 1, 2, 4$), а при нагревании разлагаются:

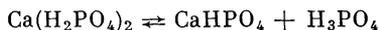


Безводную соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получают дегидратацией моногидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 100—110° или выпариванием при 160° раствора, полученного путем растворения карбоната кальция в концентрированной ортофосфорной кислоте.

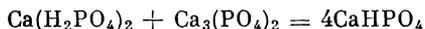
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ образуется в виде бесцветных, блестящих, триклинных призм с плотностью 2,55 г/см³. Это вещество медленно поглощает газообразный аммиак при обычной температуре (быстро при 100°) с образованием двойного фосфата кальция и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$, который под действием воды разлагается:



Однозамещенный ортофосфат кальция растворим в воде; его растворы максимальной концентрации [1,5 г $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в 100 г H_2O] разлагаются:

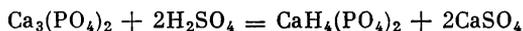


При действии однозамещенного ортофосфата на трехзамещенный ортофосфат образуется двухзамещенный ортофосфат кальция:

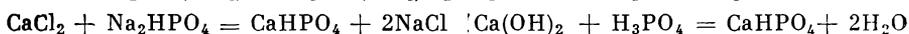
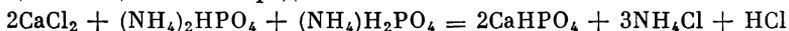


Смесь однозамещенного ортофосфата с сульфатом кальция называется суперфосфатом (применяют как удобрение).

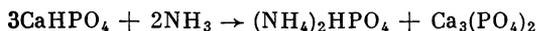
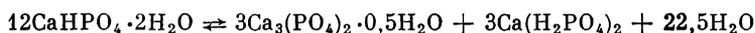
Суперфосфат можно получить обработкой природных фосфатов серной кислотой:



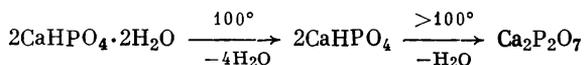
Двухзамещенный ортофосфат кальция, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно получить обработкой солянокислых или нейтральных растворов хлорида кальция ортофосфатами аммония или натрия. Он также получается при гидролизе однозамещенного ортофосфата кальция и при нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроокисью кальция. Иногда применяется обработка однозамещенного фосфата перхлоратом кальция в щелочной среде:



$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,317 \text{ г/см}^3$. Они легко растворяются в воде, гидролизуются при обычной температуре и реагируют с аммиаком:

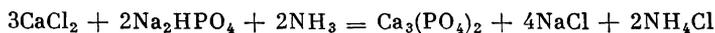


При нагревании двухзамещенный ортофосфат кальция претерпевает следующие превращения:



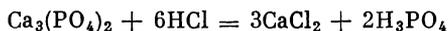
Безводная соль CaHPO_4 представляет собой белые триклинные кристаллы.

Трехзамещенный ортофосфат кальция, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, получают, нейтрализуя ортофосфорную кислоту окисью кальция или известковым молоком, обрабатывая растворы солей кальция (нитрата или хлорида) двухзамещенным ортофосфатом натрия в присутствии аммиака, а также гидролизом двухзамещенного ортофосфата кальция:



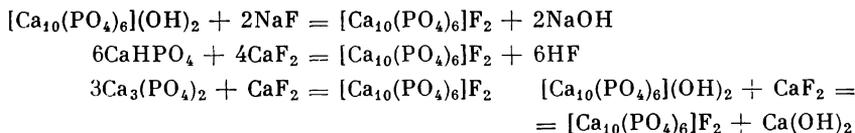
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — белое кристаллическое вещество, которое при нагревании теряет кристаллизационную воду.

Безводная соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — белый аморфный порошок с плотностью $3,14 \text{ г/см}^3$; плавится при 1670° и растворяется в кислотах:

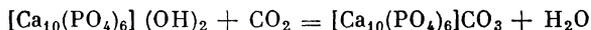


Общая формула апатитов $\text{Me}_{10}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, и т. д.; $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$).

Фтороапатит, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ или $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, получают обработкой гидратированного двухзамещенного ортофосфата кальция фторидом кальция или натрия, взаимодействием трехзамещенного ортофосфата кальция и фторида кальция, а также реакцией фторида кальция с хлоридом или гидроксиапатитом:

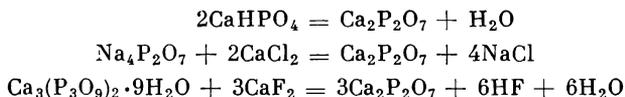


Действуя двуокисью углерода на гидроксиапатит в сухой атмосфере, выделяют карбонатапатит:

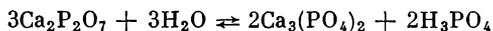


Фтороапатит представляет собой желтые или зеленовато-коричневые гексагональные призмы с плотностью 3,15—3,27 г/см³. Они трудно растворимы в кислотах, при высокой температуре разлагаются.

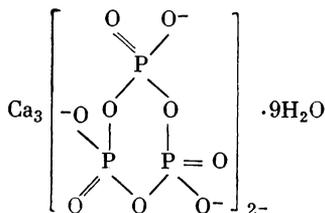
Пирофосфат кальция, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, получают, разлагая безводный кислый ортофосфат кальция при высокой температуре. Другие способы получения: обработка пирофосфатов щелочных металлов хлоридом кальция, реакция фторида кальция с метафосфатом кальция при температуре 700°:



$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ выделяется в виде друз, состоящих из бесцветных пластинчатых кристаллов. Плотность кристаллов 3,09 г/см³, т. пл. 1350°. Они гидролизуются при 280° в парах воды:



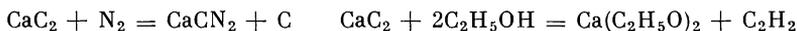
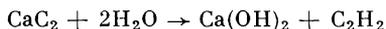
Триметафосфат кальция, $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой метафосфата серебра хлоридом кальция. Соединение представляет собой бесцветные призматические кристаллы с плотностью 2,82 г/см³. Они плавятся при 975°, в процессе нагревания от 110 до 350° постепенно теряют кристаллизационную воду.



Карбид кальция, CaC_2 , получают из элементов при $900-1050^\circ$ в атмосфере аргона, восстановлением извести углем (коксом) в электрической печи при 1600° , действием углерода на цианамид кальция при 1050° , реакцией углерода с нитридом или сульфатом кальция, а также действием метана на металлический кальций при 1090° и электроосаждением металлического кальция из расплавленных галогенидов на угольном катоде (температура, при которой ведут электролиз, 650°):



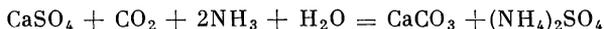
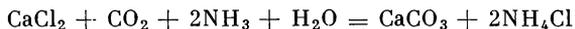
В чистом виде CaC_2 представляет собой тетрагональные (устойчивые в интервале $25-450^\circ$) или кубические (устойчивы выше 470°) бесцветные (если содержат примеси, то красновато-коричневые) кристаллы с плотностью $2,155 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5 по шкале Мооса. CaC_2 плавится при 2300° , хорошо проводит электрический ток, реагирует при обычной температуре с водой, а при нагревании — с водородом, азотом, серой, фосфором, спиртом, силицидом кальция и т. д.



При нагревании карбид кальция восстанавливает хлориды (NaCl , KCl , MgCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2), окислы (MgO , BaO , PbO_2 , Al_2O_3 , CuO , MnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , V_2O_3), сульфиды (FeS_2 , PbS , ZnS , Sb_2S_3).

Карбид кальция применяют для получения ацетилена C_2H_2 и цианамид кальция CaCN_2 , как восстановитель при получении металлов (Na , K , Mg , Pb , Zn , Ni , Ba , Al , Cu , Mn , Cr) и некоторых сплавов.

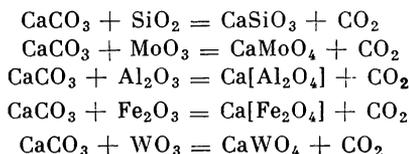
Карбонат кальция распространен в природе в виде кальцита, арагонита, доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Его можно приготовить обработкой растворов солей кальция растворами карбонатов щелочных металлов или карбонатом аммония, действием двуокиси углерода на окись, гидроокись или соли кальция в присутствии аммиака, прокаливанием оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 560° :



В зависимости от условий осаждения (температуры, продолжительности реакции, количества CO_2) можно получить тригональные

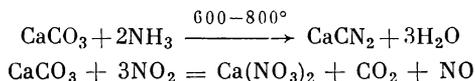
бесцветные кристаллы кальцита (с плотностью 2,710 г/см³ и твердостью 3 по шкале Мооса), ромбические бесцветные призмы арагонита (с плотностью 2,93 г/см³ и твердостью 4 по шкале Мооса) или бесцветные гексагональные кристаллы ватерита. Элементарная решетка кальцита (рис. 27) относится к тригональной системе; она состоит из ионов кальция Ca²⁺ и CO₃²⁻ и обладает формой ромбоэдра. Три атома кислорода иона CO₃²⁻ находятся в одной плоскости с атомом углерода и расположены на равном расстоянии от углерода, а связи С — О образуют углы 120°. Две группы CO₃²⁻ двух параллельных плоскостей повернуты на 60° одна по отношению к другой, что определяет симметрию кристалла в целом. Известны кристаллогидраты CaCO₃·H₂O и CaCO₃·6H₂O.

При высокой температуре карбонат кальция реагирует с окислами (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MoO₃, WO₃ и т. д.):

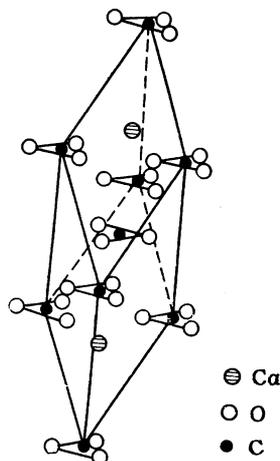
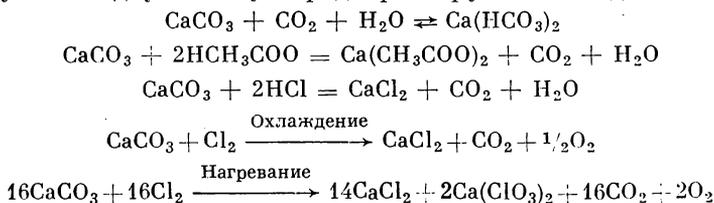


Цемент — смесь окислов CaO, SiO₂ и Al₂O₃ — готовят, обжигая известняк вместе с глиной и песком. В результате образования алюминатов и силикатов происходит схватывание цементного раствора. Смесь цемента с щебенкой называется бетоном. Бетон, залитый в сетку из стальных прутьев, образует армированный бетон.

При нагревании карбонат кальция реагирует с аммиаком и двуокисью азота:



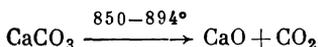
Карбонат кальция плохо растворяется в воде, растворяется в кислотах и водных растворах хлоридов натрия, аммония, магния; в присутствии двуокиси углерода реагирует с холодной водой:



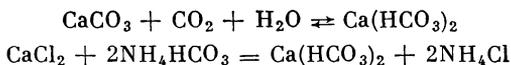
Р и с. 27. Кристаллическая решетка кальцита CaCO₃.

При кипячении карбоната кальция с раствором хлорида аммония образуется хлорид кальция, аммиак и двуокись углерода.

При нагревании карбонат кальция разлагается:



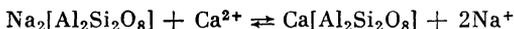
Кислый карбонат (бикарбонат) кальция, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, можно получить при 0° действием на нейтральный карбонат кальция воды, насыщенной двуокисью углерода, или введением хлорида кальция в раствор кислого карбоната аммония:



Выделить $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в чистом виде нельзя, так как его водные растворы в контакте с воздухом и при нагревании разлагаются на нейтральный карбонат кальция и угольный ангидрид.

Образование сталактитов и сталагмитов в пещерах известняковых гор объясняется растворением карбоната кальция в воде, содержащей двуокись углерода, и переосаждением его из водных растворов кислого карбоната кальция.

Содержание кислого карбоната кальция в воде определяет временную жесткость воды. Для смягчения воды добавляют гидроксид кальция, карбонат натрия, трехзамещенный ортофосфат натрия. Можно также пропускать воду через фильтры с пермутитом $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, которые задерживают растворимые соли кальция:



Двойные карбонаты. Известно много двойных карбонатов кальция со щелочными металлами и магнием.

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ представляет собой бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $2,54 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 812° .

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ выпадает в виде бесцветных гексагональных кристаллов с плотностью $2,465 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 813° .

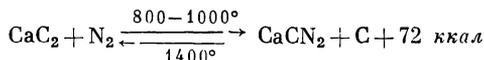
В природе встречаются двойные карбонаты $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Ацетат кальция, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется при растворении карбоната кальция в уксусной кислоте. Представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, растворимые в воде и трудно растворимые в спирте.

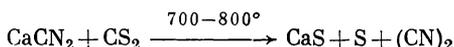
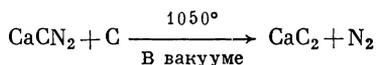
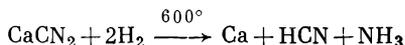
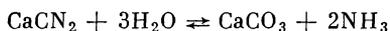
Оксалат кальция, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получается в результате обработки растворов солей кальция оксалатом аммония. Представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$. Они плохо растворяются в воде и уксусной кислоте, растворяются в минеральных кислотах.

Цианамид кальция, CaCN_2 , получают действием азота на нагретый до $800-1000^\circ$ карбид кальция (по методу Франк — Каро нитрование карбида кальция проводится в присутствии фтора), взаимо-

действием углерода с нитридом кальция при 800—1000°, нагреванием до 900—1000° смеси равных частей извести и цианамиды, нагреванием карбоната кальция с аммиаком, действием цианида натрия на хлорид кальция, нагретый до 500° в вакууме, и т. д.



Ромбоэдрические бесцветные или светло-серые твердые кристаллы CaCN_2 имеют плотность 2,20 г/см³, плавятся при 1340°, плохо растворяются во всех растворителях, гидролизуются водой и реагируют при нагревании с водородом, углеродом и парами сероуглерода:



Сплавляя цианамид кальция с углем, хлоридами или карбонатами щелочных металлов, можно получить цианиды щелочных металлов:



Цианамид кальция применяют как сельскохозяйственное удобрение под сахарную свеклу, хлопчатник и другие культуры и в качестве фунгицида, а также для получения цианидов, в металлургии в качестве раскислителя железа и стали, для десульфирования железа и в качестве катализатора при вулканизации каучука.

Силициды кальция. Дисицид кальция, CaSi_2 , получают непосредственно из элементов при температуре 1000° в отсутствие воздуха. Другие способы получения: взаимодействие элементарного кремния и гидрида кальция (800—1000°), восстановление извести элементарным кремнием в электрической печи (1300°) в присутствии хлорида или фторида кальция, действие SiH_4 на моносилицид кальция (1000°), электролиз расплавленного кальцита.



CaSi_2 представляет собой гексагональные пластинки свинцового цвета с металлическим блеском. Плотность 2,46 г/см³, твердость 3 по шкале Мооса, т. пл. 1020°. CaSi_2 разлагается горячей водой и минеральными кислотами.

Моносилицид кальция, CaSi , образуется при нагревании до 1050° смеси эквимольных количеств кальция и кремния в инертной атмосфере. Серые ромбоэдрические кристаллы CaSi имеют плотность $3,21 \text{ г/см}^3$, плавятся при 1245° и реагируют с горячей водой и разбавленными кислотами:



Двухкальциевый силицид, Ca_2Si , получают так же, как дисилицид кальция, но с большим избытком элементарного кальция.

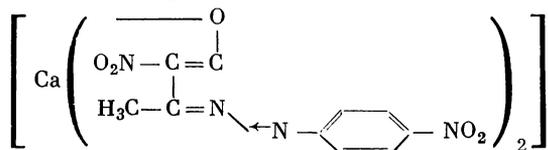
Кубические кристаллы Ca_2Si плавятся при 920° , разлагаются водой и разбавленными кислотами:



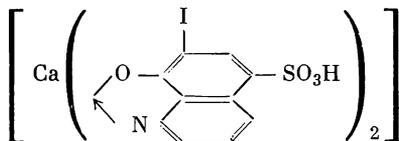
Силициды кальция — сильные восстановители, они применяются в металлургии железа и стали для рафинирования черных металлов, а также в качестве десульфлирующих средств и восстановителей некоторых окислов металлов (TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MgO).

Хелатные соединения

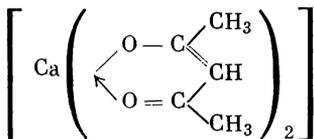
Пикролоновая кислота (1-*n*-нитрофенол-3-метил-4-нитро-5-пиразолин) в нейтральных растворах образует с ионом кальция красновато-желтый осадок пикролоната кальция:



7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоная кислота образует с ионом кальция Ca^{2+} хелатный комплекс оранжевого цвета:



При действии ацетилацетона на гидроокись кальция образуется трудно растворимый ацетилацетонат кальция:



Кроме приведенных известны и другие соединения: хлорит $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$, хлорат $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, бромная известь $\text{CaOBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, бромат $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксиодид $\text{CaI}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, иодат $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, периодаты $\text{Ca}(\text{IO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_6)_2$, $\text{Ca}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}$, сульфит $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бисульфит

Ca(HSO₃)₂, тиосульфат CaS₂O₃·6H₂O, дитионат CaS₂O₆, азид Ca(N₃)₂, имид CaNH, нитрит Ca(NO₂)₂·H₂O, гипофосфит Ca(H₂PO₂)₂, фосфиты CaHPO₃·H₂O, Ca(H₂PO₃)₂·H₂O, CaH₂P₂O₆, полифосфаты, арсенид Ca₃As₂, арсениды, теоарсениды, ортоарсенаты, пироарсенат Ca₂As₂O₇, метаарсенат CaAs₂O₆, цианид Ca(CN)₂, метасиликат CaSiO₃, ортосиликат Ca₂SiO₄, борид CaB₆, тетраборат CaB₄O₇, диборат CaB₂O₄, ортоборат Ca₃B₂O₆, декаборат Ca₄B₁₀O₁₉·9H₂O, гексаборат Ca₂B₆O₁₀·H₂O, тетрафторборат Ca(BF₄)₂·nH₂O, двойные бораты, хромат CaCrO₄·2H₂O, молибдат CaMoO₄, вольфрамат CaWO₄, плюмбат Ca₂PbO₄, гексацианоферрат Ca₂[Fe(CN)₆]·12H₂O, алкильные производные Ca(C₂H₅)₂, Ca(C₂H₅)I и др.

СТРОНЦИЙ Sr

Z = 38; ат. вес = 87,63

Валентность II, заряд 2+

Массовые числа основных изотопов 88, 86, 87

и 84

Электронная структура атома *K·L·M·4s²4p⁶·5s²*.

Электронная структура атома и иона Sr²⁺ (для 4p- и 5s-орбиталей):



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1790 г. врач Крауффорд, растворяя найденный в Западной Шотландии (местечко Стронциан) минерал, получил хлорид, который отличался от хлорида бария растворимостью в воде и кристаллической структурой. Клапрот назвал минерал стронцианитом, а содержащуюся в нем «землю» — стронцианом. Сульфат стронция впервые обнаружили Клапрот и Вокелен.

В 1808 г. Дэви назвал стронцием металл, полученный впервые при электролизе его окисла SrO.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе стронций в свободном состоянии не встречается. В различных минералах широко распространены его соединения (карбонаты, сульфаты, силикаты, алюминаты, фосфаты). Содержание стронция в земной коре составляет 0,035 вес.%. Ниже описаны наиболее важные минералы стронция.

Стронцианит, SrCO₃, содержит 70,2% SrO. Встречается в СССР, США, Австрии и других странах в виде бесцветных (или окрашенных примесями в зеленый, серый, желтый цвета) компактных масс (редко в виде призматических ромбических кристаллов) с плотностью 3,6—3,8 г/см³ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса. Стронцианит как источник получения стронция не имеет большого значения.

Целестин, SrSO_4 , содержит 56,4% SrO. Встречается в виде голубовато-белых или серовато-белых (редко красных, желтых и бесцветных прозрачных) компактных масс (или призматических ромбических кристаллов) с плотностью 3,9—4 г/см³ и твердостью 3—3,5 по шкале Мооса.

Хотя целестин встречается в природе редко, это самый важный минерал стронция, источник получения металла и его солей. Соли стронция применяются в пиротехнике, химической, керамической и стекольной промышленности.

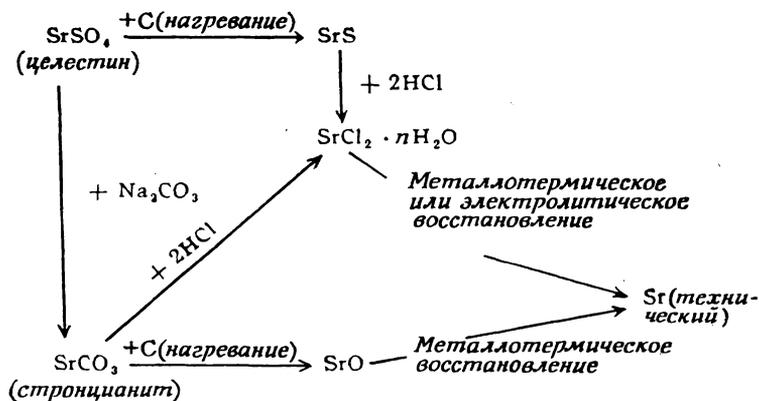
Лампрофиллит, $\text{Na}_2\text{SrFe}^{\text{II}}\text{Ti}_2[(\text{SiO}_4)_3\text{O}]$, представляет собой смешанный ортосиликат стронция, титана, натрия и железа. Встречается в виде звездообразных агрегатов или золотисто-коричневых трубчатых кристаллов с плотностью 3,44—3,53 г/см³ и твердостью 2—3 по шкале Мооса.

Другие минералы стронция: брюстерит $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, стронциоапатит $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6](\text{F}, \text{OH})_2$, стронциокальцит $\text{SrCa}(\text{CO}_3)_2$, баритоцелестин $\text{BaSr}(\text{SO}_4)_2$, анкилит $\text{Sr}_3(\text{La}, \text{Ce} \dots)_4(\text{CO}_3)_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и т. д. В небольших количествах соединения стронция встречаются вместе с соединениями магния, кальция и бария в различных минералах.

Соединения стронция найдены в лесных почвах, угле, солевых растворах нефтяных залежей, некоторых минеральных водах, золе водорослей, морской воде, листьях чая, табака, овощах, раковинах и тканях моллюсков, тканях беспозвоночных, рыб, животных и птиц. Спектральным путем установлено наличие стронция на солнце и звездах.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОНЦИЯ

Целестиновая руда и стронцианит применяют в промышленности для получения хлорида и окиси стронция, из которых восстановлением при нагревании в вакууме получают технический металлический стронций по следующей схеме:



Металлический стронций получают без доступа воздуха (в атмосфере водорода или в вакууме) электролизом расплавленных галогенидов стронция, посредством металлотермического восстановления окиси или хлорида стронция или термическим разложением гидрида, нитрида или аммиака стронция.

Электролиз расплавленных галогенидов стронция

Как и кальций, металлический стронций можно получать электролитическим способом. Электролиз расплавленной смеси SrCl_2 и KCl (или NH_4Cl) ведут на никелевом или железном катоде. Смесь обычно состоит из 85 вес. ч. SrCl_2 и 15 вес. ч. KBr . Температура процесса несколько ниже 800° . Полученный этим методом стронций содержит 0,30—0,40% калия.

Металлотермическое восстановление окиси или хлорида стронция

Металлический стронций можно получить путем восстановления окиси стронция SrO алюминием, кремнием, ферросилицием, магнием, калием или вольфрамом при нагревании (около 1000°) в вакууме в стальной трубке или металлотермическим восстановлением хлорида стронция металлическим магнием в атмосфере водорода.

Термическое разложение гидрида, нитрида и $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$

При нагревании в вакууме гидрида стронция SrH_2 (1000°), нитрида стронция Sr_3N_2 (140 — 150°) и аддукта $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ образуется металлический стронций. Для конденсации паров стронция используется стальная трубка, снаружи охлаждаемая холодной водой. Масштабы производства стронция по сравнению с выпуском кальция значительно меньше, так как стронций не нашел еще достаточно широкого технического применения.

ОЧИСТКА

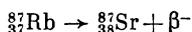
Металлический стронций очищают перегонкой в вакууме (0,1 мм рт. ст., 2—3 час при температуре 800°). Для этого используют такую же аппаратуру, как для очистки магния. Конденсатор охлаждается током воздуха, нагретого до 700 — 720° .

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Стронций — белый серебристый металл (в неочищенном состоянии окрашен в желтый цвет). Кристаллизуется в двух формах. Первая с гранцентрированной кубической решеткой, устойчива ниже

215 или выше 605°. В интервале от 215 до 605° существует гексагональная структура. Металлический стронций имеет плотность 2,63 г/см³ при 20° (относится к легким металлам), твердость 1,8 по шкале Мооса (мягкий, ковкий, пластичный, может быть вытянут в листы и нити). Стронций парамагнитен, плавится при 771°, кипит при 1384°, образует сплавы (интерметаллические соединения) с алюминием (AlSr, Al₄Sr), свинцом (SrPb₃), таллием (SrTl), магнием (Mg₉Sr), кальцием, кадмием, никелем, медью, железом и ртутью (SrHg₈, SrHg₁₂).

Известен ряд изотопов стронция. В природе встречается изотоп с массовым числом 87. Он образуется в процессе радиоактивного распада рубидия:



Наиболее широко применяется радиоактивный изотоп стронция ⁸⁹Sr (период полураспада 54,5 дней). Он выделяет электроны с энергией 1,46 Мэв, получается при бомбардировке металлического стронция дейтронами в циклотроне, а также облучением стронция или иттрия нейтронами в ядерном реакторе. Извлекается ⁸⁹Sr хроматографическим методом.

Спектр пламени стронция дает восемь характеристических полос: шесть — в красной, одну — в оранжевой и одну — в голубой области. Летучие соли стронция окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Стронций — химически активный металл. Он легко теряет валентные электроны и образует катион Sr²⁺ с устойчивой конфигурацией инертного газа.

Металлический стронций хранят без доступа воздуха в герметических и закрытых стеклянных сосудах или под парафиновым маслом, петролейным эфиром и т. д. (во избежание окисления). На воздухе при обычной температуре (быстрее при нагревании) металлический стронций активно окисляется и покрывается пленкой окиси SrO и нитрида Sr₃N₂.

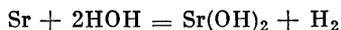
Стронций без нагревания присоединяет водород, образуя гидрид SrH₂, который под действием влаги разлагается:



Если стронций нагреть, он соединяется с хлором (300°), бромом (400°), иодом, серой, азотом, мышьяком, углеродом, кремнием.

Благодаря большому сродству к кислороду и галогенам металлический стронций — сильный восстановитель. Так как пары стронция взаимодействуют со стеклом и фарфором, образуя силицид и элементарный кремний, конденсацию паров стронция ведут в стальных трубках.

Стронций энергично разлагает воду. При этом получается гидроксид Sr(OH)₂ и выделяется водород:



Нормальный потенциал системы Sr/Sr^{2+} при 25° равен $-2,89$. Металлический стронций растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей и водорода.

Конц. H_2SO_4 медленно реагирует с металлическим стронцием. В результате получается SrSO_4 , выделяются SO_2 , H_2S или осаждается элементарная сера.

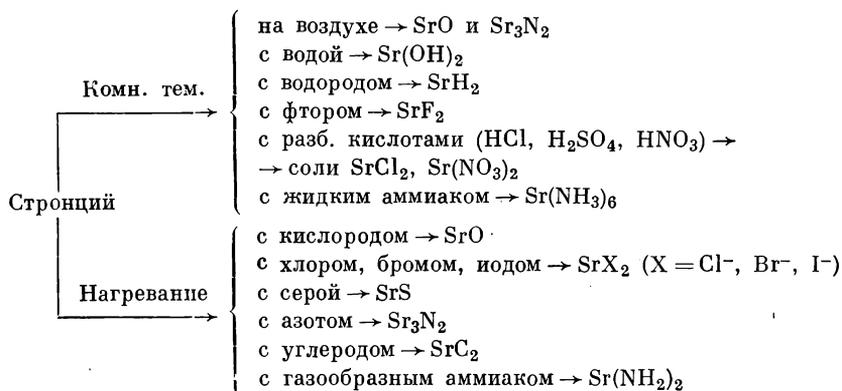
При медленном действии конц. HNO_3 на стронций образуется $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и выделяется NO .

Если металлический стронций растворить в жидком аммиаке, можно получить аддукт $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$.

Действуя металлическим стронцием на диэтилцинк в бензольном безводном растворе и в атмосфере азота, получают очень активное металлорганическое соединение — диэтилстронций $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:



Химическая активность металлического стронция показана на схеме:



Соли стронция действуют как мочегонное средство, их можно применять и как лекарство против рахита; они способствуют общему усвоению пищи. Хлорид стронция, введенный в организм путем внутривенной инъекции, вызывает смерть из-за нарушения дыхания. По отношению к растениям хлорид и бромид стронция — слабые яды, в то время как иодид стронция — сильный яд.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический стронций находит применение в качестве добавок к сплавам магния, алюминия, свинца, никеля и меди. Сплавы магния и стронция используют для получения вакуума в термоионных преобразователях. Амальгама стронция применяется для вос-

становления трехвалентных ионов редкоземельных элементов (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) до двухвалентных.

Радиоактивные изотопы стронция (особенно ^{89}Sr) используют как источники β -излучения и как индикаторы в биологической кинетике.

Стронций и его соединения применяются в пиротехнике, для фосфоресцирующих элементов и в электронных трубках. Соли стронция применяют в терапии кожных болезней, например крапивной лихорадки и экземы.

Промышленное значение имеют окись SrO , перекись, гидроокись и сульфат стронция. Однако стронций и его соединения применяют реже, чем соединения кальция.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения, в которых стронций всегда двухвалентен и электроположителен. Ион стронция Sr^{2+} бесцветен, имеет конфигурацию инертного газа. Его радиус по величине занимает промежуточное положение между радиусами ионов кальция и бария. Стронций образует большое число мало растворимых соединений, не дает устойчивых комплексов и с трудом восстанавливается. Из мало растворимых соединений стронция следует назвать сульфат, карбонат, хромат, гексацианоферрат стронция и аммония.

Неорганические соединения

Гидрид стронция, SrH_2 , получают восстановлением окиси стронция SrO водородом ($700\text{--}800^\circ$), при сильном нагревании сплавов кальция и стронция (45% Sr) или ртути и стронция в атмосфере водорода, а также непосредственным взаимодействием элементов при обычной температуре или слабом нагревании:

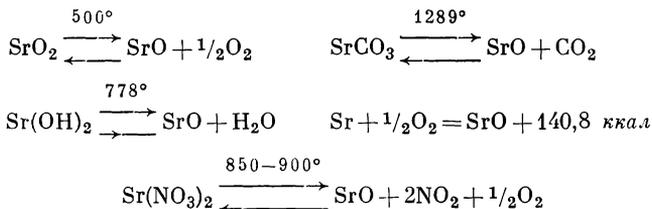


SrH_2 представляет собой белый порошок, который плавится при 650° , термически разлагается на элементы при нагревании выше 675° , плохо растворяется в эфире, обладает восстановительными свойствами по отношению к $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , PbO , CuO , Cu_2O , реагирует при нагревании с кислородом, хлором, бромом, энергично разлагает воду с образованием $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и водорода, реагирует с разбавленными HCl и H_2SO_4 при нагревании (медленно с концентрированными кислотами):



Окись стронция, SrO , образуется в результате термической диссоциации перекиси, гидроокиси, нитрата и карбоната стронция или

прямым синтезом из элементов при нагревании:

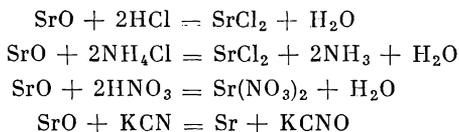


SrO представляет собой белый аморфный порошок с плотностью 3,93 г/см³ (или бесцветные кубические кристаллы с плотностью 4,7 г/см³ и решеткой типа NaCl). Плавится при 2430°, кипит при 2705°. SrO очень гигроскопична (поэтому хранить окись стронция необходимо в запаянных ампулах), растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, плохо растворяется в ацетоне и метилацетате, люминесцирует. Под действием катодных лучей фосфоресцирует голубым цветом. Окись стронция можно восстановить металлотермически металлическим калием, магнием, алюминием или вольфрамом.

Растворяя окись стронция в воде, получают сильно щелочный раствор, так как гидроокись стронция принадлежит к сильным основаниям. В отличие от CaO окись стронция растворяется в воде с поглощением тепла.

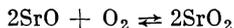
Если окись стронция растворить в метаноле, образуются соединения Sr(OH)OCH₃, Sr(OCH₃)₂.

SrO растворяется в разбавленных кислотах (HCl, HNO₃), взаимодействует при 180—300° с хлоридом аммония, а при 700° — с цианидом калия:



Окись стронция применяют в строительной и стекольной промышленности, для получения эмалей, она входит в состав некоторых катализаторов для дегидрогенизации, используется для получения соединений стронция.

Перекись стронция (деуокись), SrO₂, получают действием кислорода (давление 200—250 атм, температура 350—400°) на SrO, в которой нет примесей гидроокиси и карбоната стронция. Иногда пропускают кислород через раствор металлического стронция в жидком аммиаке:

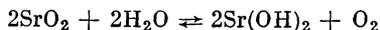


SrO₂ представляет собой белый порошок (гранцентрированная кубическая решетка) с плотностью 4,56 г/см³. Он разлагается холод-

ной водой (быстрее, чем горячей). Применяется в пиротехнике и для средств сигнализации.

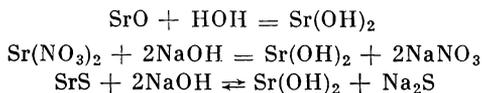
В результате обработки безводной SrO перекисью водорода при низкой температуре образуется $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Добавляя перекись водорода в раствор (SrO в воде), можно получить $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Безводный SrO₂ без гидроокиси получить таким путем не удастся ввиду того, что дегидратация водной перекиси стронция протекает по уравнению

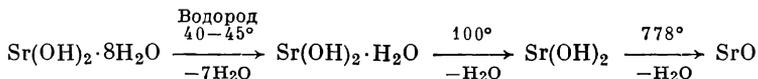


Гидратированная перекись стронция $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ имеет плотность 1,95 г/см³, плохо растворяется в ацетоне и аммиаке, дегидратируется лишь в вакууме при 0—5° (или под давлением 150—200 атм и температуре 100—150°).

Гидроокись стронция, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выделяется из теплого водного раствора окиси SrO. Ее можно также получить обработкой водных растворов стронциевых соединений (хлорида, нитрата и сульфата) едким натром или нашатырным спиртом:



$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные тетраэдрические кристаллы с плотностью 1,885 г/см³. Этот гидрат растворяется в воде, а при нагревании теряет воду:



Безводный $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — белый расплывающийся порошок с плотностью 3,62 г/см³. Он плавится при 375°, а при 778° переходит в SrO. Растворяется в воде.

Гидроокись стронция относится к сильным основаниям. Реагирует с кислотами, образуя соли; с двуокисью углерода образует SrCO₃.

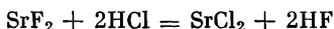
Имеются данные о применении гидроокиси стронция при рафинировании свежловичного сахара и для улучшения сиккативных свойств художественных масляных красок. Смешивая гидроокись стронция с гудроном, смолами и алифатическими кислотами с длинными цепями, получают стабилизаторы виниловых пластмасс.

Фторид стронция, SrF₂, получают на холоду прямым синтезом из элементов, действием фтористоводородной кислоты на карбонат или концентрированные растворы солей стронция. Другие способы: кипячение раствора хлорида стронция и фторида калия, сплавление хлорида стронция с фторидом калия, фторидом кальция или фтори-

дом магния:

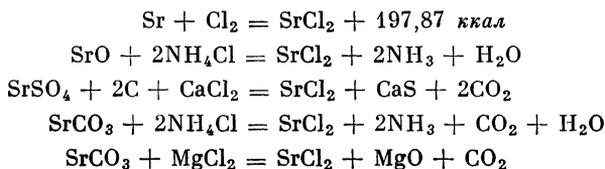


SrF_2 — бесцветные кубические кристаллы с плотностью $4,24 \text{ г/см}^3$, решеткой типа CaF_2 , т. пл. 1190° , т. кип. 2489° . Они флуоресцируют при облучении рентгеновскими лучами, растворимы в жидком SO_2 и фтористоводородной кислоте, трудно растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне. Реакция с газообразным HCl протекает при нагревании:



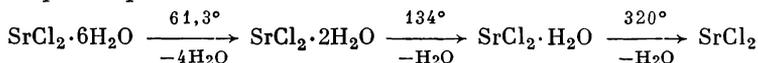
Фторид стронция с фторидами лантана, галлия, бериллия и т. д. образует смешанные фториды.

Хлорид стронция, SrCl_2 , получают из элементов при нагревании, действуя хлором или хлоридом аммония на окись стронция, действуя соляной кислотой на окись, карбонат или сульфид стронция, а также восстановлением сульфата стронция углем в присутствии хлорида кальция, нагреванием карбоната стронция с хлоридом аммония, хлоридом кальция или хлоридом магния, концентрированием (выше 100°) растворов карбоната, окиси или сульфида стронция в соляной кислоте:



SrCl_2 представляет собой гигроскопичные диамагнитные бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа CaF_2 (расстояние между центром иона Sr^{2+} и иона Cl^- $3,02 \text{ \AA}$). Плотность кристаллов $3,052 \text{ г/см}^3$, т. пл. 873° . При облучении рентгеновскими лучами они флуоресцируют. SrCl_2 растворим в воде, ацетоне, этиловом спирте, глицерине, трудно растворим в абсолютном пиридине.

Известен ряд кристаллогидратов хлорида стронция: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти соединения выделяются упариванием водных растворов:



Гексагидрат хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных орторомбических кристаллов с плотностью $1,933 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 115° . При облучении рентгеновскими лучами они флуоресцируют. Плохо растворяются в спирте и ацетоне.

Дигидрат хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяется при пропускании газообразного HCl через насыщенный раствор $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

либо в результате обработки твердого кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ конц. HCl . Дигидрат представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,6715 \text{ г/см}^3$.

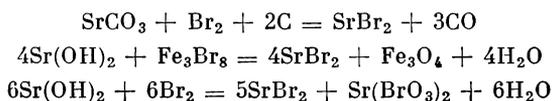
Под действием паров воды при температуре 640° хлорид стронция разлагается.

Известны многочисленные соединения хлорида стронция с аммиаком ($\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$), глицерином, аминокислотой, дицианидом ртути, глутаминовой кислотой, хинолином, фруктозой.

Существуют основной хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и его комплексные хлориды $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ и $2\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид стронция применяется в медицине и биологии, а также для получения металлического стронция электролизом.

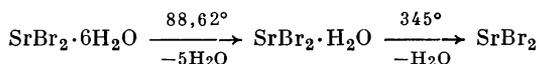
Бромид стронция, SrBr_2 , получают, обрабатывая карбонат стронция бромистоводородной кислотой или элементарным бромом в присутствии восстановителя. Он может быть получен также действием Fe_3Br_8 или элементарного брома на гидроксид стронция и при взаимодействии бромида аммония с сульфатом стронция при температуре 950° :



Бесцветные игольчатые кристаллы SrBr_2 гигроскопичны и диамагнитны, их плотность $4,22 \text{ г/см}^3$, т. пл. 643° . SrBr_2 растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне.

Известны кристаллогидраты бромида стронция $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гексагидрат $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой ортогексагональные кристаллы с плотностью $2,386 \text{ г/см}^3$. Для гексагидрата изучена реакция термической дегидратации:



При нагревании бромида стронция с бромом образуется красная жидкость, из которой при обычной температуре получается неустойчивый полибромид SrBr_4 .

Известны следующие аддукты: $\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также основные соли состава $\text{SrBr}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrBr}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

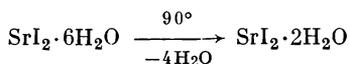
Иодид стронция, SrI_2 , образуется при действии иодистого водорода на окись или карбонат стронция. Реакция иодида железа Fe_3I_8 с карбонатом стронция протекает аналогично описанной для бромида. Иодид аммония и сульфат стронция также реагируют с образованием SrI_2 . В результате дегидратации кристаллогидратов

иодида стронция можно получить безводную соль:



SrI_2 представляет собой бесцветные расплывающиеся диамагнитные пластинки с плотностью $4,55 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при 402° , растворимы в воде, метиловом, этиловом, пропиловом спиртах и других растворителях.

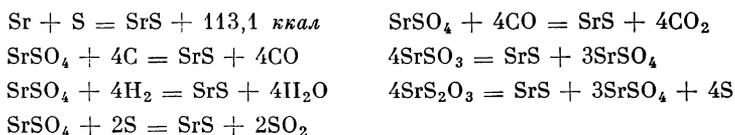
Известны кристаллогидраты иодида стронция: $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Растворение иода в растворе иодида стронция приводит к образованию полииодидов SrI_4 и SrI_6 .

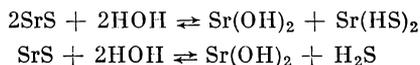
Известны соединения иодида стронция с аммиаком ($\text{SrI}_2 \cdot n\text{NH}_3$, $n = 6, 2, 1$), аминокислотами, гексаметилентетрамином, глутаминовой кислотой и другими аминами. Существует также основной иодид $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид стронция, SrS , получают нагреванием стронция с серой, восстановлением сульфата стронция углем, водородом, серой, фосфором, окисью углерода, метаном и железом, действием сероводорода на металлический стронций, нагреванием сульфита стронция выше 500° , а также термическим разложением тиосульфата стронция, нагреванием карбоната стронция с серой или нагреванием окиси стронция с сероводородом:



Кубические бесцветные кристаллы SrS (или бледно-зеленые в присутствии примесей) имеют решетку типа NaCl , плотность $3,64\text{--}3,79 \text{ г/см}^3$, т. пл. $> 2000^\circ$, твердость 3 по шкале Мооса. Они фосфоресцируют (фиолетовым цветом до -20° , темно-голубым при 40° , зеленым около 70° и желтым при 100°). Фосфоресценцию сульфида стронция можно активировать церием, самарием, висмутом и другими элементами, а также катодными лучами.

Под действием воды сульфид стронция переходит в гидроксид стронция, кислый сульфид стронция и сероводород:



Кипячением порошка серы с водным раствором сульфида стронция можно получить полисульфид SrS_4 .

Нагревая сульфид с углем в электрической печи, выделяют карбид стронция SrC_2 .

Соляная и азотная кислоты реагируют с SrS :



При нагревании сульфид стронция бурно взаимодействует с PbO_2 , KClO_3 , KNO_3 , PCl_3 и AsCl_3 .

Кислый сульфид (бисульфид) стронция, $\text{Sr}(\text{HS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получают, пропуская сероводород при $65-70^\circ$ через раствор $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Бисульфид кристаллизуется в виде бесцветных игольчатых кристаллов.

Полисульфид стронция, $\text{SrS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется из сиропообразной красно-коричневой жидкости, образующейся в результате нагревания смеси серы, сульфида стронция и воды. $\text{SrS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — красные, очень гигроскопичные кристаллы с т. пл. 25° . При 100° они превращаются в желтые кристаллы $\text{SrS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые также очень гигроскопичны. При нагревании диссоциируют.

Сульфат стронция, SrSO_4 , встречается в виде минерала целестина (трубчатые кристаллы или белая масса, иногда желто-коричневая или голубая).

Сульфат стронция получают обработкой растворов стронциевых солей разб. H_2SO_4 или раствором сульфатов, растворением окиси стронция в разб. H_2SO_4 , нагреванием окиси стронция с сульфатом магния или с сульфатом кальция, железа, кобальта, цинка и др. (температура $410-451^\circ$), нагреванием сульфида стронция в кислороде, нагреванием сульфита стронция (выше 500°), термическим разложением тиосульфата стронция, нагреванием карбоната стронция с серой:

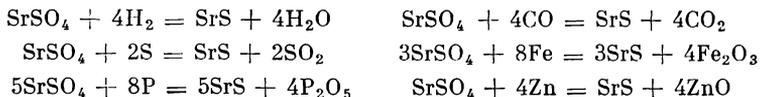


SrSO_4 образуется в виде бесцветных ромбических кристаллов, устойчивых ниже 1166° (модификация β - SrSO_4), или в виде бесцветных кубических кристаллов, устойчивых выше 1166° (модификация α - SrSO_4).

Ромбические кристаллы SrSO_4 имеют плотность $3,973 \text{ г/см}^3$, разлагаются при 1580° , диамагнитны, люминесцируют в ультрафиолетовом излучении, окрашиваются в голубой или фиолетовый цвет под действием β -излучения, растворяются в воде, HCl и расплавленном NaCl (при нагревании), плохо растворяются в спирте, ацетоне и смеси спирт — вода.

При кипячении сульфата стронция с карбонатом аммония или с карбонатом натрия образуется карбонат стронция.

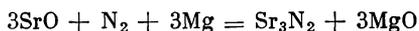
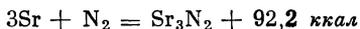
При нагревании сульфат стронция можно восстановить водородом, серой, фосфором, углеродом, окисью углерода, метаном, железом, цинком, цирконием, титаном и т. д.



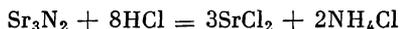
Известны многочисленные двойные сульфаты стронция и щелочных металлов $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SrSO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SrSO}_4$ и т. д.

Описан моногидрат кислого сульфата (бисульфата) стронция $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — блестящие бесцветные листочки.

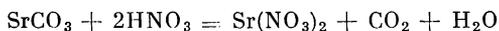
Нитрид стронция, Sr_3N_2 , получают из элементов при 400° , действием азота на нагретые до 600° сплавы кадмия, стронция, ртути и стронция и другие. Иногда применяют нагревание окиси или какой-нибудь соли стронция (700°) в атмосфере азота в присутствии порошка магния:



Sr_3N_2 — черные гигроскопичные кристаллы, которые при нагревании реагируют с водородом (270°) и соляной кислотой:



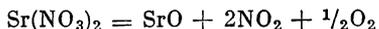
Нитрат стронция, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, выделяется при температуре выше 30° в процессе упаривания раствора окиси, гидроокиси, карбоната или сульфата стронция в разб. HNO_3 . Есть и другие способы: обработка хлорида стронция нитратом натрия, действие сульфата стронция на нитрат магния, кальция или бария:



Кубические бесцветные кристаллы $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ диамагнитны, имеют плотность $2,986 \text{ г/см}^3$, плавятся при 570° , флюоресцируют в рентгеновских лучах, растворяются в воде, гидразине, жидком аммиаке, плохо растворяются в метиловом, этиловом, пропиловом, изобутиловом, амиловом спиртах, ацетоне и конц. HNO_3 .

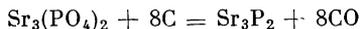
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ выделяется из водных растворов нитрата стронция (температура ниже 30°) в виде бесцветных моноклинных кристаллов с плотностью $2,113 \text{ г/см}^3$. Эти кристаллы обладают двойным лучепреломлением.

При высоких температурах нитрат стронция разлагается:

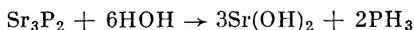


Нитрат стронция применяется для производства пиротехнических средств.

Фосфид стронция, Sr_3P_2 , получают нагреванием в течение 3—4 мин трехзамещенного ортофосфата стронция с сажей в дуговой печи:

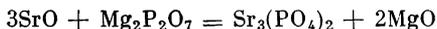
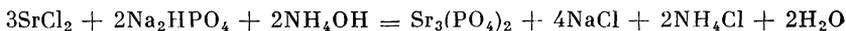
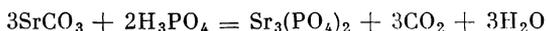


Sr_3P_2 представляет собой коричневатое-белое твердое вещество с плотностью $2,68 \text{ г/см}^3$. Оно плавится в электрической дуге, разлагается на влажном воздухе, взаимодействует с водой, разбавленными кислотами и горит в кислороде, хлоре, парах брома, иода.



Реагируя при высокой температуре с углеродом, фосфид стронция превращается в карбид.

Трехзамещенный ортофосфат стронция, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, получают либо нейтрализацией ортофосфорной кислоты карбонатом стронция, либо добавляя хлорид стронция к холодному аммиачному раствору кислого ортофосфата натрия, а также нагреванием окиси стронция с различными ортофосфатами металлов или пиррофосфатом магния:



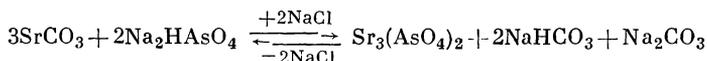
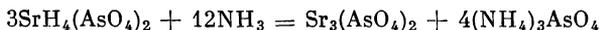
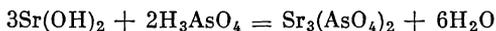
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ выделяется в виде бесцветных ромбоэдрических кристаллов с т. пл. 1767° . Они гидролизуются водой и образуют со щелочами основные ортофосфаты.

При нагревании пиррофосфата стронция с карбонатом калия образуется ортофосфат стронция и калия KSrPO_4 в виде бесцветных гексагональных кристаллов с плотностью $3,80 \text{ г/см}^3$.

Растворяя окись, сульфат или ортофосфат стронция в расплавленном орто-, мета- или пиррофосфате натрия, получают гексагональные кристаллы NaSrPO_4 с плотностью $3,68 \text{ г/см}^3$.

Фосфаты стронция применяют для изготовления оптического стекла, фосфоресцирующих веществ и как катализаторы.

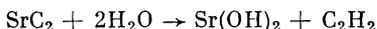
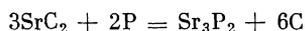
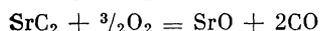
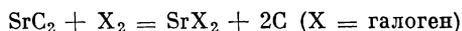
Трехзамещенный ортоарсенат стронция, $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$, получают нейтрализацией ортомышьяковой кислоты гидроокисью стронция. Другие способы: реакция аммиака с кислым ортоарсенатом стронция, взаимодействие карбоната стронция с расплавом кислого ортоарсената и хлорида натрия:



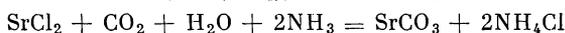
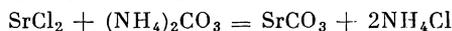
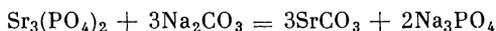
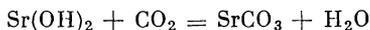
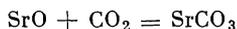
Орторомбические бесцветные кристаллы $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ в расплавленном состоянии имеют плотность $4,60 \text{ г/см}^3$. Твердость кристаллов 3,5 по шкале Мооса, т. кип. 1635° . Они плохо растворяются в воде, при $1500\text{—}1600^\circ$ восстанавливаются водородом или углем до арсенида стронция. $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ применяют в качестве инсектицида.

Карбид стронция, SrC_2 , получают сильным нагреванием (в электрической печи) окиси или карбоната стронция с углем, а также действием двуокиси углерода на металлический стронций при нагревании.

SrC_2 образуется в виде кубических гранецентрированных кристаллов с плотностью $3,26 \text{ г/см}^3$, т. пл. $\sim 1800^\circ$. Карбид стронция реагирует с галогенами, кислородом, серой, азотом и фосфором при нагревании. Под действием воды и кислот карбид выделяет ацетилен:



Нейтральный карбонат стронция, SrCO_3 , встречается в природе в виде минерала стронцианита. Карбонат можно получить, действуя двуокисью углерода на окись, гидроокись или соли стронция или при взаимодействии карбонатов щелочных металлов или аммония с солями стронция, а также гидроокиси аммония с солями стронция в присутствии двуокиси углерода:



SrCO_3 — бесцветные диамагнитные ромбические (или гексагональные — выше 820°) кристаллы с плотностью $3,70 \text{ г/см}^3$, твердостью 3,5 по шкале Мооса, т. пл. 1497° (при давлении CO_2 60 атм). Кристаллы разлагаются при температуре 1289° и нормальном давлении, они трудно растворимы в чистой воде и растворимы в воде, насыщенной CO_2 или содержащей избыток солей аммония и хлоридов щелочных металлов.

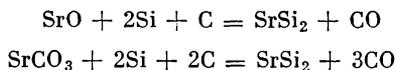
При нагревании карбонат стронция реагирует с серой и углеродом, образуя сульфид и карбид.

С карбонатами некоторых металлов карбонат стронция образует двойные и тройные соединения: $\text{SrCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{SrCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$.

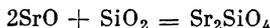
Карбонат стронция применяют в производстве эмалей и в качестве носителя для палладиевого катализатора процессов гидрогенизации.

Кислый карбонат (бикарбонат) стронция, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, неустойчив. Образуется в виде тяжелого белого хлопьевидного осадка при смешивании холодных растворов хлорида стронция с кислым карбонатом натрия, калия или аммония, а также при добавлении этилового спирта к водному раствору нейтрального карбоната, насыщенному CO_2 .

Силицид стронция, SrSi_2 , получают сплавлением смеси, содержащей окись или карбонат стронция, кремний или двуокись кремния, с углем:



Белые микрокристаллы SrSi_2 разлагаются в воде и кислотах. *Ортосиликат стронция*, Sr_2SiO_4 , получают сплавлением окиси стронция с двуокисью кремния:



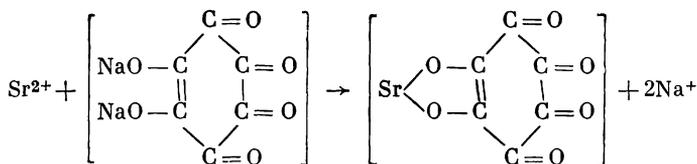
Sr_2SiO_4 представляет собой лучепреломляющие бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $3,84 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1588° . Применяется в производстве фосфоресцирующих веществ.

Борид стронция, SrB_6 , получают сильным нагреванием бората стронция с углем и алюминием либо путем высокотемпературного синтеза из металла и бора.

SrB_6 — черный кристаллический порошок с плотностью $3,39 \text{ г/см}^3$. Применяется для изготовления термоэмиссионных катодов.

Хелатные соединения

Действуя на растворы стронциевых солей родизонатом натрия, получают родизонат стронция в виде коричневого осадка, растворимого в соляной кислоте (в отличие от родизоната бария):



Кроме приведенных соединений известны: хлорид стронция SrCl , гипохлорит $\text{Sr}(\text{ClO})_2$, хлорат $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, перхлорат $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, суббромид SrBr , гипобромит $\text{Sr}(\text{BrO})_2$, бромат $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$, субиодид SrI , гипоиодит $\text{Sr}(\text{IO})_2$, иодат $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, периодаты $\text{Sr}(\text{IO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2\text{I}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_3(\text{IO}_5)_2$, $\text{Sr}_5(\text{IO}_6)_2$, гидросульфит SrS_2O_4 , сульфит SrSO_3 , тиосульфат SrS_2O_3 , дитионат $\text{SrS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тетратионат $\text{SrS}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, пиросульфат SrS_2O_7 , персульфат $\text{SrS}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, селенид SrSe , селенат SrSeO_4 , теллурид SrTe , теллурит и теллурат, азид $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$, амид $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$,

имид SrNH , нитрит $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фосфит $\text{SrHPO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты SrHPO_4 , $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пирофосфат $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, диметафосфат $\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_6)$, тетраметафосфат $\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, гексаметафосфат $\text{Sr}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, арсенид Sr_3As_2 , арсениды, арсенаты $\text{Sr}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$, $\text{SrH}_4(\text{AsO}_4)_2$, пироарсенат $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$, метаарсенид $\text{Sr}(\text{AsO}_3)_2$, цианид $\text{Sr}(\text{CN})_2$, метасиликат SrSiO_3 , комплексные силикаты, бораты $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Sr}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$, $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{B}_4\text{O}_7)$, тетрафтороборат $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, алкильные производные $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sr} - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и т. д.

БАРИЙ Ba

$Z = 56$; ат. вес = 137,36

Валентность II, заряд $[2+$

Массовые числа основных изотопов 138, 137, 135, 134, 130 и 132

Электронная структура атома бария $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2 5p^6 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома и иона бария Ba^{2+} для 5p- и 6s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Тяжелый шпат, BaSO_4 , был первым известным соединением бария. Его открыл в начале XVII в. итальянский алхимик Касциароло. Он же установил, что этот минерал после сильного нагревания с углем светится в темноте красным светом и дал ему название «ляпис соларис» (солнечный камень).

Оксид бария BaO открыл в 1774 г. Шееле. Он назвал ее «тяжелой землей». В 1797 г., прокаливая нитрат бария, Вокелен получил оксид бария. Карбонат бария был открыт в 1783 г. в Шотландии и назван «витеритом».

Металлический барий впервые получил Дэви в 1808 г. Название «барий» происходит от слова «барис» (тяжелый).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе барий встречается в виде соединений (сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и т. д.) в различных минералах. Содержание бария в земной коре 0,05 вес. % — больше, чем содержание стронция. Ниже перечислены важнейшие минералы бария.

Барит (персидский шпат), BaSO_4 , содержит 65,7 BaO , встречается в виде гранул или бесцветных прозрачных трубчатых кристал-

лов (иногда окрашенных примесями в желтый, коричневый, красный, серый, голубой, зеленый или черный цвет) с плотностью 4,3—4,7 г/см³ и твердостью 3—3,5 по шкале Мооса. Залежи барита есть в СССР, США, Франции, Румынии и других странах. В природе встречаются разновидности барита, которые содержат сульфат стронция (баритоцелестин), сульфат свинца и радия.

Барит применяют в химической промышленности для получения солей бария, используемых в пиротехнике, производстве красок и лаков, бумажной промышленности, для приготовления фотобумаги, цементирования рыхлых пород во время бурения нефтяных скважин, защитной облицовки стен рентгеновских камер.

Витерит, BaCO_3 , содержит 77,7% BaO. Встречается в небольших количествах в СССР, Англии, Японии, США. Это белая масса с сероватым или желтым оттенком; твердость 3—3,5 по шкале Мооса, плотность 4,25—4,35 г/см³. Некоторые разновидности витерита содержат карбонат кальция или карбонат стронция ($\text{BaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{BaCO}_3 \cdot \text{SrCO}_3$).

Цельзиан (бариевый полевой шпат), $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, встречается крайне редко (в Швеции, СССР, Англии) в виде бесцветных прозрачных (или окрашенных в красный и черный цвета окислами железа и марганца) моноклинных призм с плотностью 3,37 г/см³ и твердостью 6—6,5 по шкале Мооса.

Гуалофан (бариевый полевой шпат) $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, встречается в СССР, Швейцарии, Швеции, Франции в виде прозрачных бесцветных (или окрашенных примесями в желтый, голубой, красный цвета) моноклинных кристаллов с плотностью 2,6—2,82 г/см³.

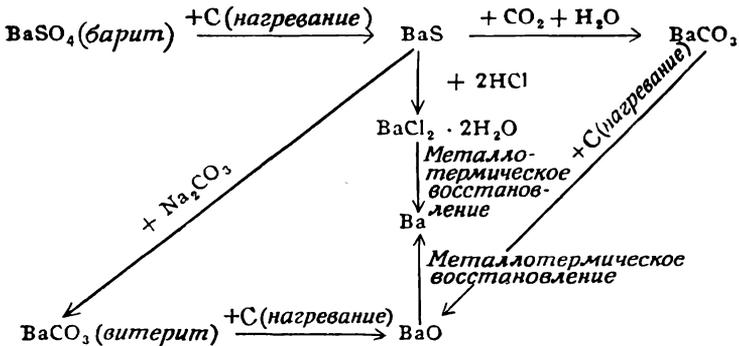
Известны также другие минералы бария: бариевый брестерит $\text{SrBa}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бариевый апатит $[\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{Cl}_2$, бариевая селитра $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Минералы бария разбросаны почти по всей земной поверхности, но промышленные залежи относительно редки.

Соединения бария найдены во многих силикатных и известняковых породах, подземных и морских водах, на солнце.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БАРИЯ

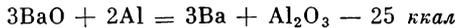
Металлический барий получают металлотермическим восстановлением окиси или хлорида бария, термическим разложением гидрида и нитрида бария или $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$, электролизом расплавленного хлорида бария (смесей BaCl_2 и NaCl , BaCl_2 и BaF_2) или насыщенного раствора $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на ртутном катоде. Во избежание контактов с воздухом все эти процессы ведут в вакууме или защитной атмосфере.

В процессе промышленной переработки барита или витерита получают хлорид или окись бария, из которых металлотермическим восстановлением вырабатывают технический барий (см. схему).



Металлотермическое восстановление окиси или хлорида бария

В промышленности металлический барий получают термическим восстановлением окиси бария порошком металлического алюминия (избыток) при температуре 1200—1250°. Процесс идет в вакууме (0,1 мм рт. ст.).



Восстановление проводится в кварцевых или фарфоровых герметичных капсулах. После удаления воздуха током водорода в них создается вакуум, затем окись бария и порошок алюминия в течение 2—3 час нагревают при температуре 1250°. По окончании восстановления нагревание прекращают. После охлаждения перед разборкой установки в нее подают сухой воздух.

Силикотермическое восстановление окиси бария проводится в вакууме в стальной трубке (температура 1200°):



В процессе магнийтермического восстановления окиси бария в вакууме получается металлический барий. В этом случае образуется промежуточный окисел Ba_2O :



При цинкотермическом восстановлении окиси бария в вакууме образуется сплав цинка и бария.

Металлотермическое восстановление хлорида бария натрием, калием или металлическим цинком в вакууме приводит к образованию сплавов бария с натрием, бария с калием и бария с цинком. Если восстановление хлорида бария идет при нагревании с карбидом кальция CaC_2 , образуется сплав бария и кальция.

Термическое разложение гидрида и $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$

Термическая вакуумная диссоциация гидрида бария ($900\text{--}1000^\circ$), нитрида Ba_3N_2 ($160\text{--}180^\circ$) и $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ (комнатная температура) сопровождается образованием металлического бария.

Электролиз хлорида бария

При электролизе расплавленного хлорида бария (или расплавленной смеси $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{BaCl}_2 - \text{BaF}_2$) с расплавленным свинцовым или оловянным катодом образуются сплавы бария со свинцом или оловом. Во время электролиза насыщенного раствора хлорида бария на ртутном катоде образуется амальгама бария.

Электролитический метод вследствие трудоемкости практически не используется в промышленности.

ОЧИСТКА

Сырой металлический барий очищают перегонкой в вакууме ($1\text{--}1,5$ мм рт. ст., температура 800°) в аппаратуре, подобной применяемой для очистки магния.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Барий — белый серебристый металл с объемно-центрированной кубической решеткой (модификация α -Ba устойчива ниже 375° , модификация β -Ba — от 375 до 710°). Плотность бария $3,74$ г/см³, твердость 3 по шкале Мооса (тверже свинца). Ковкий металл. При загрязнении ртутью становится хрупким. Т. пл. 710° , т. кип. 1696° . Соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

Самый важный радиоактивный изотоп бария — β - и γ -активный ^{140}Ba — образуется при распаде урана, тория и плутония; период полураспада $13,4$ дня. ^{140}Ba извлекают хроматографически из смеси продуктов распада. Распад изотопа ^{140}Ba сопровождается выделением радиоактивного ^{140}La .

При облучении цезия дейтронами образуется ядерный изотоп ^{133}Ba с периодом полураспада $1,77$ дней. Со свинцом, никелем, сурьмой, оловом и железом барий образует сплавы.

Барий химически активнее кальция и стронция. Металлический барий хранят в герметичных сосудах под петролевым эфиром или парафиновым маслом. На воздухе металлический барий теряет блеск, покрывается коричневато-желтой, а затем серой пленкой окиси и нитрида:



Под действием галогенов металлический барий образует безводные галогениды BaX_2 ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$).

Металлический барий разлагает воду:



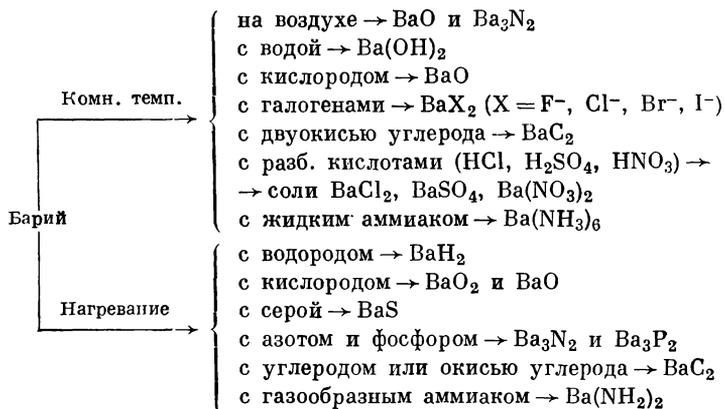
Растворение металлического бария в жидком аммиаке (-40°) сопровождается образованием аммиаката $Ba(NH_3)_6$.

При обычной температуре барий реагирует с двуокисью углерода:



Металлический барий — сильный восстановитель. С его помощью при восстановлении хлорида америция (1100°) и фторида кюрия (1300°) были получены элементы америций (N 95) и кюрий (N 96). При высокой температуре барий восстанавливает закись углерода, а выделяющийся свободный углерод реагирует с барием с образованием карбида BaC_2 .

Приведенная ниже схема иллюстрирует химическую активность бария.



Растворимые соли бария чрезвычайно ядовиты. Введенный внутривенно хлорид бария мгновенно вызывает смерть. Карбонат и сульфит бария ядовиты, так как они растворяются в соляной кислоте, которая содержится в желудочном соке.

ПРИМЕНЕНИЕ

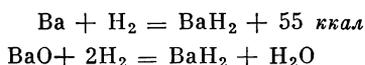
Металлический барий применяется для металлотермического восстановления америция и кюрия, в антифрикционных сплавах на основе свинца, а также в вакуумной технике. Сплавы свинец — барий вытесняют полиграфические сплавы свинец — сурьма.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

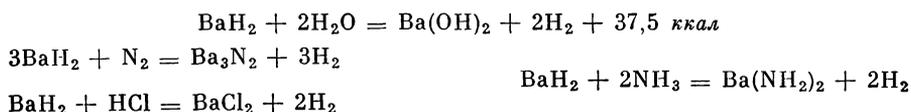
Известны многочисленные соединения, в которых барий присутствует в виде двухвалентного катиона. Ион Ba^{2+} бесцветен, имеет устойчивую восьмизлектронную конфигурацию. Радиус иона 1,34 А. Он обладает относительно большим объемом и слабо выраженной тенденцией к поляризации, поэтому не образует устойчивых комплексных соединений. Гидроксид $Ba(OH)_2$ представляет собой сильное основание.

Неорганические соединения

Гидрид бария, BaH_2 , получают нагреванием металлического бария, сплавов кадмий — барий, ртуть — барий или окиси бария в атмосфере водорода:

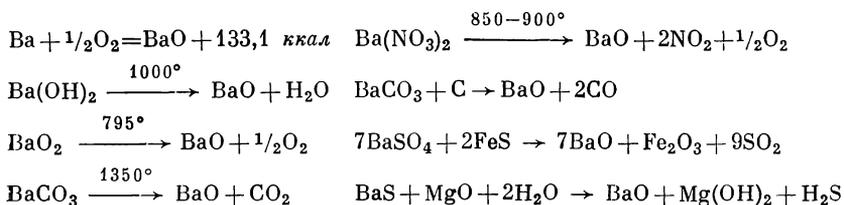


BaH_2 — серовато-белые кристаллы с плотностью 4,21 г/см³. Выше 675° они подвергаются термической диссоциации. Гидрид бария разлагает воду и взаимодействует с азотом, соляной кислотой и аммиаком:



Гидрид бария применяют в качестве катализатора реакций гидрогенизации.

Окись бария, BaO , получают непосредственным синтезом из элементов. Кроме того, используют термическое разложение гидроокиси, перекиси, карбоната или нитрата бария. Применяют также прокаливание смеси карбоната бария с углем, сульфата бария с односернистым железом или нагревание сульфида бария с окисью магния и водой:

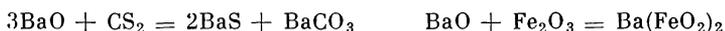
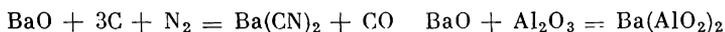
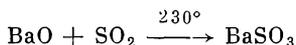
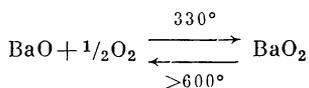
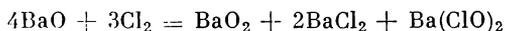


BaO представляет собой кубические (решетка типа $NaCl$) или гексагональные бесцветные кристаллы (или белый аморфный порошок), очень гигроскопичные, с плотностью 5,72 г/см³ (для кубической модификации) и 5,32 г/см³ (для гексагональной) и твердостью

3,3 по шкале Мооса; т. пл. 1923°, т. кип. 2000°. ВаО люминесцирует под действием ультрафиолетовых лучей и фосфоресцирует в рентгеновских лучах.

Растворяясь в воде, окись бария дает гидроксид бария Ва(ОН)₂. В отличие от окислов кальция и стронция окись бария при температуре 500° в заметных количествах поглощает двуокись углерода.

На холоду окись бария взаимодействует с хлором, а при нагревании — с кислородом, серой, азотом, углеродом, двуокисью серы, сероуглеродом, двуокисью кремния, двуокисью свинца, окисью железа, хрома, а также с солями аммония:



При нагревании окись бария восстанавливается магнием, цинком, алюминием, кремнием и цианидами щелочных металлов.

Окись бария применяют для изготовления стекла, эмалей и термокатализаторов. В результате замещения в цементе окиси кальция окисью бария получают цементы с исключительной устойчивостью по отношению к воде, содержащей сульфат-ионы.

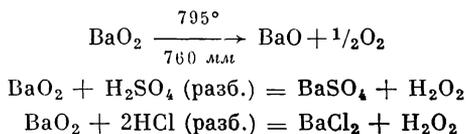
Перекись бария, $\text{BaO}_2\left(\text{Ba} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}\right)$, получают, сильно прокаливая

гидроксид, нитрат или карбонат бария в токе воздуха в присутствии следов воды. Другие способы получения: непосредственный синтез из элементов при нагревании, прокалывание окиси бария с окисью меди, нагревание окиси бария с хлоратом калия, нагревание окиси бария до 350°, дегидратация кристаллогидрата ВаО₂·8Н₂О при 120°:



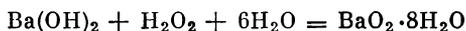
ВаО₂ представляет собой белый парамагнитный порошок с плотностью 4,96 г/см³ и т. пл. 450°. Он разлагается до ВаО (600°) или до кислорода (795°), устойчив при обычной температуре (может

храниться годами), плохо растворяется в воде, спирте и эфире, растворяется в разбавленных кислотах:



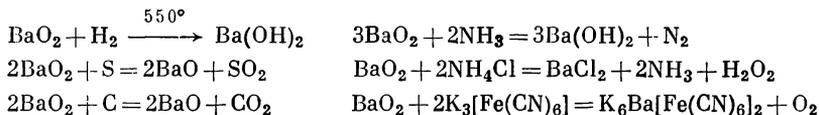
Термическое разложение перекиси бария ускоряют окислы — CeO , Sr_2O_3 , Fe_2O_3 и CuO .

Известны кристаллогидраты $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Октагидрат $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получают действием перекиси водорода на баритовую воду в слабощелочных растворах, а также обработкой на холоду раствора хлорида или гидроокиси бария перекисью натрия:



$\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных гексагональных кристаллов, трудно растворимых в воде, спирте, эфире. Нагретое с перекисью водорода это соединение превращается в желтое вещество — надперекись бария BaO_4 .

Перекись бария реагирует при нагревании с водородом, серой, углеродом, аммиаком, солями аммония, феррицианидом калия и т. д.



С концентрированной соляной кислотой перекись бария реагирует, выделяя хлор:

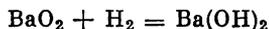
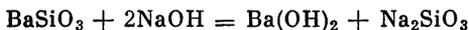
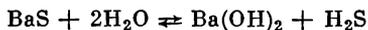
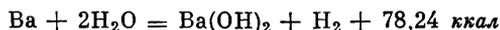


Перекись бария восстанавливает соли благородных металлов (обладающие малой химической активностью) до соответствующего металла. Перекись бария применяют для получения перекиси водорода, в зажигательных бомбах, а также в качестве катализатора крекинг-процесса.

$\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ представляет собой желтые моноклинные микрокристаллы, устойчивые при 0° , трудно растворимые в обычных растворителях.

Гидроокись бария, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, получают действием воды на металлический барий или BaO . Используют также обработку растворов солей бария (особенно нитрата) щелочами. В промышленности применяют действие перегретого пара на сульфид бария. С этой же целью можно нагреть до 175° (под давлением) метасиликат бария

BaSiO_3 с раствором NaOH . Описан метод, основанный на восстановлении перекиси бария при 550° :



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ — белый порошок с плотностью $4,495 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 408° . В катодных лучах гидроксид бария фосфоресцирует желто-оранжевым цветом. Растворяется в воде, трудно растворима в ацетоне и метилацетате.

При растворении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в воде получается бесцветный раствор с сильно щелочной реакцией — баритовая вода, которая в присутствии двуокиси углерода быстро покрывается поверхностной пленкой карбоната бария.

Известны кристаллогидраты $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидрат $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных моноклинных призм с плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 78° . При нагревании до 650° в токе воздуха кристаллогидрат превращается в окись или перекись бария.

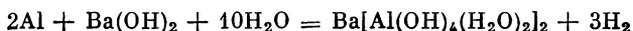
Пропускание хлора через баритовую воду сопровождается образованием хлорида, хлората и очень незначительных количеств гипохлорита бария:



Баритовая вода реагирует при 100° с сероуглеродом:



Металлический алюминий взаимодействует с баритовой водой с образованием гидроксиалюмината бария и водорода:



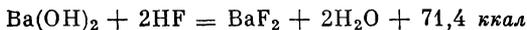
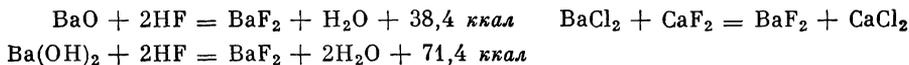
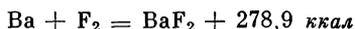
Выше 1000° гидроксид бария подвергается термической диссоциации:



Баритовая вода $\text{Ba}(\text{OH})_2$ применяется в качестве очень чувствительного химического реактива на двуокись углерода.

Фторид бария, BaF_2 , получают непосредственным синтезом из элементов, действием фтористого водорода на окись, гидроксид, карбонат или хлорид бария, обработкой баритовой воды фтористоводородной кислотой, обработкой нитрата или хлорида бария фторидом натрия или калия, а также сплавлением хлорида магния

с фторидом кальция или магния в атмосфере CO_2 и термическим разложением гексафторосиликата бария в атмосфере инертного газа:



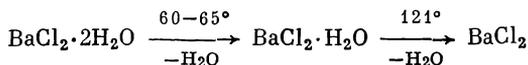
Бесцветные кубические кристаллы BaF_2 имеют решетку типа CaF_2 с расстоянием между центром иона Ba^{2+} и иона F^- 2,68 А. Плотность 4,83 г/см³, т. пл. 1280°, т. кип. 2437°. Кристаллы мало растворимы в воде (1,63 г/л при 18°), растворяются в фтористоводородной, соляной и азотной кислотах. Применяются для изготовления эмалей и оптических стекол. Температура плавления смеси $\text{BaF}_2 \cdot \text{LiF}$ 850°, а смеси $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ 1010°.

Хлорид бария, BaCl_2 , получают прямым синтезом из элементов. Другие способы получения: действие хлора на окись или гидроксид бария, взаимодействие соляной кислоты с окисью, карбонатом, сульфатом бария или с прокаленной смесью сульфата бария и угля, обработка сульфида бария концентрированным раствором хлорида магния или кальция, прокаливание сульфата бария с хлоридом кальция или аммония до 1000°:

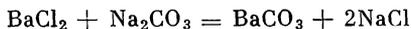


α -Модификация BaCl_2 представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы (кубические для нестабильной β -модификации BaCl_2) с плотностью 3,86 г/см³, т. пл. 962° и т. кип. 1560°. Они флюоресцируют в рентгеновских лучах, растворяются в воде, спирте, смеси спирт — вода, плохо растворяются в ацетоне и жидком SO_2 .

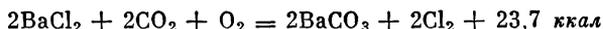
Из водного раствора хлорида бария выделяется дигидрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных моноклинных призм с двойным положительным лучепреломлением. Если применяют нагревание до 60—65°, интенсивное перемешивание в метиловом спирте или насыщение водного раствора хлорида бария хлористым водородом, выделяется метастабильный моногидрат $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных пластин:



Обрабатывая водные растворы хлорида бария растворами карбонатов щелочных металлов и алюминия или пропуская двуокись углерода через водные растворы хлорида бария, можно осадить карбонат бария:



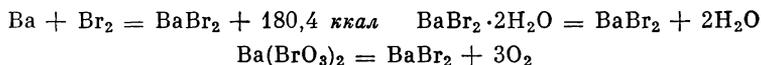
При высокой температуре смесь кислорода и двуокиси углерода реагирует с хлоридом бария:



Известны аддукты $\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основной хлорид (оксихлорид) бария $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также некоторые двойные соли с хлоридами щелочных металлов.

Хлорид бария применяют для получения металлического бария. С физиологической точки зрения хлорид бария представляет собой сильный сердечный яд.

Бромид бария, BaBr_2 , можно получить непосредственно из элементов. Применяют также прокаливание бромата $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ или дегидратацию $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



BaBr_2 — диамагнитные бесцветные кристаллы с плотностью $4,781 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 847° . Растворяются в воде и плохо растворяются в этиловом спирте и ацетоне.

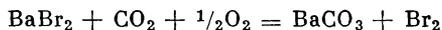
$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяют из водных растворов бромида бария, полученных обработкой окиси, гидроокиси, карбоната или сульфида бария бромистоводородной кислотой.

$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных моноклинных призм с плотностью $3,7 \text{ г/см}^3$.

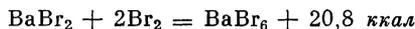
При действии элементарного брома на баритовую воду получается смесь бромида и бромата бария, из которой после добавления спирта выпадает бромид бария:



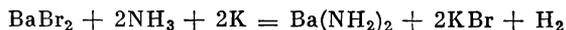
Пропуская ток двуокиси углерода с воздухом через водный раствор бромида бария, получают трудно растворимый карбонат бария BaCO_3 :



Полибромид бария BaBr_6 можно получить, нагревая бромид бария с элементарным бромом:



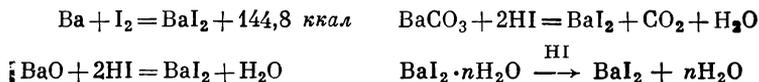
Обрабатывая бромид бария раствором металлического калия в жидком аммиаке, получают амид бария:



Известен продукт присоединения $\text{BaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ к окиси основного бромида бария $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

Иодид бария, BaI_2 , получают непосредственным синтезом из элементов, действием газообразного HI на окись или карбонат

бария, дегидратацией кристаллогидратов иодида бария в токе HI:



BaI₂ представляет собой бесцветный кристаллический порошок с плотностью 4,92 г/см³ и т. пл. 740°. Он растворяется в воде, спирте, ацетоне и подвергается термической диссоциации на воздухе при температуре выше 170°:

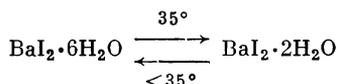


Методы получения водного раствора иодида бария: обработка окиси, гидроокиси, сульфида или карбоната бария водным раствором иодистоводородной кислоты, реакция иода, воды и сульфида бария, действие иода на сульфит или гидроокись бария, обработка карбоната бария иодидом свинца.

Из водных растворов можно выделить кристаллогидраты BaI₂·7H₂O, BaI₂·6H₂O, BaI₂·2H₂O и BaI₂·H₂O.

BaI₂·7H₂O выделяется в виде бесцветных кристаллов с плотностью 3,67 г/см³.

BaI₂·6H₂O кристаллизуется в виде бесцветных расплывающихся гексагональных призм с т. пл. 27,5°. Разлагается при температуре выше 35°:



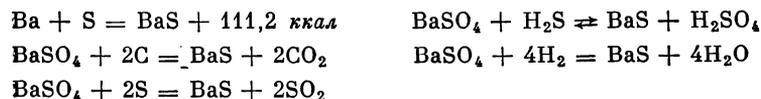
Кристаллогидрат BaI₂·2H₂O представляет собой гигроскопичные бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью 5,15 г/см³.

Иодид бария в твердом состоянии и в растворе на воздухе темнеет. Растворением элементарного иода в иодиде бария можно получить коричневый полииодид бария BaI₄.

Известны многочисленные аддукты иодида бария, например, BaI₂·4SO₂ (красно-оранжевый), BaI₂·2SO₂ (красно-желтый), BaI₂·nNH₃ (n = 10, 9, 8, 6, 4 или 2), а также основной иодид BaI₂·BaO·9H₂O.

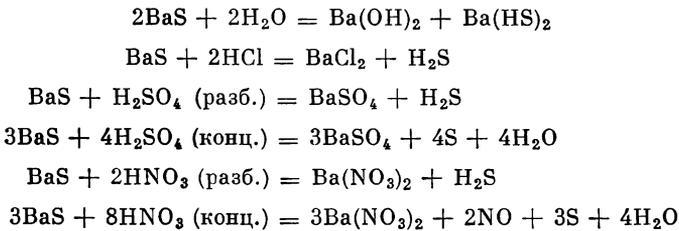
С иодидами цинка, кадмия, ртути, сурьмы, свинца и олова иодид бария образует двойные соли.

Сульфид бария, BaS, получают нагреванием серы с металлическим барием, а также восстановлением сульфата бария углем, серой, водородом, сероводородом, водяным газом при высокой температуре:

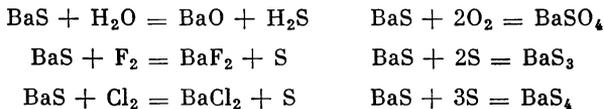


BaS кристаллизуется в виде бесцветных кубических кристаллов с решеткой типа NaCl, плотностью $4,25 \text{ г/см}^3$. Они фосфоресцируют в вакууме и светятся в темноте после облучения солнечным светом. Из других соединений известны бесцветные пластинки гексагидрата сульфида бария $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид бария взаимодействует на холоду с водой и кислотами:



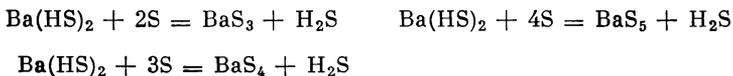
При нагревании с водой, галогенами, кислородом и серой протекают следующие реакции:



Кислый сульфид (бисульфид) бария, $\text{Ba}(\text{HS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяют упариванием водного раствора сульфида бария при обычной температуре и упариванием водного (с небольшим количеством спирта) раствора бария, насыщенного газообразным H_2S , при -10° .

$\text{Ba}(\text{HS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных призм. Нагретые кристаллы дегидратируются в атмосфере водорода.

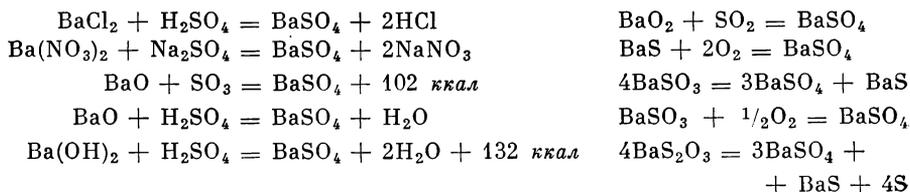
Если ввести в водный раствор кислого сульфида бария серу, образуются полисульфиды бария и сероводород:



Полисульфиды бария кристаллизуются с одной или двумя молекулами воды.

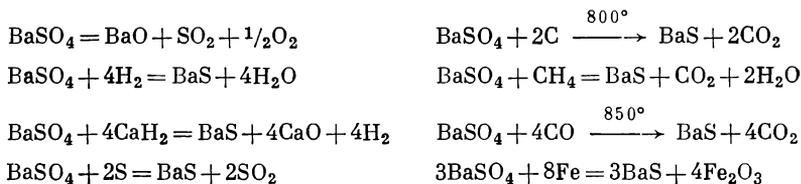
Сульфат бария, BaSO_4 . В природе — минерал барит. BaSO_4 можно получить, обрабатывая растворы солей бария серной кислотой или раствором сульфатов щелочных металлов. Известен метод, основанный на действии серного ангидрида или серной кислоты на окись или гидроокись бария. Сульфат получают также, прокаливая сульфид бария выше 1000° . В других случаях используется

окисление или термическое разложение сульфита или тиосульфита бария:



Бесцветные ромбические (выше 1149° — моноклинные) кристаллы BaSO_4 имеют плотность 4,5 г/см³, разлагаются при 1580°, флуоресцируют в рентгеновских или катодных лучах. Они плохо растворяются в воде, растворяются в хлорной воде, бромистоводородной и иодистоводородной кислотах. Серная кислота удельного веса 1,853 растворяет до 14 вес. % сульфата бария, который при этом переходит в $\text{H}_2[\text{Ba}(\text{SO}_4)_2]$. В качестве растворителей сульфата бария применяют растворы нитрата циркония, тиосульфата натрия, метафосфатов и бикарбонатов щелочных металлов.

Сульфат бария разлагается при температуре выше 1600°. При нагревании его можно восстановить водородом, карбидом кальция, серой, углеродом, окисью углерода, метаном и железом:



В результате нагревания сульфата бария с SiO_2 до 1100° образуется силикат бария, двуокись серы и кислород:



Сульфат бария с сульфатами, нитратами и галогенидами некоторых металлов образует двойные и комплексные соли.

Благодаря сильному поглощению рентгеновских лучей сульфат бария применяется в рентгеноскопии желудочно-кишечного тракта. Сульфат бария используется в качестве белого пигмента в масляных красках, для производства фото- и писчей бумаги, линолеума. Смесь сульфатов бария и цинка называется литопоном.

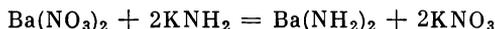
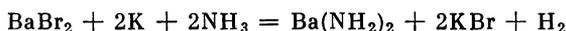
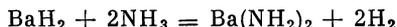
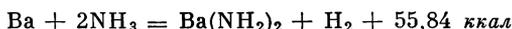
Нитрид бария, Ba_3N_2 , получают взаимодействием бария и азота при 160°. Можно проводить синтез, нагревая в атмосфере азота амид

бария до 430° или гидрид бария выше 600°. Нитрид бария получают также нагреванием цианмида бария и аммония:



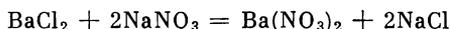
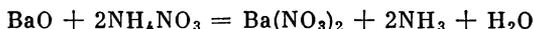
Ba_3N_2 образуется в виде очень твердой компактной кристаллической массы с плотностью 6,1 г/см³, т. пл. ~ 1000° (в вакууме). Гидролизуется водой, присоединяет аммиак с образованием амида, восстанавливается углем до цианида бария (850—1180°).

Амид бария, $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$, получают, действуя аммиаком на нагретый до 280° металлический барий или гидрид бария либо жидким аммиаком и металлическим калием на бромид калия. Положительные результаты дает также разложение $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ при температуре 0—60° и обработка солей бария амидом калия:



$\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ представляет собой белый порошок, который при плавлении (280°) образует коричневую жидкость, а при 340° превращается в амид бария.

Нитрат бария, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, получают упариванием растворов окиси, гидроокиси, сульфида или карбоната бария в разб. HNO_3 , сплавлением окиси бария с нитратом аммония, смешиванием теплых растворов хлорида бария и нитрата натрия:



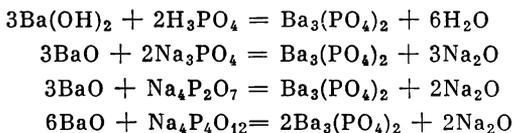
Бесцветные лучепреломляющие кубические кристаллы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ имеют плотность 3,245 г/см³, плавятся при 592°, разлагаются вблизи температуры плавления, восстанавливаются водородом при высокой температуре, растворяются в воде и плохо растворяются в спирте и жидком SO_2 .

Известны кристаллогидраты $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Фосфид бария, Ba_3P_2 , получают нагреванием в вакууме металлического бария с красным фосфором, а также восстановлением фосфатов бария углем в электрической печи.

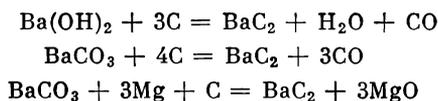
Ba_3P_2 выделяется в виде черных блестящих образований с плотностью 4,179 г/см³. Он горит в атмосфере хлора при 90°, в атмосфере брома — при 300°. Водой разлагается с образованием $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и фосфина.

Трехзамещенный ортофосфат бария $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, получают обработкой ортофосфорной кислоты гидроокисью или карбонатом бария, смешиванием растворов солей бария с ортофосфатом натрия, а также действием орто-, пиро- или метафосфата натрия на окись бария при нагревании:

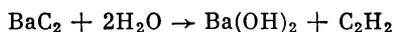


$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ представляет собой бесцветный белый порошок (или бесцветные кубические кристаллы) с плотностью $4,1 \text{ г/см}^3$, т. пл. выше 1335° . Он плохо растворяется в воде, растворяется в соляной кислоте.

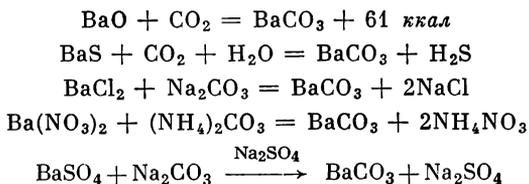
Карбид бария, BaC_2 , образуется при восстановлении гидроокиси или карбоната бария древесным углем ($1200\text{--}1100^\circ$) в вакууме. Другие способы получения: нагревание смеси карбоната бария, металлического магния и угля, сильное нагревание амальгамы бария с углем в атмосфере водорода:



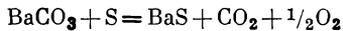
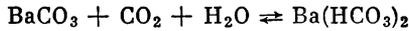
BaC_2 представляет собой серовато-черные тетрагональные кристаллы с плотностью $3,75 \text{ г/см}^3$. BaC_2 диссоциирует на составные элементы при высокой температуре, реагирует с водой, образуя гидроокись бария и ацетилен:



Карбонат бария, BaCO_3 , встречается в природе в виде минерала виверита. Способы получения: действие двуокиси углерода на окись или гидроокись бария при обычной температуре в присутствии влаги, пропускание двуокиси углерода через водный раствор сульфида или хлорида бария, содержащий карбонат магния, действие карбонатов (нейтральных или кислых) щелочных металлов (или аммония) на растворы солей бария, прокалывание смеси хлорида бария с хлоридом и карбонатом натрия.



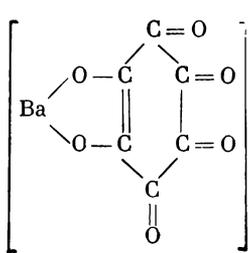
BaCO_3 выделяется в виде бесцветных ромбических (γ -модификация BaCO_3 устойчива до 811°), гексагональных (β -модификация устойчива в интервале $811^\circ\text{—}982^\circ$) или кубических (α -модификация устойчива от 912° до температуры плавления) кристаллов. Плотность ромбических кристаллов $4,43 \text{ г/см}^3$, твердость 3,5 по шкале Мооса, т. разл. 1450° . Кристаллы плохо растворяются в воде, растворяются в воде, насыщенной двуокисью углерода, при нагревании реагируют с хлором и серой:



Известен кислый карбонат (бикарбонат) бария и многочисленные комплексные карбонаты, которые образует карбонат бария с карбонатами щелочных металлов.

Хелатные соединения

При действии родизонатом натрия на растворы солей бария образуется родизонат бария в виде плохо растворимого в разбавленных минеральных кислотах красно-коричневого осадка



Кислый родизонат бария имеет светло-красный цвет.

Кроме приведенных известны и другие соединения бария: гипохлорит $\text{Ba}(\text{ClO})_2$, хлорит $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хлорат $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, бромат $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гипобромат $\text{Ba}(\text{BrO})_2$, пербромат $\text{Ba}(\text{BrO}_4)_2$, иодат $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, периодаты $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$, $\text{Ba}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{IO}_5)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфит BaSO_3 , персульфат $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тиосульфат $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дитионат BaS_2O_6 , тритионат $\text{BaS}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тетрагитионат $\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пентатионат $\text{BaS}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гексатионат $\text{BaS}_6\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, селенид BaSe , селенит $\text{BaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, селенат BaSeO_4 , теллурид BaTe , теллурид BaTeO_3 , теллуриды $\text{BaTeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaH}_2\text{Te}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нитрит $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, гипофосфит $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фосфит BaHPO_3 , гипофосфат $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$, ортофосфаты BaHPO_4 , $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, пирофосфат $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, диметафосфат, триметафосфат, тетраметафосфат $\text{Ba}_2(\text{P}_4\text{O}_{12}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, гексаметафосфат $\text{Ba}_3(\text{P}_6\text{O}_{18})$, арсенид Ba_3As_2 , ортоарсенид $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$, ортоарсенаты $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{HAsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, метаарсенид $\text{Ba}(\text{AsO}_3)_2$, пироарсенат $\text{Ba}_2(\text{As}_2\text{O}_7)$, антимоныды, антимоныды, гипованадат $\text{Ba}(\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ортованадат $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, метаванадат $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$, перванадат $\text{Ba}(\text{VO}_4)_2$, борид BaB_6 , метаборат $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, тетраборат BaB_4O_7 , тетрафторборат $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перборат $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, перкарбонат BaCO_4 , тиокарбонат BaCS_3 , цианид $\text{Ba}(\text{CN})_2$,

цианамид BaCN_2 , цианат $\text{Ba}(\text{CNO})_2$, силициды Ba_2Si_2 , BaSi_2 , BaSi_3 , метасиликат BaSiO_3 , ортосиликат Ba_2SiO_4 , гексафторосиликат $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$, титанаты BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , метапирконат BaZrO_3 , метагерманат BaGeO_3 , хромат BaCrO_4 , псевдохроматы Ba_2CrO_4 , $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$, алкильные производные $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$ и т. д.

РАДИЙ Ra

$Z = 88$; ат. вес = 226,05
 Валентность II, заряд $2+$
 Массовые числа при-
 родных изотопов 226, 228, 224, 223

Электронная структура атома радия: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^2 6p^6 \cdot 7s^2$.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

26 декабря 1898 г. Пьер и Мария Кюри со своим сотрудником Бемоном, анализируя урановую смолку, обнаружили новый элемент со свойствами, очень близкими к свойствам бария. Они назвали его радием. Позднее существование радия было доказано на основании его радиоактивных свойств. Спустя несколько лет Мария Кюри получила чистый хлорид радия и определила атомную массу нового элемента — ${}^{226}\text{Ra}$. В 1910 г. Мария Кюри и А. Дебьерн впервые получили металлический радий.

Содди, Болтвуд и Страт установили происхождение радия ${}^{226}\text{Ra}$ от ${}^{238}\text{U}$ через радиоактивный элемент ${}^{230}\text{Po}$ (см. схему на стр. 135).

В 1902 г. Резерфорд и Содди выделили из препаратов тория второй изотоп радия, который они назвали торием X.

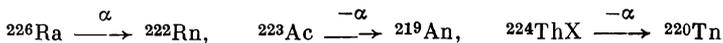
В 1904 г. Гизель и Годлевски выделили из препаратов актиния другой изотоп, который они назвали актинием X.

В 1907 г. Ган открыл четвертый природный изотоп радия — мезоторий I.

В 1945 г. был получен искусственный изотоп ${}^{225}\text{Ra}$ в четвертом радиоактивном семействе ($4n + 1$).

На схеме (стр. 135) приводятся все четыре семейства радиоактивных элементов: U, Ac, Th, Np. Здесь же представлены массовые числа и периоды полураспада изотопов радия ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{223}\text{AcX}$, ${}^{228}\text{MsThI}$, ${}^{224}\text{ThX}$ и ${}^{225}\text{Ra}$.

${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{223}\text{AcX}$ и ${}^{224}\text{ThX}$ при распаде образуют соответствующие эманации ${}^{222}\text{Rn}$, ${}^{219}\text{An}$, ${}^{220}\text{Tn}$.



РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе изотопы радия встречаются в небольших количествах в различных урановых (урановая смолка, броогерит, карнитит, аутунит, ферганит, бетафит и т. д.) и ториевых (моноцит, торит

и т. д.) рудах. Содержание радия в земной коре составляет $2,0 \cdot 10^{-10}$ вес. %.

Благодаря распыленности урана и тория в земной коре радий и его изотопы встречаются во всех породах (гранитовых, базальтовых, седиментационных и т. д. с содержанием радия не меньше 10^{-10} г/г), в природных водах (реках, морях, океанах, соленых водах, сопутствующих нефтяным залежам с содержанием радия 10^{-13} г/л), в наземных растениях, в морских водорослях (10^{-12} — 10^{-14} г/г радия), в организме животных и человека ($1,18 \cdot 10^{-10}$ — $5,0 \cdot 10^{-14}$ г/г).

Присутствие радия установлено также в метеоритах.

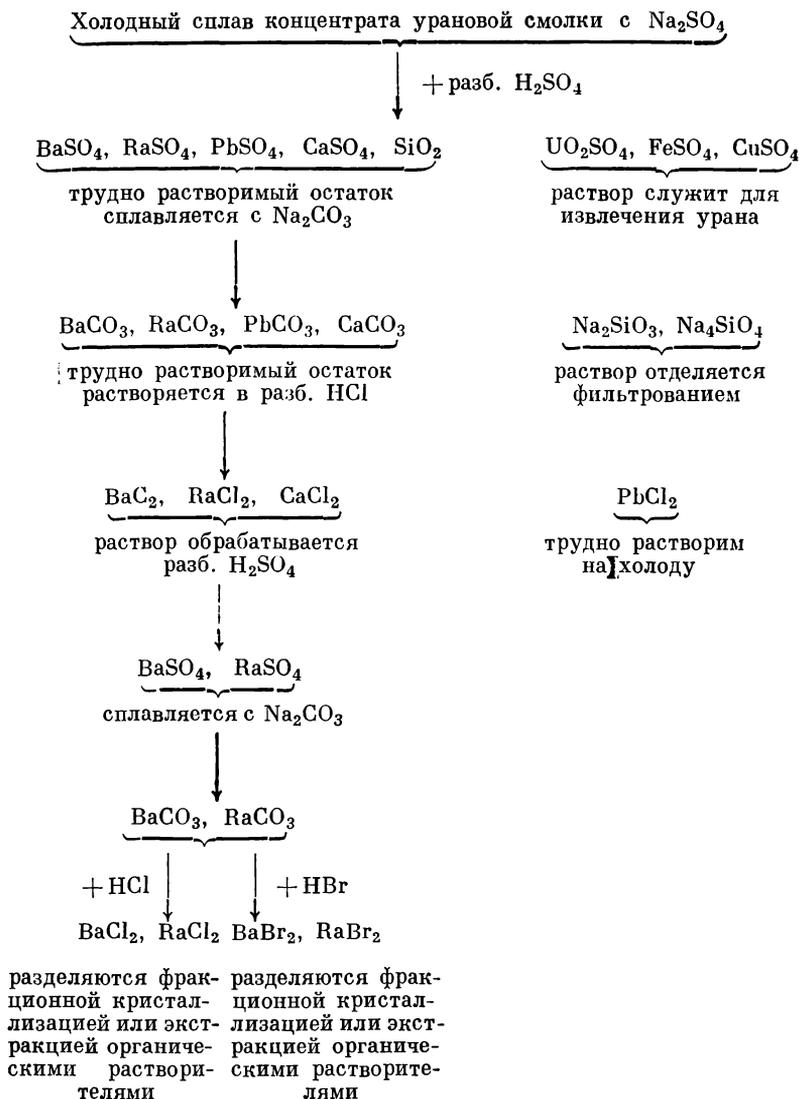
Минералы урана и тория, из которых извлекают радий, встречаются в Чехословакии, Конго, СССР, Канаде, США, Мексике и Румынии.

ДОБЫЧА РАДИЯ

Способы извлечения радия из руд основаны на методике Пьера и Марии Кюри. Из измельченной урановой руды выделяют сульфаты бария и радия. Их переводят в карбонаты, а затем в хлориды или бромиды. Если урановая руда не содержит достаточного количества бария, который увлекает за собой радий, в процессе переработки минерала добавляют необходимое количество хлорида бария. Перерабатывая огромные количества урановой руды, получают очень мало чистого радия: тонна руды, добытой в СССР, содержит только около 200 мг радия.

Извлечение радия из урановой смолки (загрязненной U_3O_8)

Обработывая охлажденный сплав концентрата урановой смолки с Na_2SO_4 разб. H_2SO_4 , переводят в раствор уран, железо и медь в виде сульфатов (UO_2SO_4 , $FeSO_4$, $CuSO_4$). При этом в осадок выпадают $BaSO_4$, $RaSO_4$, $PbSO_4$, $CaSO_4$, SiO_2 . Сплавив трудно растворимый остаток с Na_2CO_3 , получают трудно растворимые карбонаты $BaCO_3$, $RaCO_3$, $PbCO_3$, $CaCO_3$ и растворимые силикаты Na_2SiO_3 и Na_4SiO_4 . Если эти карбонаты обработать разб. HCl , в раствор переходят хлориды бария, радия и кальция, а при охлаждении в осадок выпадает $PbCl_2$. Дальнейшая обработка хлоридов серной кислотой приводит к осаждению $BaSO_4$ и $RaSO_4$, которые, будучи сплавлены с Na_2CO_3 , переходят в карбонаты. Под действием HCl и HBr $BaCO_3$ и $RaCO_3$ переходят в галогениды, которые можно разделить фракционной кристаллизацией с помощью ионообменных смол (например, дауэкса 50) или экстрагированием с помощью неводных органических растворителей (абсолютного этилового спирта, бензола, хлороформа). Схема переработки урановой смолки представлена ниже.



Урановая смолка — сложный минерал. В нем около 80% U_3O_8 , он содержит радий, загрязнен соединениями железа, меди, свинца, бария, кальция, висмута, серебра, никеля, кобальта, мышьяка.

Мезоторий I (MsTh^I). Этот изотоп ^{228}Ra экстрагируют из раствора, который получают, разрушая конц. H_2SO_4 (при 200—230°) концентраты моноцита с добавкой хлорида бария.

Активный X (AcX), изотоп ^{223}Ra , отделяют в растворах от лантана и редкоземельных элементов обработкой аммиаком — если активный и активный X переходят в раствор.

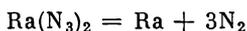
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАДИЯ

Электролиз амальгамы радия

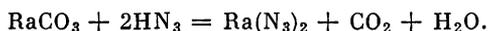
В 1910 г. Мария Кюри и Дебьерне получили амальгаму радия электролизом водного раствора хлорида радия с платиновым катодом и платиноиридиевым анодом. Из амальгамы радия в процессе отгонки ртути под пониженным давлением (в атмосфере водорода) выделяется металлический радий.

Термическое разложение азида радия $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$

При нагревании азида радия до $180\text{--}250^\circ$ получается чистый металлический радий:



Азид радия получают, обрабатывая карбонат радия HN_3 :



ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Радий — блестящий серебристый металл с плотностью $5,0 \text{ г/см}^3$, т. пл. $\sim 700^\circ$; т. кип. 1140° . Его можно отделить от бария перегонкой, так как он более летуч.

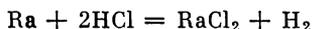
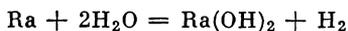
Эмиссионный спектр похож на спектры щелочноземельных металлов.

Металлический радий образует сплавы с серебром, никелем, марганцем и ртутью. Амальгама радия очень легко изменяется на воздухе, энергично разлагает воду. Она не плавится до 400° .

Радий — самый электроположительный элемент группы щелочноземельных металлов. На воздухе металлический радий быстро теряет блеск, становится матовым и покрывается черной пленкой нитрида, поэтому его хранят без доступа воздуха.

Пары металлического радия действуют на кварц (восстанавливают двуокись кремния до элементарного кремния).

Радий — активный металл (нормальный потенциал $-2,92 \text{ в}$ для системы Ra/Ra^{2+}). На холоду он взаимодействует с водой и кислотами:



По химическим и физическим свойствам металлический радий подобен барию.

Физиологическое действие радия обусловлено сложным излучением (α , β , γ) этого радиоактивного элемента. Если излучение радия не фильтруется, оно вызывает кожный некроз. При задержке (фильтровании) вызывающих некроз излучений действие уменьшается. Отфильтрованное радиовое излучение используют для лечения злокачественных опухолей (радиотерапия). В организме радий и его изотопы, как и кальций, накапливаются в костном мозге и скелете. Допустимое количество радия в человеческом организме 10^{-7} г.

Так как у тория X очень маленький период полураспада, он не аккумулируется в организме. Поэтому его применяют в терапии. Подкожные инъекции ThX вызывают пигментацию кожи.

ПРИМЕНЕНИЕ

Радий применяют в качестве эталонного источника γ -излучения.

Радий и мезоторий I используют как природные источники γ - и α -излучения, а также для получения дочерних радиоэлементов и синтеза актиния. В радиотерапии применяют мощные препараты радия.

С помощью γ -излучения препаратов радия контролируют массивные металлические изделия и детали (гаммаграфия).

При введении очень малых количеств MsTh^I в фосфоресцирующий сульфид цинка получают самосветящиеся изображения.

Смесь соли радия (например, $\text{Ra}[\text{BeF}_4]$) с порошком металлического бериллия используют как источник нейтронов.

Препараты радия применяются также как антисептические агенты и фунгициды (для уничтожения грибов-паразитов).

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

В соединениях радий всегда электроположителен и двухвалентен.

Ион радия Ra^{2+} бесцветен, имеет радиус 1,37 А и электронную структуру, присущую инертным газам.

Большинство соединений радия бесцветно, обладает меньшей растворимостью, чем соответствующие соединения бария. В отличие от солей бария растворимость хлорида и бромидра радия в воде, HCl , HBr и спирте меньше; именно поэтому галогениды радия легко отделяются от галогенидов бария. Среди трудно растворимых в воде соединений радия следует упомянуть фторид RaF_2 , иодат $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$, сульфат RaSO_4 , карбонат RaCO_3 , оксалат RaC_2O_4 , хромат RaCrO_4 . Растворимые соединения радия — гидроксид, хлорид, бромид, нитрат, ацетат.

В кислой среде соли радия не дают осадков с сероводородом и даже с сульфидом аммония. Летучие соли радия окрашивают пламя газовой горелки в красно-карминовый цвет.

Ион радия Ra^{2+} , будучи слабо гидратирован, более подвижен, чем ионы щелочноземельных металлов, и легко абсорбируется ионообменными смолами. Этим пользуются для его отделения.

1903 г. Пьер Кюри и Лаборд установили, что соли радия непрерывно выделяют тепло. Твердые соединения радия излучают голубой свет, а растворы солей светятся. Препараты радия хранят в ампулах из стекла пирекс, кварца, золота, сплава платины и иридия, сплава монель и т. д.

Известны комплексные соединения Ra^{2+} с лимонной, сульфосалициловой, фумаровой, винной и янтарной кислотами.

Ион радия Ra^{2+} вступает в те же микрохимические реакции, что и ион Ba^{2+} , — с гексафторокремниевой, щавелевой, винной кислотами, с цианидом аммония, ферроцианидом калия, фосфомолибдатом аммония в аммиачном растворе.

Определение радия радиоактивным методом состоит в сравнении излучения образца с эталоном (стеклянная ампула с 21,99 мг $RaCl_2$).

Соединения радия дороги, цена пропорциональна количеству содержащегося в них радия.

Для отделения радия от других элементов можно применять бумажную хроматографию, минеральные адсорбенты, ионообменные смолы, экстракцию неводными органическими растворителями, а также методы, основанные на малой растворимости ряда соединений (сульфат, хромат, оксалат и т. д.).

Неорганические соединения

Гидроокись радия, $Ra(OH)_2$, получают действием воды на металлический радий. $Ra(OH)_2$ представляет собой белое твердое вещество. По сравнению с $Ba(OH)_2$ оно лучше растворимо, обладает более выраженными основными свойствами.

Фторид радия, RaF_2 , получают непосредственно из элементов, а также обработкой гидроокиси (или хлорида) радия плавиковой кислотой или раствором фторида щелочного металла:



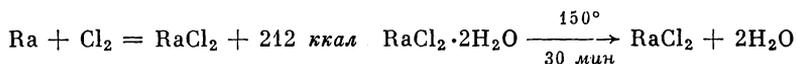
RaF_2 представляет собой бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа CaF_2 . Они плохо растворяются в воде.

$Ra[BeF_4]$ используется в качестве источника нейтронов (1 г соли излучают $1,8 \cdot 10^6$ нейтрон/сек).

Хлорид радия, $RaCl_2 \cdot 2H_2O$, выделяют из водного раствора, полученного обработкой гидроокиси или карбоната радия соляной кислотой.

$RaCl_2 \cdot 2H_2O$ — бесцветные моноклинные сильно лучепреломляющие парамагнитные кристаллы (медленно окрашиваются в розовато-желтый цвет вследствие собственной радиации).

Безводная соль RaCl_2 получается по реакции радия с хлором или при обезвоживании дигидрата $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



RaCl_2 представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью 4,91 г, т. пл. 1000° . Растворяются в воде и спирте.

Бромид радия, $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяется из водного раствора, полученного растворением карбоната радия в бромистоводородной кислоте. Бесцветные моноклинные кристаллы этого гидрата растворимы в воде и спирте.

Безводный RaBr_2 можно получить прямым взаимодействием радия с бромом или сильным нагреванием хлорида радия в атмосфере бромистого водорода:



Бесцветные моноклинные кристаллы RaBr_2 имеют плотность 5,80 г/см³, плавятся при 728° , растворимы в воде и спирте, окрашиваются в красно-фиолетовый цвет в результате собственного излучения.

Иодид радия, RaI_2 , получается в виде бесцветных кристаллов синтезом из элементов:



Под влиянием собственного излучения кристаллы иодида радия изменяются и становятся лиловыми.

Иодат радия, $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$, получают, обрабатывая растворы солей радия иодноватой кислотой или иодатами щелочных металлов. Иодат радия представляет собой белые октаэдрические плохо растворимые в воде кристаллы.

Сульфат радия, RaSO_4 , выделяют обработкой растворов солей разб. H_2SO_4 или растворами сульфатов щелочных металлов в присутствии небольших количеств растворимых солей бария. RaSO_4 — соединение белого цвета, плохо растворяется в воде и кислотах, образует смешанные кристаллы с RbClO_4 , CsClO_4 , KMnO_4 . Сплавляя сульфат радия с карбонатом натрия, можно перевести его в карбонат. При сильном нагревании сульфата радия в токе CCl_4 и HCl образуется хлорид.

Карбонат радия, RaCO_3 , — соль кофейного цвета, плохо растворимая в воде. Растворимость в воде возрастает в присутствии солей аммония.

Известны и другие соединения радия: бромат RaBrO_3 , нитрат $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, третичный фосфат $\text{Ra}_3(\text{PO}_4)_2$, хромат RaCrO_4 .

Осаждение соединений радия в тонких слоях

При электролизе раствора радиоактивного BaI_2 или $Ba(SCN)_2$ в ацетоне на платиновом катоде тонким слоем осаждается (в присутствии следов воды, которые всегда есть в растворителе) гидроксид радиоактивного бария. Аноды серебряные, свинцовые или медные — чтобы выделяющийся иод сразу же связывался в иодиды.

Выпаривая водные растворы радиоактивного хлорида бария на диске из стекла пирекс (во время выпаривания добавляется H_2SO_4 , а в конце следы кислоты удаляют нагреванием диска докрасна), получают тонкие и равномерные слои $(Ba + Ra) SO_4$.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В главной подгруппе III группы периодической системы находятся бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl).

Бор — металлоид; алюминий, галлий, индий и таллий — металлы.

В табл. 39 приводится электронная структура элементов главной подгруппы III группы.

Таблица 39

Элемент	Z	K			L			M			N				O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p				
В	5	2	2	1																$2s^2 \cdot 2p^1$
Al	13	2	2	6	2	1														$3s^2 \cdot 3p^1$
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											$4s^2 \cdot 4p^1$
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1							$5s^2 \cdot 5p^1$
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1				$6s^2 \cdot 6p^1$

Атомы этих элементов имеют на последнем электронном уровне по три электрона (два на *s*-орбитали и один — на *p*-орбитали). На предпоследнем электронном уровне бор имеет два, алюминий — восемь (как и металлы главных подгрупп I и II групп), галлий, индий и таллий — 18 электронов (как элементы побочных подгрупп I и II групп). Алюминий, галлий, индий и таллий могут образовывать химические соединения с ионными связями (путем отдачи электронов), с ковалентными связями (путем обобществления электронов), с ионными и ковалентными связями, а также соединения с координационными связями.

Тенденция к отдаче электронов у этих элементов меньше, чем у элементов главных подгрупп I и II групп. Электроположительный характер уменьшается от алюминия к таллию, так как валентные электроны галлия, индия и таллия связаны сильнее, чем у алюминия. По сравнению с элементами главной подгруппы IV группы электро-

Таблица 40

Элемент	Алюминий Al	Галлий Ga	Индий In	Таллий Tl
Цвет	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
Кристаллическая структура	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная орторомбическая, псевдотетраэдрическая	Гранецентрированная орторомбическая	α -Tl гексагональная компактная; β -Tl кубическая гранецентрированная
Атомный номер	13	31	49	81
Атомный вес	26,9815	69,72	114,82	204,37
Атомный радиус, А	1,430	1,53	1,67	1,71
Радиус иона Me^{3+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,57; 0,50; 0,51	0,62; 0,62; 0,62	0,92; 0,81; 0,81	1,05; 0,95; 0,95 (радиус $Tl^{+} = 1,44A$)
Атомный объем при 20°, $см^3/г-атом$	10,00	11,4	15,75	17,26
Плотность при 20°, $г/см^3$	2,703	5,907	7,31	11,85
Прочность по Бригеллю, $кг/мм^2$	16—20	1,5	1	3
Твердость по шкале Мооса	2,6	1,2—1,5	1,1—1,2	1,5
Температура плавления, °С	660,2	29,78	156,4	304,5
Скрытая теплота плавления, $кал/град$	79,6	19,16	6,80	3,67
Температура кипения, °С	2450	2237	2109	1457
Удельная теплоемкость, $кал/г-град$	0,2140	0,079	0,057	0,0311

Продолжение табл. 40

Элемент		Алюминий Al	Галлий Ga	Индий In	Таллий Tl
Сопротивление $\rho \cdot 10$ при 0°C , <i>ом·см</i>		2,63	53	8,37	17,60
Электропроводность ($Hg = 1$)		37,7	1,87	11,2	5,3
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ при 18° , эл.-магн. ед.		0,65	-0,24	-0,11	-0,24
Теплота образования атомов в газообразном состоянии, <i>ккал</i> (при 25°)		75,0	66,0	58,2	43,34
Потенциал ионизации, <i>эв</i>	Me \rightarrow	5,95	5,97	5,79	6,12
	$\rightarrow \text{Me}^+ + e$				
	Me $^+$ \rightarrow	18,82	20,50	18,90	20,29
	$\rightarrow \text{Me}^{2+} + e$				
	Me $^{2+}$ \rightarrow	28,44	30,80	27,85	29,80
	$\rightarrow \text{Me}^{3+} + e$				
Потенциал ионизации в <i>ккал/2-атом</i>	Me \rightarrow	137,4	137,6	132,8	144,1
	$\rightarrow \text{Me}^+ + e$				
	Me $^+$ \rightarrow	431,8	435,9	387,5	468,2
	$\rightarrow \text{Me}^{2+} + e$				
	Me $^{2+}$ \rightarrow	652,4	705,3	643,7	685,0
	$\rightarrow \text{Me}^{3+} + e$				
Нормальные потенциалы, <i>в</i> (при 25°)	Me \rightarrow	1221,6	1278,8	1164,0	1294,3
	$\rightarrow \text{Me}^{3+} + 3e$				
	Me $^{3+}$ \rightarrow	2574,4	1974	1222	—
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем, <i>в</i>	Al/Al $^{3+}$ -1,67		Ga/Ga $^{3+}$ -0,52 Ga/Ga $^{2+}$ -0,45	In/In $^{3+}$ -0,34 In/In $^{2+}$ -0,25	Tl/Tl $^{3+}$ +0,71 Tl/Tl $^+$ -0,338
			Ga $^{2+}$ /Ga $^{3+}$ -0,65	In $^{2+}$ /In $^{3+}$ -0,45	Tl $^+$ /Tl $^{3+}$ +1,25
Валентность	III, (II), (I)	III, (II), (I)	III, (II), (I)	I, III	

Продолжение табл. 40

Элемент	Алюминий Al	Галлий Ga	Индий In	Таллий Tl
Массовые числа природных изотопов	27	69,71	115, 113	205, 203
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	7,5	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

положительные свойства элементов главной подгруппы III группы выражены более резко.

В соединениях алюминий, галлий, индий могут быть трех-, двух- и одновалентными, а таллий одно- и трехвалентным. Тенденция этих элементов к образованию соединений с низшей валентностью, а также устойчивость соединений низшей валентности возрастают от алюминия к таллию.

Катионы Ga^{3+} и In^{3+} похожи на катион Al^{3+} , катионы Ga^{2+} и In^{2+} — на катионы Mg^{2+} и Zn^{2+} , и катион Tl похож по своему поведению на ионы щелочных металлов Na^+ , K^+ , Rb^+ или на ионы Ag^+ и Pb^{2+} .

По своему химическому характеру таллий отличается от остальных элементов группы, так как электрон 6p-орбитали отрывается значительно легче электронов 6s-орбиталей.

Соединения алюминия, галлия, индия и таллия с ковалентными связями имеют на внешнем электронном уровне только шесть электронов, что способствует тенденции к димеризации или к образованию координационных соединений с молекулами, которые имеют неподеленную пару электронов: NH_3 , $(C_2H_5)_2O$, $NH(CH_3)_2$, $PH(CH_3)_2$ и т. д.

Примеры ковалентных соединений: Al_2Br_6 , Al_2I_6 , Ga_2Cl_6 , Ga_2Br_6 , а также алкильные и арильные производные алюминия, галлия, индия и таллия.

Бор по своим химическим свойствам похож на углерод и кремний и отличается от остальных элементов III главной подгруппы.

Электроположительный характер бора проявляется в ряде соединений: B_2O_3 (борный ангидрид), бораты, фторобораты.

В соединениях бора преобладают ковалентные связи. Гидрид B_2H_6 и галогениды представляют собой летучие ковалентные соединения, разлагающиеся под действием воды с образованием борной кислоты.

Благодаря очень малому, по сравнению с зарядом, ионному объему бор оказывает значительное деформирующее действие на соседние анионы.

Таблица 41

	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Tl ₂ O ₃
Вид	Белый порошок; α-Al ₂ O ₃ бесцветные гексагональные кристаллы; β-Al ₂ O ₃ бесцветные гексагональные кристаллы; γ-Al ₂ O ₃ бесцветные кубические кристаллы	Белый порошок; α-Ga ₂ O ₃ бесцветные тригональные кристаллы; β-Ga ₂ O ₃ бесцветные моноклинные кристаллы;	Бесцветный порошок или желтые тригональные кристаллы	Коричневый аморфный порошок, черные гексагональные кристаллы
Плотность при 20°, г/см ³	4,10 для α-Al ₂ O ₃ 3,5 для β-Al ₂ O ₃	6,48 для α-Ga ₂ O ₃ 5,88 для β-Ga ₂ O ₃	7,18	10,19 (для кристаллов) 9,65 (для аморфного порошка)
Молекулярный вес	101,961	187,438	277,638	456,738
Температура плавления, °С	2050	α-Ga ₂ O ₃ $\frac{600}{1900}$ β-Ga ₂ O ₃	850 (разл.)	759
Температура кипения, °С	2250	—	Летучая	—
Теплота образования, ккал/моль	393,3	258	222,5	120
Растворимость в воде	Плохая	Плохая	Плохая	Плохая
Растворимость в кислотах	α-Al ₂ O ₃ плохая β-Al ₂ O ₃ хорошая	α-Ga ₂ O ₃ хорошая β-Ga ₂ O ₃ плохая	Аморфный порошок растворяется, кристаллы плохо растворяются	Хорошая

Таблица 42

	AlF ₃	GaF ₃	InF ₃	TlF ₃
Вид	Бесцветные триклинные кристаллы	Белый порошок	Бесцветные кристаллы	Белый порошок
Плотность при 20°, г/см ³	3,07	4,47	4,39	8,36
Молекулярный вес	83,976	126,715	171,815	261,365
Температура плавления, °С	1040	950	1170	550 (в F ₂)
Температура кипения, °С	1291	Возгоняется при 800	1200	—
Теплота образования, ккал/моль	331,5	—	—	—
Гидраты (число молекул H ₂ O)	0,5; 3; 3,5, 9	3	3 или 9	—
Ацидокомплексы	Me ^I [AlF ₄] Me ^I ₃ [AlF ₆] Me ^I Me ^{II} [AlF ₆] Me ^{II} [AlF ₄] ₂	Me ^I ₃ [GaF ₆]· ·nH ₂ O Me ^I ₂ [GaF ₅ (H ₂ O)] Me ^{II} [GaF ₅ (H ₂ O)]	Me ^I ₃ [InF ₆] Me ^I ₂ [InF ₅ (H ₂ O)]	Me ^I ₃ [TlF ₆]

Таблица 43

	AlCl ₃	Ga ₂ Cl ₆	In ₂ Cl ₆	TlCl ₃
Вид	Бесцветные расплывающиеся гексагональные пластинки	Расплавляющиеся бесцветные кристаллы	Белые расплывающиеся пластинки	Бесцветные расплывающиеся гексагональные кристаллы
Плотность при 20°, г/см ³	2,44	2,47	3,46	—
Молекулярный вес	133,340	352,158	442,358	310,729
Температура плавления, °С	190 (1,5 атм)	77,9	586	60—70 (в Cl ₂)
Температура кипения, °С	Возгоняется при 182,7	261,2	Летуч при 600	Разл.
Теплота образования, ккал/моль	166,2	250,8	257,2	82,4
Гидраты (число молекул H ₂ O)	6; 9	—	2; 2,5; 3; 4	1; 2; 4
Ацидокомплексы	Me ^I [AlCl ₄] Me ^I ₃ [AlCl ₆] Me ^{II} [AlCl ₄] ₂	Me ^I [GaCl ₄]	Me ^I ₃ [InCl ₆]·H ₂ O Me ^I ₂ [InCl ₅ (H ₂ O)] Me ₃ [InCl ₆]	Me ^I [TlCl ₄]·nH ₂ O Me ^I ₂ [TlCl ₅ (H ₂ O)]· ·nH ₂ O Me ^I ₃ [TlCl ₆]·nH ₂ O Me ^I ₃ [Tl ₂ Cl ₉]·nH ₂ O Tl ^I [Tl ^{III} Cl ₄] Tl ^I ₃ [Tl ^{III} Cl ₆]

Таблица 44

	Al ₂ Br ₆	Ga ₂ Br ₆	In ₂ Br ₆	TlBr ₃
Вид	Ромбические бесцветные расплывающиеся пластинки	Бесцветные расплывающиеся кристаллы	Желтые расплывающиеся кристаллы в виде иголок	Желтые расплывающиеся кристаллы
Плотность при 20°, г/см ³	3,01	3,69	4,74	—
Молекулярный вес	533,417	618,894	709,094	444,097
Температура плавления, °С	97,5	121,5	436	Разл.
Температура кипения, °С	264	278,8	Возгоняется	
Теплота образования, ккал/моль	251,6	184,8	193	58,1
Гидраты (число молекул H ₂ O)	6, 15	—	2, 5	1, 3, 4
Ацидокомплексы	MeI[AlBr ₄] MeI[Al ₂ Br ₇] MeII[AlBr ₄] ₂			Me ₃ ^I [TlBr ₆]·nH ₂ O Tl[Tl ^{III} Br ₄] Tl ₃ ^I [Tl ^{III} Br ₆]

Таблица 45

	Al ₂ I ₆	Ga ₂ I ₆	In ₂ I ₆	TlI ₃
Вид	Белые расплывающиеся пластинки	Желтые игольчатые расплывающиеся кристаллы	Желтые расплывающиеся кристаллы	Черно-коричневые ромбические призмы
Плотность при 20°, г/см ³	3,98	4,15	4,68	—
Молекулярный вес	815,894	900,866	991,066	585,083
Температура плавления, °С	191	212,5	210	—
Температура кипения, °С	360	346	—	—
Теплота образования, ккал/моль	154,4	102,4	113,0	—
Гидраты (число молекул H ₂ O)	6	—	—	—
Ацидокомплексы	MeI[AlI ₄]			MeI[TlI ₄]

Таблица 46

	Al ₂ S ₃	Ga ₂ S ₃	In ₂ S ₃	Tl ₂ S ₃
Вид	Желтые гексагональные кристаллы	Желтые кристаллы или белый аморфный порошок	Красные кристаллы или желтый аморфный порошок	Черный аморфный порошок
Молекулярный вес	150,155	235,632	325,832	504,932
Плотность при 20°, г/см ³	2,02	3,65	4,90	—
Температура плавления, °С	1100	1255	1050	—
Температура возгонки, °С	1550	—	850	Разл.
Гидролизуется до	Al(OH) ₃ + H ₂ S	Ga(OH) ₃ + H ₂ S	In(OH) ₃ + H ₂ S	Tl(OH) ₃ + H ₂ S

Хотя алюминий и отражает истинный характер группы, однако этот элемент обладает некоторыми неметаллическими свойствами. Гидроокись Al(OH)₃, например, проявляет амфотерные свойства. В ряду — галлий, индий, таллий кислотный характер соединений ослабевает, зато усиливается электроположительный характер элементов с увеличением атомного номера.

Основные константы алюминия, галлия, индия и таллия сведены в табл. 40.

Металлы главной подгруппы III группы имеют серебристо-белый цвет, плотность выше 5 г/см³ (кроме алюминия). Они относительно мягкие (твердость 1,1—2,6 по шкале Мооса), плавятся при достаточно низких температурах. Алюминий парамагнитен, а галлий, индий и таллий — диамагнитны. Природные изотопы элементов главной подгруппы III группы немногочисленны (один у алюминия и по два у галлия, индия и таллия).

Запасы алюминия сосредоточены в земной коре, в то время как галлий, индий и таллий принадлежат к рассеянным элементам.

С химической точки зрения алюминий, галлий, индий и таллий активны, они образуют многочисленные соединения.

Алюминий, галлий, индий и таллий получают в основном электролитическими методами. По своим физико-химическим свойствам эти элементы, а также их соединения сходны (окислы амфотерны, а соли гидролизуются и склонны к образованию комплексных соединений и квасцов).

Металлы этой группы и их сплавы имеют большое значение для современной техники.

В табл. 41—46 сведены важнейшие константы окислов, галогенидов и сульфидов алюминия, галлия, индия и таллия в трехвалентном состоянии.

АЛЮМИНИЙ Al

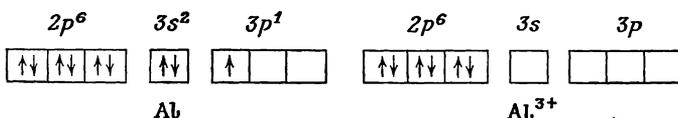
$Z = 13$; ат. вес = 26,98

Валентность III, заряд $3+$

Массовое число природного изотопа 27

Электронная структура атома алюминия $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^1$.

Структура атома и иона трехвалентного алюминия Al^{3+} для $2p$ -, $3s$ - и $3p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Алюмокалиевые квасцы были известны еще в древности. Благодаря вяжущим свойствам их применяли в Китае и на Ближнем Востоке в качестве лекарственного средства.

В 1821 г. Вёлер получил металлический алюминий восстановлением хлорида алюминия металлическим калием при нагревании.

Сент-Клер Девиль, восстанавливая натрием двойной хлорид алюминия — натрия, получил в 1854 г. слитки металлического алюминия (полагая, что это серебро из глинозема).

В 1854 г. Бунзен получил металлический алюминий электролизом расплавленного двойного хлорида алюминия и натрия.

Электролитический метод получения металлического алюминия при 960° из окисла Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$, предложили в 1886 г. Геру (Франция) и Холл (США).

Название алюминий происходит от слова «алюмен» (квасцы).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Алюминий — самый распространенный элемент в земной коре (после кислорода и кремния). В природе алюминий в свободном состоянии не встречается. Известны его многочисленные соединения (силикаты, алюмосиликаты, безводные и гидратированные окислы, шпинели, гексафтороалюминат натрия, фосфаты, арсенаты, бораты), которые входят в состав очень многих минералов. Содержание алюминия в земной коре 7,5 вес. %.

Силикаты алюминия — полевой шпат, слюды и авгит — компоненты самых распространенных вулканических пород (гранита,

гнейса, порфира, сиенита, базальта). В процессе разрушения силикатов алюминия в кислой среде под влиянием атмосферных факторов образовались гидросиликаты алюминия — глинозем, каолин и другие. Действие горячих источников на вулканические породы привело к образованию цеолитов (натролит, сколецит, шабазит). При разрушении силикатов в щелочной среде образовался боксит (гидраргиллит, бёмит и диаспор).

Во время основной кристаллизации кислых магм выделились силикаты алюминия (полевые шпаты, слюды, авгит, роговая обманка и т. д.), шпинели, криолит и т. д., а дальнейшая кристаллизация магмы привела к появлению еще более многочисленных соединений алюминия, выделению корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Наиболее важные минералы алюминия содержат силикаты, окислы (безводные или гидратированные), квасцы и т. д.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Алюмосиликаты с пространственной структурой

Кристаллические решетки **полевых шпатов** (*ортоклаз, альбит, анортит, цельзиан и т. д.*) построены в виде трехмерных макромолекулярных анионов.

Ортоклаз (калиевый полевой шпат), $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, встречается главным образом в вулканических породах в виде розовых (или желто-коричневых) моноклинных призм со стеклянным блеском. Твердость 6,5—6 по шкале Мооса. Разновидность полевого шпата в виде триклинных кристаллов называется микроклином.

Альбит (натриевый полевой шпат), $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, — белые триклинные кристаллы с плотностью 2,61 г/см³ и твердостью 6—6,5 по шкале Мооса.

Анортит (кальциевый полевой шпат), $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, описан в разделе, посвященном минералам кальция.

Цельзиан (бариевый полевой шпат), $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, описан в разделе, посвященном минералам бария.

Цеолиты (*натролит, анальцим, шабазит, лейцит, гейландит, сколецит и т. д.*)

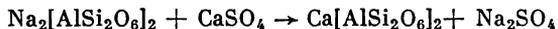
Натролит, $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляет собой бесцветные ромбические кристаллы (или окрашенные примесями в зеленый, желтый, красный цвета). Плотность 2,5 г/см³ и твердость 5—5,5 по шкале Мооса.

Анальцим, $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, бесцветные кубические кристаллы с плотностью 2,2—2,3 г/см³ и твердостью 5—5,5 по шкале Мооса.

Шабазит, $\text{Na}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, встречается в природе в виде белых (иногда окрашенных примесями в коричневые или красноватые цвета)

ромбоэдрических кристаллов с плотностью 2,08—2,16 г/см³ и твердостью 4—5 по шкале Мооса.

При использовании шабазита в качестве наполнителя для фильтров, применяющихся для задержки растворимых в воде солей кальция (уменьшение жесткости воды), происходит замещение ионов Na⁺ ионами Ca²⁺:



Разновидность Ca[AlSi₂O₆]₂·6H₂O описана в разделе, посвященном минералам кальция.

Лейцит, K[AlSi₂O₆], представляет собой бесцветные (иногда окрашенные примесями в желтоватые или серые тона) тетраэдрические кристаллы с плотностью 2,45—2,50 г/см³ и твердостью 5—6 по шкале Мооса.

Гейландит, Ca[Al₂Si₆O₁₆]·5H₂O, *сколецит* Ca[Al₂Si₃O₁₀]·3H₂O и *десмин* (Na₂Ca)[Al₂Si₆O₁₆]·6H₂O описаны в разделе, посвященном минералам кальция.

Ультрамарины (*содалит, нозеан, лазурит и т. д.*)

Содалит, Na₈[(AlSiO₄)₆Cl₂], — бесцветные кубические кристаллы с плотностью 2,39 г/см³ и твердостью 5,5—6 по шкале Мооса.

Нозеан, Na₈[(AlSiO₄)₆SO₄], — серые с зеленоватым оттенком кристаллы. Плотность 2,28—2,40 г/см³, твердость 5,5 по шкале Мооса.

Лазурит, Na₈[(AlSiO₄)₆SO₄], относится к полудрагоценным камням. Встречается в виде голубых кубических кристаллов с плотностью 2,38—2,40 г/см³ и твердостью 5,5 по шкале Мооса.

Нефелин, K, Na₃[AlSiO₄]₄, — бесцветные (или окрашенные примесями в серый, коричневый, красный и зеленый цвета) кристаллы. Плотность 2,6 г/см³, твердость 5—6 по шкале Мооса. При переработке нефелина (методом плавления) для получения глинозема Al₂O₃ в качестве побочных продуктов образуются Na₂CO₃ и исходный материал для производства цемента.

Алюмосиликаты со слоистой структурой

Алюмосиликаты из группы слюд (*мушковит, биотит, флогопит, лепидолит, цинвальдит, маргарит и т. д.*) имеют кристаллические решетки, которые содержат двухмерные макромолекулярные ионы.

Мушковит (алюмокалиевая слюда), KAl₂[(AlSi₃O₁₀)(OH, F)₂]. Обычно это тонкие бесцветные (или окрашенные примесями в желтый, серый, зеленый, красный цвета) листочки со стеклянным блеском. Плотность 2,76—3,10 г/см³, твердость 2—3 по шкале Мооса.

Биотит (железomagниевая, или черная слюда), K(MgFe^{II})₃[(AlSi₃O₁₀)(OH, F)₂]. Черно-коричневые моноклинные кри-

сталлы (иногда с оранжевым или зеленоватым оттенком) с характерным блеском. Плотность $3,1 \text{ г/см}^3$, твердость 2—3 по шкале Мооса.

Флогопит (магниева слюда), $\text{KMg}_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2]$, встречается в виде желтоватых или желто-коричневых моноклинных кристаллов, имеющих плотность $2,85 \text{ г/см}^3$ и твердость 2—3 по шкале Мооса.

Лепидолит, $\text{Li}_3\text{K}_2\text{Al}_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH}, \text{F})_4]$, и *циннвальдит*, $\text{KLiFeAl}[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2]$, описаны в разделе минералов лития, а *маргарит* (алюмокальциевая слюда), $\text{CaAl}_2[(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, — в разделе минералов кальция.

Силикаты алюминия из группы каолинита (каолинит, дикит, накрит, аноксит)

Каолинит, $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, образуется в процессе превращений вулканических и метаморфных пород, богатых полевыми шпатами, цеолитами, слюдами (граниты, гнейсы, кварцевые порфиры). Это бесцветные моноклинные кристаллы (листочки или чешуйки) или белая компактная масса (иногда окрашенная примесями в желтый, красновато-коричневый или зеленый цвета) с плотностью $2,58\text{—}2,60 \text{ г/см}^3$ и твердостью 1 по шкале Мооса.

Смесь каолинита с песком SiO_2 , известняком CaCO_3 , магнезитом MgCO_3 , гематитом Fe_2O_3 , органическими веществами и небольшим количеством полевых шпатов, слюд или цеолитов называется глиноземом.

Глиноземы образуются в природе при разрушении полевых шпатов. Каолинит и глиноземы очень распространены, они содержат 20—36% Al_2O_3 , служат сырьем керамической (производство фарфора, фаянса, кирпича) и цементной промышленности.

Каолины, богатые CaCO_3 и MgCO_3 , называют мергелями, а содержащие много песка — глиноземами. С технологической точки зрения глиноземы классифицируют на «жирные глины», содержащие много каолинита, и «тощие глины», содержащие много примесей.

Силикаты алюминия из группы галлуазита

Галлуазит, $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, желтовато-белые, коричневые, красноватые, голубые или зеленые кристаллы (цвет зависит от примесей) с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$ и твердостью 1—2 по шкале Мооса.

Природные силикаты алюминия с зонной или изолированной структурой

Алюмосиликаты типа гранатов содержат в кристаллической решетке в качестве анионов отдельные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанные посредством катионов Al^{3+} и Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} и т. д.

Альмандин, $\text{Al}_2\text{Fe}_3^{\text{II}}(\text{SiO}_4)_3$, — красно-коричневые кубические кристаллы с плотностью $4,25 \text{ г/см}^3$ и твердостью 7—7,5 по шкале Мооса.

Спессартин, $\text{Al}_2\text{Mn}_3[\text{SiO}_4]_3$, представляет собой темно-красные, желто-оранжевые или коричневые кристаллы с плотностью $4,18 \text{ г/см}^3$.

Пироп, $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]_3$, описан в разделе минералов магния, *гроссуляр*, $\text{Al}_2\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]_3$, — в разделе минералов кальция.

Альмандин, спессартин, пироп и гроссуляр относятся к группе силикатов, которые называются гранатами.

Дистен, $\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)\text{O}]$, встречается в виде триклинных голубых кристаллов (иногда зеленых, желтых, редко бесцветных) с плотностью $3,60 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5 по шкале Мооса.

Андалузит, $\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)\text{O}]$, — серые ромбические кристаллы (желтые, коричневые, розовые, красные, зеленые, редко бесцветные) с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$ и твердостью 7 по шкале Мооса.

Силлиманит, $\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)\text{O}]$, — серые, коричневые или зеленые ромбические кристаллы с плотностью $3,24 \text{ г/см}^3$ и твердостью 7 по шкале Мооса.

Топаз, $\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)(\text{OH},\text{F})_2]$, желтые (голубые, фиолетовые, зеленые, розовые или красные) ромбические кристаллы с плотностью $3,52 \text{ г/см}^3$ и твердостью 8 по шкале Мооса.

Клиноцоизит, $\text{Al}_3\text{Ca}_2[(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$, и *эпидот* ($\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_3\text{Ca}_2[(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$, описаны в разделе минералов кальция.

Природные алюмосиликаты с цепочечной структурой

Алюмосиликаты, относящиеся к группе пироксена, содержат в кристаллических решетках простые анионные цепи.

Жадеит, $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, встречается в виде зеленых (или голубовато-зеленых) моноклинных кристаллов с плотностью $3,4 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6,5—7 по шкале Мооса.

Сподумен, $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$, описан при рассмотрении минералов лития, а *авгит*, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$, — минералов кальция.

При рассмотрении минералов кальция указывались и другие природные алюмосиликаты: *роговая обманка*, $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})[(\text{SiAl})_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$, *пренит*, $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, и *филлипсит*, $(\text{Ca}, \text{K})_2[(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

ГИДРАТИРОВАННАЯ И БЕЗВОДНАЯ ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Корунд, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ряд полиморфных модификаций, кристаллизующихся в ромбоэдрической решетке, голубого или желтовато-серого цвета. Чистые кристаллы Al_2O_3 прозрачны. В присутствии окислов других металлов окрашены в разные цвета: лейкосапфир — бесцветный, сапфир — голубой, рубин — красный, восточный топаз — желтый, восточный аметист — фиолетовый, восточный изумруд — зеленый. Звездный корунд обладает астеризмом. Плотность корунда

3,95—4,10 г/см³, твердость 9 по шкале Мооса, т. пл. 2050°. Встречается в коренных породах и россыпях.

Боксит представляет собой гидратированную окись алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1$ или 3) (смесь $AlOОН$ и $Al(OH)_3$, загрязненную SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , $CaCO_3$, $MgCO_3$). Красные бокситы содержат 25% Fe_2O_3 и 3% SiO_2 (близки к железным рудам), а белые — 25% SiO_2 и 5% Fe_2O_3 (их относят к глиноземам).

В зависимости от минералогической формы гидратированного окисла алюминия различают боксит с гидраргиллитом $Al(OH)_3$ (гиббсит), бёмитом $AlOОН$ или диаспором и комплексный боксит.

Гидраргиллит (*гиббсит*), $Al(OH)_3$ или $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, — белые с сероватым, зеленоватым или красноватым оттенком моноклинные кристаллы со стекляннм блеском; плотность 2,35 г/см³, твердость 2,5 по шкале Мооса. Гидраргиллит образуется в результате разложения и гидролиза алюмосиликатов в щелочной среде. Встречается в бокситах и латеритах. При дегидратации гидраргиллита образуется диаспор, а при более глубокой дегидратации — корунд.

Бёмит, $AlOОН$ или $Al_2O_3 \cdot H_2O$, встречается в виде бесцветных или желтовато-серых ромбических кристаллов с плотностью 3,01—3,06 г/см³ и твердостью 3,5 по шкале Мооса.

Диаспор, $AlOОН$ или $Al_2O_3 \cdot H_2O$, встречается в виде ромбических кристаллов, окрашенных в различные цвета (белый, желто-коричневый, светло-фиолетовый и серовато-зеленый в зависимости от природы примесей). Кристаллы диаспора имеют стекляннй блеск, плотность 3,3—3,5 г/см³ и твердость 6 по шкале Мооса.

ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ АЛЮМИНИЯ

Шпинель, $Mg[Al_2O_4]$, описана в разделе минералов магния.

Криолит, $Na_3[AlF_6]$, встречается в виде серовато-белых, желтых, красноватых, редко черных, моноклинных кристаллов со слабым стекляннм блеском; плотность 2,95—3,01 г/см³. Криолит плавится при 1100° и растворяется в конц. H_2SO_4 .

Алуит, $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$. Белые (сероватые, желтоватые или красноватые в зависимости от примесей) тригональные кристаллы; плотность 2,6—2,8 г/см³, твердость 3,5—4 по шкале Мооса. Породы, содержащие алуит, служат источником получения окиси алюминия, квасцов и сульфата алюминия.

Залежи, богатые силикатами алюминия, есть в СССР, Китае, США, Бразилии, Венгрии, Франции, ФРГ, Югославии, Греции, Индии, Гане, Гвинее, Австралии, Бирме, Афганистане и Румынии.

Богатые залежи алуита в СССР, криолита — в Гренландии.

Металлический алюминий получают из бокситов, нефелинов, алуитов, каолинов и глиноземов.

Квасцы и растворимые соли алюминия адсорбируются некоторыми растениями.

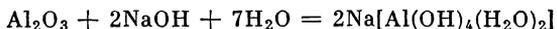
ПЕРЕРАБОТКА БОКСИТОВ

Главный источник получения металлического алюминия — бокситы, которые содержат 40—67% Al_2O_3 . В природе чистые бокситы встречаются очень редко. В производстве металлического алюминия бокситы, содержащие SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , очищают — загрязненный кремнием алюминий обладает худшими по сравнению с чистым алюминием механическими свойствами.

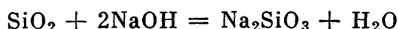
**Очистка бокситов (содержащих не более 6% SiO_2)
влажным щелочным методом**

По этому методу, в принципе разработанному в 1889 г. Байером, лучше перерабатываются бокситы, содержащие гидраргиллит (гиббсит), затем бокситы, содержащие бёмит, и еще труднее — диаспор.

Раздробленные и размолотые во влажном состоянии бокситы обрабатывают в течение 2—6 час 40%-ным раствором едкого натра в автоклавах при температуре 160—170° и давлении 5—6 атм. Бокситы, содержащие гидраргиллит, обрабатывают 40%-ным раствором NaOH в открытых чанах, перемешивая при атмосферном давлении. Переработка бокситов, содержащих диаспор, затруднена: процесс ведут в автоклавах при температуре 230° и давлении 20—30 атм. При такой переработке 85—95% окиси алюминия переходит в раствор в виде тетрагидроксодиаквоалюмината натрия:

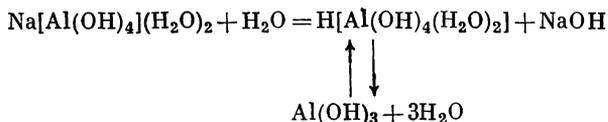


Небольшая часть SiO_2 переходит в раствор в виде растворимого силиката натрия:



В осадке (красном) остается окись железа Fe_2O_3 , двуокись титана TiO_2 , небольшое количество силикатов алюминия и натрия $\text{NaAl}[\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (белого цвета). Красный ил, содержащий соединения титана и ванадия, перерабатывают, чтобы выделить эти металлы. После фильтрования раствор (тетрагидроксодиаквоалюминат натрия с небольшим содержанием силиката натрия) разбавляют водой до плотности 1,16 г/см³ и подают в резервуары для разложения, где он перемешивается в течение 2—5 дней при температуре 40—70°.

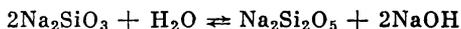
Гидролиз тетрагидроксодиаквоалюмината натрия приводит к выпадению осадка гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Чтобы ускорить осаждение, в качестве затравки вводят свежий осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяют декантацией, затем фильтруют, промывают водой, сушат и переводят прокаливанием до $1200\text{--}1300^\circ$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Декантированный раствор NaOH концентрируют до плотности $1,4 \text{ г/см}^3$ и снова направляют в автоклавы для переработки бокситов.

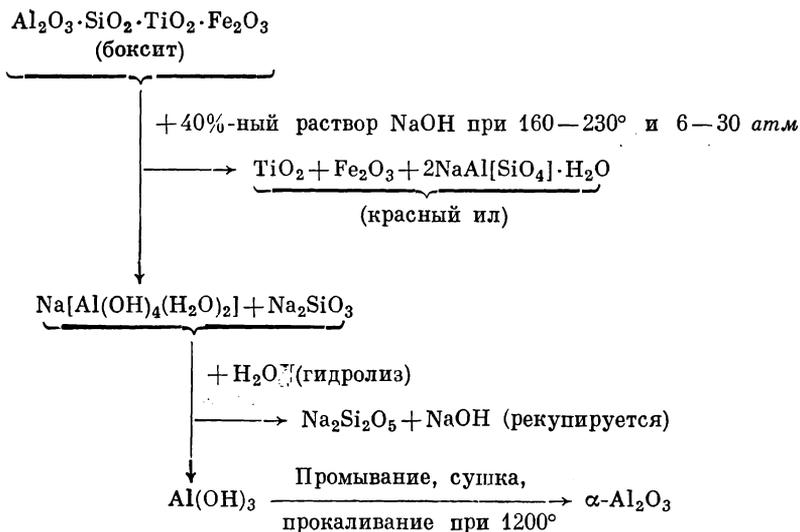
Как метасиликат Na_2SiO_3 , так и дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (образующиеся при гидролизе) растворимы:



Для получения 1 т Al_2O_3 по этому методу расходуют $3,0\text{--}3,5 \text{ т}$ боксита, $0,25 \text{ т}$ 40%-ного раствора NaOH , $12\text{--}15 \text{ т}$ пара и $300\text{--}320 \text{ квт-ч}$ электроэнергии.

Кремнистые бокситы нельзя очистить таким способом, поскольку в процессе очистки Al_2O_3 и NaOH образуют трудно растворимый смешанный силикат $\text{NaAl}[\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, который переходит в ил.

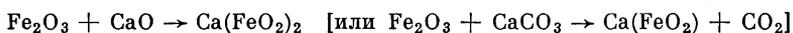
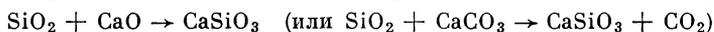
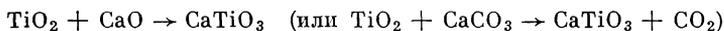
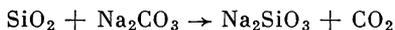
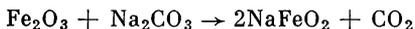
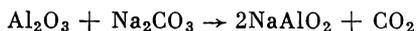
Схема переработки боксита по этому методу представлена ниже (состав боксита для упрощения приводится в форме окислов).



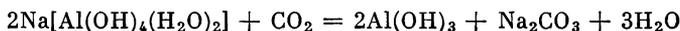
Очистка кремнийсодержащих бокситов методом сплавления

Раздробленные и размолотые бокситы тщательно смешивают с кальцинированным карбонатом натрия Na_2CO_3 и известью (или с порошком известняка) и прокаливают во вращающихся цилиндрических печах при $1100\text{--}1200^\circ$. После сплавления образуется алюми-

нат и феррит натрия (в небольшом количестве силикат натрия), титанат и силикат кальция (немного алюмината и феррита кальция):



При обработке сплава (охлажденного и размолотого) водой в раствор переходят алюминат натрия, силикат натрия. В донной фазе остается алюминат, феррит, титанат и силикат кальция и гидроокись железа (образовавшаяся в результате гидролиза феррита натрия в воде). Для удаления кремния отфильтрованный водный раствор тетрагидроксодиаквоалюмината натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ обрабатывают известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и нагревают до $150\text{--}160^\circ$ в автоклавах при $1,5\text{--}2,2$ атм. После отделения путем фильтрования осадка двойного силиката алюминия и кальция и силикатов алюминия, кальция и натрия для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ через водный раствор тетрагидроксодиаквоалюмината натрия (нагретый до $75\text{--}80^\circ$) пропускается ток CO_2 :



Карбонизация (пропускание двуокиси углерода) ведется не до полного отделения гидроокиси алюминия, так как в конце реакции осаждается и метакремниевая кислота H_2SiO_3 , образующаяся из растворимого силиката натрия Na_2SiO_3 .

Гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ после фильтрации, промывки и сушки прокаливают до $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1200\text{--}1300^\circ$).

Раствор карбоната натрия (полученный в процессе карбонизации тетрагидроксодиаквоалюмината натрия) выпаривают, а кальцинированный карбонат натрия используется для дальнейшей переработки кремнийсодержащих бокситов.

Чтобы получить этим методом 1 т окиси алюминия, требуется $3,5\text{--}3,7$ т боксита, $0,45$ т Na_2CO_3 , $1,1$ т известняка CaCO_3 и 650 квт-ч электроэнергии.

Очистка кремнийсодержащих бокситов по методу Кузнецова — Жуковского

При сильном нагревании в электрической печи смеси кремнийсодержащего боксита, известняка, железной руды и кокса получается кремниевый чугун и шлак из алюмината кальция. Обрабатывая

последний раствором карбоната и гидроокиси натрия, получают трудно растворимый карбонат кальция и растворимый тетрагидроксодиаквоалюминат натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, который в дальнейшем перерабатывается, как в ранее описанных методах.

Очистка кремнийсодержащих бокситов с незначительными примесями железа, алунитов, лейцитов и глины

Обработывая гидроокисью аммония водный раствор, полученный разрушением минералов серной кислотой, выделяют аммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При разрушении соляной или азотной кислотой образуется хлорид или нитрат алюминия. Различными методами квасцы, хлорид и нитрат алюминия переводятся в гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, которая затем прокаливается при $1200\text{--}1300^\circ$ до $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

Металлический алюминий получают электролизом Al_2O_3 в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавкой фторида кальция CaF_2 .

Электролиз водных растворов солей алюминия невозможен, так как ион Al^{3+} более активен, чем ион H_3O^+ , и на катоде из водных растворов выделяется водород, который образуется вследствие восстановления H_3O^+ . Для получения металлического алюминия восстановление Al_2O_3 углем не применяется, так как в этом случае образуется карбид алюминия Al_4C_3 .

Электролиз раствора Al_2O_3 в расплавленном $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавкой CaF_2

В промышленности металлический алюминий получают электролизом раствора чистого Al_2O_3 (или очищенного боксита, в котором примеси не должны превышать 0,2% SiO_2 , 0,04% Fe_2O_3 и 0,06% Na_2O) в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавкой (максимально 20%) фторида кальция CaF_2 при температуре $950\text{--}980^\circ$.

Криолит нужен как растворитель окиси алюминия. В то же время вместе с фторидом кальция он позволяет поддерживать в электролитической ванне температуру плавления ниже 1000° . Кроме того, добавки снижают плотность электролита — металлический алюминий собирается на дне ванны. Al_2O_3 (плавится при 2050°) образует с криолитом и фторидом кальция эвтектические сплавы, которые в зависимости от состава плавятся при 868° или около 960° . Для электролиза берут смесь $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_3[\text{AlF}_6] - \text{CaF}_2$, которая плавится около 950° . Электролизер представляет собой стальную ванну в форме параллелепипеда. У ванны имеется внешняя теплоизоляция и внутренняя футеровка из огнеупорного кирпича. Внешние размеры

электролизера: длина 4,5—5,5 м, высота 3 м; внутренние размеры: длина 3,7—4,4 м, ширина 2,2—2,4 м, глубина 3,8—4,5 м (рис. 28). Современные электролизеры имеют большую емкость и токовую нагрузку до 60 000—100 000 а при напряжении 4—5 в. Изнутри электролизер выложен графитовыми блоками, так как расплавленные фториды при высокой температуре растворяют обычную огнеупорную футеровку. Угольные блоки у основания электролизера вместе с расплавленным алюминием служат катодом, а анод состоит из 12—14 кубических угольных брусков (которые по мере окисления с образованием СО и СО₂ опускаются). Сначала в электролизер

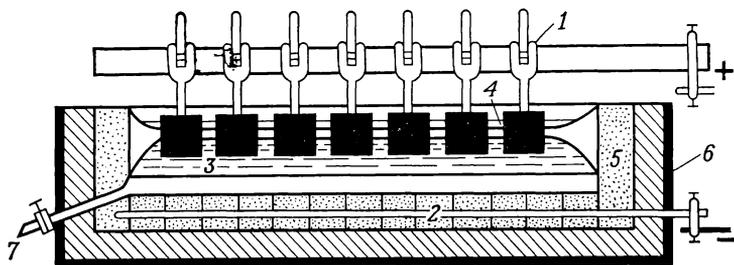


Рис. 28. Схема электролитического получения алюминия из Al_2O_3 в расплавленном криолите.

1 — анод из угольных стержней; 2 — катод из угольных блоков и расплавленного металлического алюминия; 3 — Al_2O_3 , расплавленный в криолите; 4 — корка; 5 — термическая изоляция из огнеупорного кирпича; 6 — металлический каркас; 7 — канал для стока расплавленного алюминия.

вводится криолит и фторид кальция. После их расплавления (теплом, которое выделяется при пропускании электрического тока) добавляют чистый Al_2O_3 (или очищенный боксит).

Относительно электролитических процессов в расплаве криолит — алюминий (который содержит ионы Al^{3+} , Na^+ , $[AlF_6]^{3-}$, F^- , O_2^{2-}) существует целый ряд гипотез, причем каждая из них предполагает, что первоначально разлагается или окись алюминия, или фторид алюминия, или фторид натрия, или окись натрия.

Так как из компонентов расплава криолит — глинозем окись алюминия обладает самым низким потенциалом разложения, считают, что глинозем (диссоциированный на ионы Al^{3+} и O^{2-}) при электролизе разлагается первым



На катоде: $2Al^{3+} + 6e \rightarrow 2Al$

На аноде: $3O^{2-} - 6e \rightarrow 3/2O_2$

Предполагая, что окись алюминия и криолит диссоциируют согласно уравнениям



получаем, что на катоде выделяется наименее электроположительный алюминий, а на аноде разряжается более электроотрицательный AlO_3^{2-} :



Если допустить, что при электролизе расплава криолит — окись алюминия первоначально разлагается фторид алюминия, электролитические процессы протекают по схеме:



На катоде: $\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$. На аноде: $3\text{F}^- - 3e \rightarrow \frac{3}{2}\text{F}_2$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{F}^-$ (на аноде) $= \frac{3}{2}\text{O}_2 + 2\text{AlF}_3$ (выделяется кислород и накапливается AlF_3).

Если допустить, что первоначально разлагается фторид натрия, то схема выглядит следующим образом:

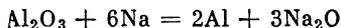
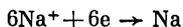


На катоде: $6\text{Na}^+ + 2\text{AlF}_3 + 6e \rightarrow 2\text{Al} + 6\text{NaF}$ (осаждается алюминий и накапливается NaF).

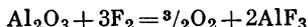
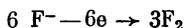
На аноде: $6\text{F}^- + \text{Al}_2\text{O}_3 - 6e \rightarrow \frac{3}{2}\text{O}_2 + 2\text{AlF}_3$ (выделяется кислород и накапливается AlF_3).

Было сделано предположение, что на катоде осаждается алюминий и накапливается Na_2O , а на аноде выделяется кислород и накапливается AlF_3 :

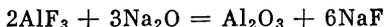
На катоде:



На аноде:



При перемешивании расплава реагирует электролит:



Предполагая, что вначале электролитически разлагается Na_2O , образовавшаяся в расплаве криолит — окись алюминия (по приведенной выше обратимой реакции), электролитические процессы будут следующими:

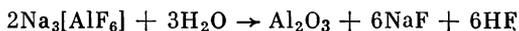


На катоде: $6\text{Na}^+ + 2\text{AlF}_3 + 6e \rightarrow 2\text{Al} + 6\text{NaF}$ (осаждается алюминий и накапливается NaF).

На аноде: $3\text{O}^{2-} - 6e \rightarrow \frac{3}{2}\text{O}_2$.

Анодные угольные блоки взаимодействуют с выделяющимся на анодах кислородом, образуя CO и CO_2 . При этом процессе быстро расходуется материал электродов (их все время приходится заменять). Образующийся в небольшом количестве на анодах элементарный фтор реагирует с углеродом анодов и образует летучий CF_4 , разлагает Al_2O_3 с образованием AlF_3 и кислорода. Когда электролит обедняется окисью алюминия (концентрация Al_2O_3 падает до 1—2%) в слое, непосредственно примыкающем к аноду (он обогащен AlF_3), начинается анодный эффект: возникают яркие искры электрических дуг. Эффект пропадает при добавлении окиси алюминия.

Во время электролиза металлический алюминий периодически удаляется со дна электролизера в сосуд емкостью около 5 т, меняются или наращиваются аноды, загружается электролизер и корректируется электролит, чтобы соотношение концентраций NaF и AlF_3 оставалось равным 3 : 1. Алюминий из электролизера удаляют не полностью, оставляя тонкий слой, который защищает дно от коррозии и образует гладкую катодную поверхность. Расплавленный металлический алюминий частично реагирует с диспергированным в электролите углем, образуя карбид алюминия Al_4C_3 . Присутствие влаги в исходном сырье нежелательно, так как вода гидролизует смесь. Криолит при этом разлагается:



Вследствие этого изменяются и электродные процессы: на катоде выделяется водород, а на аноде — фтор.

Для получения 1 т алюминия электролитическим методом расходуют 1,90—2 т окиси алюминия, 40—60 кг криолита, 20—40 кг других фторидов (например, AlF_3), 20—40 кг анодного угля и 17 000—22 000 квт-ч электроэнергии.

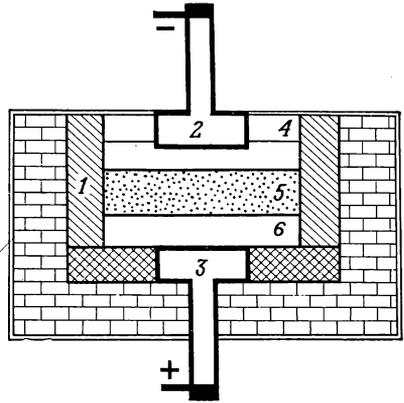
ОЧИСТКА

Металл, извлеченный из электролизеров, содержит 98,5—99,8 % алюминия, механические примеси (электролит, окись алюминия, уголь, иногда карбид алюминия) и сплавы с элементами, которые встречаются в алюминиевых рудах (Fe , Si , Ti , Cu). Механические примеси и адсорбированные газы можно удалить переплавкой сырого алюминия, а железо, кремний, титан и медь удаляют электролитическим рафинированием.

Алюминий-сырец плавится при 800—820° (при этом его покрывают сверху тонким слоем криолита, чтобы избежать окисления) в качающихся печах с электрическим обогревом (емкость 5—7 т). В процессе плавления из металла удаляются адсорбированные газы, а механические примеси поднимаются на поверхность. После отделения примесей расплавленный алюминий отливают в блоки весом 4—16 кг. Электролитическое рафинирование сырого алюминия про-

водится в расплавах, а не в водном растворе. Схема электролизера, применяемого для рафинирования алюминия, приведена на рис. 29. Анодом служит сплав сырого алюминия с медью (этот сплав имеет большую плотность, чем сплав чистого алюминия), а катодом служит чистый электролитический алюминий. В качестве электролита применяется смесь: 23% AlF_3 , 17% NaF и 60% $BaCl_2$ (плотность меньше плотности сплава $Al - Cu$ и больше плотности чистого алюминия). Электролизер футерован магнезитом.

Метод электролитического рафинирования алюминия называют трехслойным: анод расположен на дне ванны, на его поверхности находится электролит, а сверху плавает катод. Анод и катод включены в электрическую цепь графитовыми стержнями. Электролитическое рафинирование проводят при температуре $700-750^\circ$. В ванну периодически вводят неочищенный алюминий, а на поверхности, под слоем порошкообразного криолита, выделяется чистый алюминий. При электролитическом рафинировании получают алюминий чистоты 99,9%.



Р и с. 29. Схема электролизера для рафинирования алюминия.

1 — магнезитовая футеровка; 2 — угольный катодный блок (проводник тока); 3 — анодный угольный блок (проводник тока); 4 — катод из чистого алюминия; 5 — электролит; 6 — анод из сплава $Al - Cu$.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алюминий представляет собой серебристо-белый металл с гранцентрированной кубической решеткой. Из него делают блоки, стержни, пластины, листы, проволоку, порошок, Металлический алюминий — легкий (при 20° плотность $2,703 \text{ г/см}^3$, почти в три раза легче железа), относительно мягкий (твердость 2,6 по шкале Мооса) металл. Он обладает небольшим механическим сопротивлением, очень пластичен, ковек и тягуч (прокатывается, штампуется, куется), парамагнитен, плавится при $660,2^\circ$, кипит при 2450° . После серебра и меди металлический алюминий — лучший проводник тепла и электричества.

С химической точки зрения алюминий менее активен, чем бор. Чистый алюминий устойчив на воздухе и в горячей и холодной воде: на его поверхности образуется тонкая защитная пленка Al_2O_3 или $Al(OH)_3$, которая препятствует дальнейшей коррозии.

Алюминиевая амальгама (ее получают, натирая алюминиевую пластинку ртутью или хлоридом ртути $2Al + 3HgCl_2 = 2AlCl_3 +$

+ 3Hg) легко разлагает воду на холоду с образованием гидроокиси алюминия и водорода.

При высокой температуре металлический алюминий разлагает водяной пар:



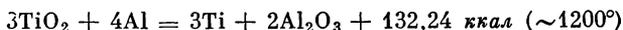
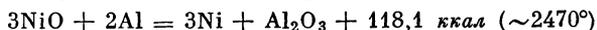
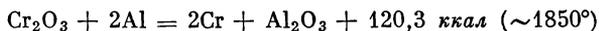
Нагревая алюминий с абсолютным спиртом, можно получить соединение состава $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, в этой реакции выделяется водород:



Алюминий, введенный в виде стружки или порошка в пламя, ярко горит, выделяя большое количество энергии — тепловой и световой:



Поэтому алюминиевый порошок часто применяют вместо порошка магния для фотовспышек. Порошок алюминия применяют также для получения некоторых трудно восстанавливаемых и тугоплавких металлов (хром, железо, марганец, никель, титан, цирконий, ванадий и т. д.) путем алюмотермии окислов (Cr_2O_3 , CrO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , MnO_2 , ZrO_2 , NiO , V_2O_5 и т. д.). Сухую смесь одного из упомянутых окислов и алюминиевого порошка (с небольшими добавками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или CrO_3) вносят в тигель из термостойкого материала. Предварительно в тигель насыпают тонкий слой порошкообразного CaF_2 . Сверху укладывают зажигательную смесь, которая состоит из порошка алюминия и перекиси бария BaO_2 . На зажигательную смесь наносят еще один слой фторида кальция CaF_2 . Смесь поджигают с помощью магниевой ленты. Алюминиевый порошок загорается ярким пламенем, так как перекись бария при термической диссоциации выделяет кислород. Высокая температура, которая развивается при горении алюминия, вызывает плавление содержимого тигля. Компоненты вступают в реакцию. Полученный в результате алюмотермического восстановления металл обладает большим, чем шлак, удельным весом. Поэтому он собирается на дне тигля в виде слитка. Фторид кальция понижает температуру плавления смеси, способствует образованию шариков металла. Бихромат калия (или трехокись хрома CrO_3) добавляют, чтобы повысить температуру реакции — при разложении бихромата или трехокиси хрома выделяется кислород. Алюмотермическое получение хрома, марганца, железа, никеля и титана протекает по реакциям:

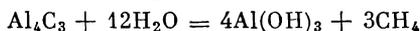
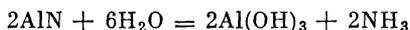
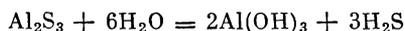


Смесь из 25% Fe_3O_4 и 75% алюминиевого порошка называется термитом. Эту смесь применяют для автогенной сварки различных металлических деталей.

Алюмотермическим восстановлением смеси окислов получают различные сплавы: ферромolibден, ферросилиций, ферровольфрам, ферротитан и т. д. На алюмотермическом восстановлении различных металлов основано получение и сварка некоторых металлов и сплавов, калоризация и раскисление стали или чугуна. При высокотемпературной калоризации алюминий диффундирует в стальные детали или чугун, образуя очень тонкий, но прочный и устойчивый к окислению вплоть до температуры 1000° слой сплава Fe—Al.

Кроме металлических окислов алюминий восстанавливает при высоких температурах воду и неметаллические окислы SO_2 , NO_2 , NO , CO и CO_2 . При этом образуется техническая окись алюминия. В связи с этим пожары, вызванные загоранием алюминия, нельзя тушить водой, двуокисью серы или двуокисью углерода.

Нагретый докрасна металлический алюминий (в виде листочков, проволоки или порошка) горит в галогенах с выделением большого количества тепла и света и образованием соответствующих галогенидов. При высокой температуре (700 — 2000°) алюминий взаимодействует с серой, азотом и углеродом, образуя сульфид Al_2S_3 , нитрид AlN и карбид Al_4C_3 соответственно. Эти соединения гидролитически разлагаются водой:



Нормальный потенциал алюминия —1,67 в. Алюминий не растворяется в воде и концентрированных кислотах из-за образования поверхностной защитной пленки. Он растворим в разбавленных кислотах и растворах щелочей. При реакции алюминия с разбавленными кислотами образуются соответствующие соли и водород:



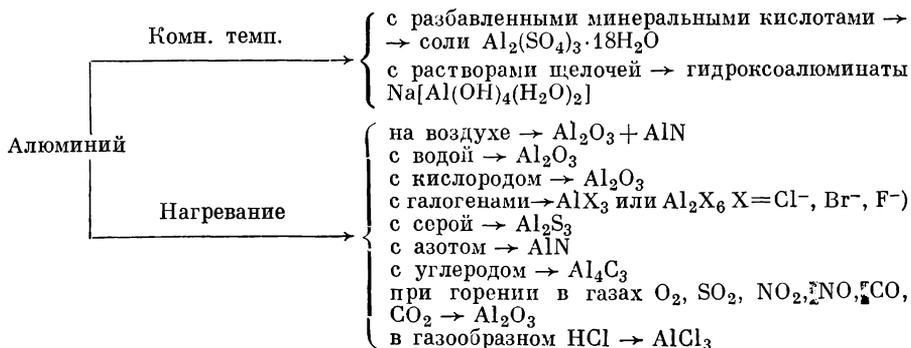
На холоду конц. HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют алюминий, поэтому для хранения азотной кислоты применяют алюминиевые сосуды.

С растворами щелочей алюминий образует гидроксо соединения:

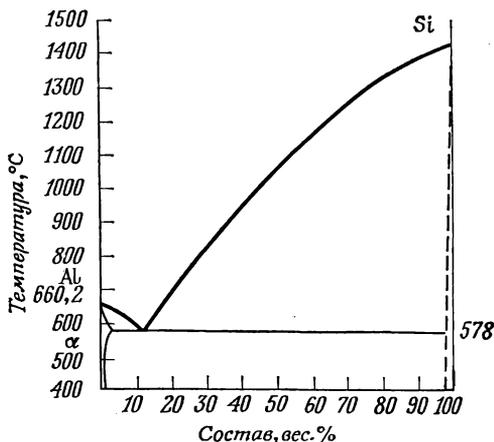


Разбавленные органические кислоты (уксусная или лимонная) на холоду с алюминием не взаимодействуют. Концентрированная уксусная кислота и жирные кислоты на алюминий не действуют. Лимонная кислота реагирует с алюминием при 100° .

Химическая активность алюминия представлена следующей схемой:



Металлический алюминий образует сплавы с очень многими элементами: Si, Cu, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cr, Ca, Ti, Ag, W, Sb и т. д. Сплавы алюминия широко применяют благодаря его низкому



Р и с. 30. Диаграмма термического состояния системы Al — Si.

удельному весу, высокой устойчивости на воздухе, в воде и кислотах, прочности, электропроводности и теплопроводности. Эти свойства обусловлены тем, что алюминий образует сплавы типа твердых растворов с эвтектическим затвердеванием и интерметаллических соединений.

В зависимости от главных легирующих элементов сплавы алюминия можно разбить на четыре группы, в каждой из них лежат следующие бинарные системы: Al — Si, Al — Cu, Al — Mg и Al — Zn. Кроме этих бинарных сплавов известны многочисленные сплавы алюминия, содержащие и другие элементы.

Сплавы алюминия с кремнием (силумины). Диаграмма термического равновесия системы Al — Si очень проста (рис. 30). Существует эвтектический сплав, соответствующий 11,7% Si, он плавится при температуре 578°. Надо полагать, что эвтектика образуется из диспергированного кремния в почти чистом алюминии, хотя на диаграмме есть и небольшая зона твердого раствора. Сплавы алюминия,

содержащие 11—14% Si, называют силуминами. Для них характерны значительная прочность и высокое механическое сопротивление, а также большая, чем у чистого алюминия, химическая стойкость. Силумины с добавкой 0,1% натрия обладают хорошими механическими свойствами и применяются в производстве авиационных и судовых двигателей, а также для изготовления различной арматуры и насосов.

Сплавы алюминия с медью (купроалюмины). Сплавы Al — Cu с преобладанием алюминия относятся к легким сплавам, а сплавы, в которых основным компонентом является медь, называют тяжелыми. К последним относятся алюминиевые бронзы. Диаграмма легирования Al — Cu достаточно сложна. В ней есть зоны твердого раствора, эвтектики и интерметаллических соединений (например, CuAl_2). Сплавы Al — Cu с содержанием 0—5,7% меди образуют твердые растворы; сплавы, содержащие больше 5,7% меди, имеют эвтектический характер.

У купроалюминов приблизительно те же механические свойства, что и у силуминов, однако есть и различия: в удельном весе, устойчивости к коррозии. Наиболее широко применяемые в технике сплавы Cu — Al (8—12% Cu) твердые, ковкие, упругие. Во многих странах их используют для изготовления монет. Сплавы Al — Cu, содержащие 4—4,5% Cu, легко прокатывать и вытягивать (особенно после термической обработки).

Сплавы алюминия с магнием. Диаграмма состояния бинарной системы Al — Mg достаточно сложна: в ней есть зоны твердых растворов, эвтектики и интерметаллических соединений (Al_3Mg_2 , Al_3Mg_4 , Al_2Mg_3). Широко распространен сплав магналий, содержащий 3—30% Mg (для него характерны малый удельный вес и устойчивость к коррозии, большая, чем у дюралюминов). Магналий применяется для литья.

Сплавы алюминия с цинком (цинкалюмины). Диаграмма состояния системы Al — Zn указывает на существование твердых растворов и эвтектических смесей. Эти сплавы имеют ограниченное применение.

Сложные сплавы алюминия можно подразделить на сплавы с медью и кремнием без магния, сплавы с магнием и кремнием без меди и сплав с медью, магнием и кремнием.

Дюралюминий представляет собой сплав, содержащий 3,5—4% Cu, 0,5—1% Mg, 0,5—1% Si, 0,5—1% Mn, остальное алюминий. Он обладает высокими механическими свойствами. Супердюралюминий содержит до 1,25% Si; он еще более прочен и менее ковок, чем дюралюминий.

Для повышения устойчивости алюминиевых сплавов в атмосферных условиях их поверхность покрывают защитным слоем окислов. Для этого используют анодное окисление или обработку сплава в расплаве смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 , KNO_3 .

ПРИМЕНЕНИЕ

Алюминий — один из наиболее важных материалов в современной технике. Его используют в чистом виде, сплавах и соединениях.

Металлический алюминий и его сплавы с магнием применяют как конструкционный материал для низкотемпературных ядерных реакторов.

Благодаря высокой механической прочности и устойчивости по отношению к агрессивным средам металлический алюминий во многих случаях применяется как конструкционный материал, а также в качестве покрытия и легирующей добавки в сплавах.

Восстановительные свойства алюминия обусловили его применение в производстве некоторых металлов и сплавов методом алюмотермии, для пайки металлических деталей, для раскисления стали и чугуна.

Алюминий, будучи хорошим проводником электричества, применяется для изготовления электрического кабеля, воздушных проводов и в различных электротехнических приборах (выпрямителях, конденсаторах, асинхронных двигателях).

Широкое применение находит алюминий в химической (производство искусственного волокна, спирта) и пищевой промышленности. Алюминиевая фольга (толщиной 0,005 мм) применяется в пищевой и фармацевтической промышленности для упаковки продуктов и препаратов. Алюминиевый порошок служит литографским пигментом и входит в состав взрывчатых смесей типа амонала.

Алюминий можно использовать вместо серебра для изготовления зеркал, используемых главным образом в оптических телескопах. На стекло алюминий наносят испарением в вакууме.

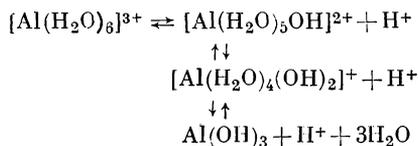
Алюминиевые сплавы широко применяются в автомобилестроении, судостроении, авиационной технике, строительстве тракторов, железнодорожных вагонов и цистерн.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

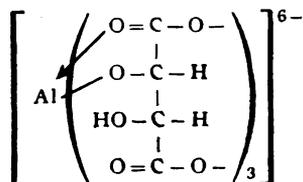
В соединениях алюминий электроположителен и может быть трех-, двух- и одновалентным.

Ион Al^{3+} бесцветен, имеет электронную структуру инертного газа (8 электронов на последнем электронном уровне), слабо поляризует другие вещества и сам поляризуется незначительно.

В гексагидратах и водных растворах солей ион алюминия гексакоординирован $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. При гидролизе солей гидратированный ион алюминия ведет себя как слабая кислота:



Водные растворы солей алюминия обнаруживают вследствие гидролиза кислотную реакцию. Так как ион алюминия сильно гидролизуется, большинство реагентов осаждает алюминий из растворов в виде гидроксидов алюминия. Присутствие органических оксикислот — винной, лимонной, малеиновой — препятствует осаждению иона Al^{3+} , так как в их присутствии алюминий образует хелатное соединение. Предполагаемый состав подобного соединения с винной кислотой:



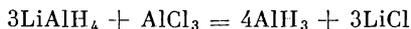
Катион алюминия обладает слабой тенденцией к образованию трудно растворимых и комплексных соединений (последние сравнительно мало устойчивы).

Из мало растворимых соединений алюминия известны: гидроксид, фосфат, оксинат, бензоат и т. д.

Неорганические соединения

Полимер гидрида алюминия, $(AlH_3)_n$. Под действием электрического разряда на триметилалюминий в большом избытке водорода образуется смесь $Al_2(CH_3)_3H_3$ и $(AlH_3)_n$. На воздухе она воспламеняется со взрывом и реагирует с водой. Обработывая $Al_2(CH_3)_3H_3$ и $(AlH_3)_2$ триметиламином $N(CH_3)_3$, получают $(AlH_3)_n \cdot N(CH_3)_3$. При перегонке последнего (температура $100-135^\circ$) получается белое аморфное вещество $(AlH_3)_n$, нелетучее, устойчивое в вакууме (до 100°).

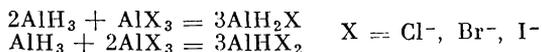
Обработкой литийалюминийгидрида $LiAlH_4$ стехиометрическим количеством $AlCl_3$, растворенным в эфире, получают гидрид алюминия и хлорид лития:



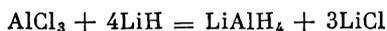
Полимер $(AlH_3)_n$ невозможно выделить в свободном состоянии из эфирного раствора гидрида алюминия, так как при этом осаждается твердое вещество состава $(AlH_3)_n \cdot [(C_2H_5)_2O]_m$.

При низкой температуре $(AlH_3)_n$ образует аддукты с NH_3 , Me^1NH_2 , Me_2^2NH , Me_3^3N и $(C_2H_5)_3P$.

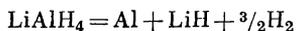
Обработывая в эфире гидрид алюминия галогенидом алюминия, получают галоидные производные гидрида алюминия:



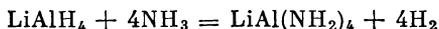
Литийалюминийгидрид (алюмогидрид лития), LiAlH₄, получают действием хлорида алюминия на гидрид лития в эфирной суспензии:



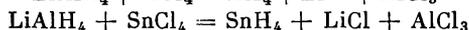
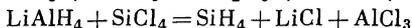
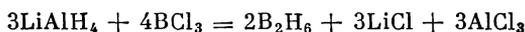
LiAlH₄ представляет собой бесцветное твердое вещество, растворимое в эфире. Оно разлагается водой, а также при нагревании до 150°.



При обработке алюмогидрида лития жидким аммиаком или первичными либо вторичными аминами выделяется водород:



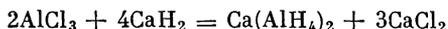
Галогениды типа BCl₃, SiCl₄, SnCl₄, а также Zn(CH₃)₂ реагируют с LiAlH₄ следующим образом:



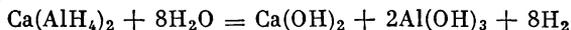
Эфирные растворы LiAlH₄ являются восстановителями по отношению к альдегидам, кетонам, эфирам, карбоновым кислотам, спиртам, нитросоединениям, амидам, оксимами, нитрилам и т. д.

Литийалюминийгидрид применяется в качестве катализатора и восстановителя в фармацевтической промышленности.

Кальцийалюминийгидрид, Ca(AlH₄)₂, образуется при смешивании CaH₂ и AlCl₃ в тетрагидрофуране:



Ca(AlH₄)₂ растворяется в эфире, диоксане и бензоле; взаимодействует с водой:

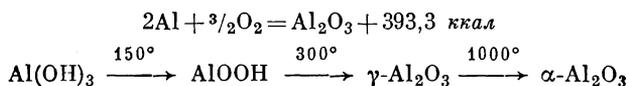


Известны и другие алюмогидриды, например NaAlH₄, Ti(AlH₄)₄ и т. д.

Окись алюминия (глинозем), Al₂O₃, встречается в природе в виде корунда и различных его разновидностей: лейкосапфира, сапфира, рубина, восточного топаза, аметиста, изумруда.

В настоящее время рубины получают искусственным путем. Их применяют в квантовой электронике, в часовой промышленности, в качестве материала для подшипников машин, работающих с большой скоростью.

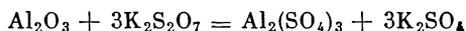
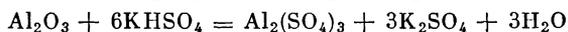
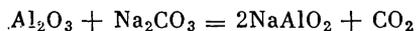
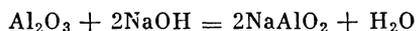
В лаборатории окись алюминия Al₂O₃ можно получить, сжигая металлический алюминий в кислороде или прокаливая гидроокись алюминия:



Хотя теплота образования окиси алюминия достаточно велика (+393,3 ккал/моль), окисление алюминия протекает трудно даже в чистом кислороде при высокой температуре — на поверхности металла образуется плотная пленка. Она газонепроницаема и препятствует проникновению кислорода вглубь металла. Тонкие окисные пленки на поверхности алюминия могут образовываться даже на холоду.

Al_2O_3 — плохо растворимый в воде, тугоплавкий белый порошок (плавится при 2050° и кипит при 2250°). Имеет три кристаллические модификации. α -Модификация Al_2O_3 образуется при нагревании γ -модификации приблизительно до 1000° . Это негигроскопичные и плохо растворимые в кислотах бесцветные кубические кристаллы. Корунд представляет собой α -модификацию Al_2O_3 (α -глинозем), содержащую более 90% окисла. Это бесцветные или слегка желтоватые кристаллы с плотностью $4,10 \text{ г/см}^3$ и твердостью 9 по шкале Мооса. Плотность, удельная теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления, давление паров и другие свойства корунда сильно отличаются от свойств синтетического α - Al_2O_3 .

При температуре 1000 — 1500° поверхность корунда застекловывается. Расплавляя окись алюминия в электрической дуге, получают синтетический корунд, который трудно растворяется в воде, кислотах, щелочах и легко растворяется, будучи сплавлен с гидроокисями и карбонатами щелочных металлов (образуются алюминаты и безводные метаалюминаты), кислым сульфатом калия $KHSO_4$ или пиросульфатом калия [с образованием сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$]:



α -Модификация Al_2O_3 (γ -глинозем) встречается в сложных соединениях типа шпинелей. Это гранецентрированные кубические кристаллы с плотностью $3,5 \text{ г/см}^3$. Они гигроскопичны и растворимы в кислотах.

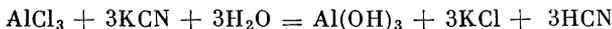
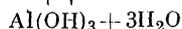
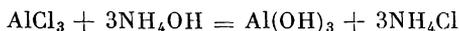
β -Модификация Al_2O_3 — бесцветные гексагональные малоустойчивые кристаллы.

При плавлении порошка Al_2O_3 (температура 2050°) образуется кристаллическая α -модификация Al_2O_3 (искусственный корунд), которая при сплавлении с различными металлическими окислами образует драгоценные синтетические камни — рубин, сапфир, изумруд. Сплавления окись алюминия с окислами типа $Me_2^I O$ или $Me^{II} O$, получают безводные алюминаты $Me^I AlO_2$ и $Me^{II} (AlO_2)_2$ (последние представляют собой шпинели $Al_2[Me^{II} O_4]$), $Me^{II} = Mg^{2+}$, Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и т. д.

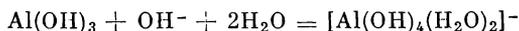
Оксид трехвалентного алюминия применяют для получения огнеупорных масс, из которых изготавливаются специальные тигли и трубки для сжигания. При синтеризации окиси алюминия получают керамические резцы, которыми заменяют резцы из стали и победита. Чистая окись алюминия вместе с другими веществами входит в состав цемента для пломбирования зубов.

Корунд (природный и искусственный) благодаря своей большой твердости используется как абразивный материал полировочных и шлифовальных дисков. При плавлении (выше 2500°) образуется электрокорунд, который также служит абразивным материалом.

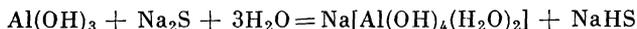
Гидроокись алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_3$, устойчива в области pH 4,1—11,9. Ее получают обработкой растворов алюминиевых солей щелочами или аммиаком, гидролизом солей алюминия и гидролитическим осаждением (кипячением) растворов солей алюминия карбонатами или цианидами щелочных металлов, сульфидом аммония, тиосульфатом натрия, нитритом натрия и т. д.



В присутствии избытка щелочи или карбонатов щелочных металлов гидроокись алюминия растворяется, образуя тетрагидроксо-диаквоалюминаты:



При нагревании, разбавлении водой или слабом подкислении из водных растворов тетрагидроксодиаквоалюминатов выделяется гидроокись алюминия. Сульфиды щелочных металлов гидроокись алюминия не осаждается, так как в этой реакции образуется растворимый тетрагидроксодиаквоалюминат:



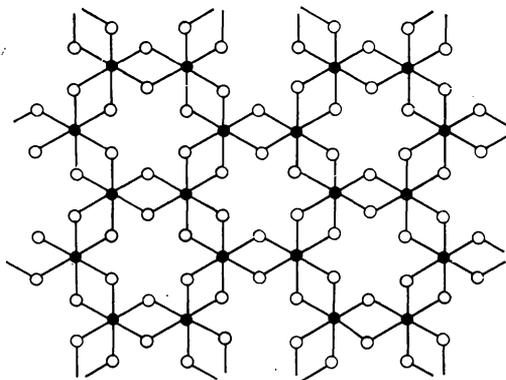
Полученная при обычной температуре из кислых растворов солей алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой белую желеобразную массу,

которая содержит большое количество воды. В геле $\text{Al}(\text{OH})_3$ молекулы связаны между собой водородными связями.

Нагревая гель $\text{Al}(\text{OH})_3$, получают метастабильные кристаллы, называемые байеритом, или моноклинные кристаллы, называемые гидраргиллитом или гиббситом. Их плотность $2,42 \text{ г/см}^3$, они растворяются только в нагретых кислотах. Кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно также выделить из гидроксоалюмината натрия путем быстрого осаждения с помощью CO_2 и кипячения.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде гидраргиллита (гиббсита) кристаллизуется в виде слоистой решетки, которая состоит из двух плоскостей, образованных ионами OH^- , и ионами Al^{3+} между ними. На рис. 31 показана слоистая структура гидраргиллита, образованная

из OH^- -групп (белые кружочки) и из ионов Al^{3+} (черные кружочки). Каждый ион алюминия окружен октаэдрически шестью атомами кислорода. В структуре гидраргиллита ионы Al^{3+} занимают только две трети пустот октаэдров. В решетке $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуются направленные водородные связи типа $\text{O} - \text{H} \dots \text{O} - \text{H}$, каждый атом кислорода одного слоя находится над атомом



Р и с. 31. Слоистая структура гидраргиллита.

другого, соседнего. На основании определения межатомных расстояний было установлено, что центры атомов кислорода нижней плоскости первого слоя располагаются над центрами атомов кислорода верхней плоскости нижележащего слоя и что существуют водородные связи в вертикальном и горизонтальном направлениях.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде байерита получают следующими способами: действием воды на амальгаму алюминия при температуре ниже 40° ; быстрым осаждением из раствора гидроксоалюмината кислотой; нагреванием гидраргиллита в течение 15 дней в закрытой трубке при 150° ; нагреванием геля $\text{Al}(\text{OH})_3$ с раствором NH_4OH до 200° — в этом случае образуется нестабильное соединение — бёмит, кото-

рый представляет собой метагидроокись алюминия $\text{Al} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{H}$.

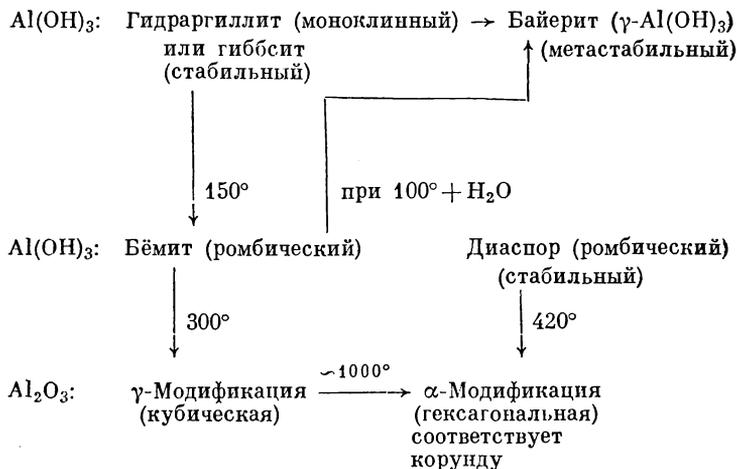
Бёмит — ромбические кристаллы, плохо растворимые в конц. HCl .

Когда осаждение кислых или щелочных растворов (как в случае гидроксоалюминатов) проводится при более длительном нагрева-

нии под слоем жидкости, образуется кристаллическая гидроокись алюминия, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая содержит меньше воды.

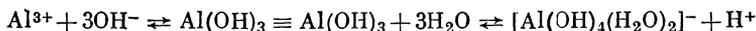
Известно также, что, прокаливая гидроокись алюминия, можно получить (в зависимости от температуры прокаливания) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На схеме показаны взаимные переходы этих двух модификаций:

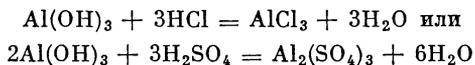


Гидраргиллит (или гиббсит), бёмит, диаспор — кристаллические модификации — основа различных бокситов.

Гидроокись алюминия амфотерна, легко диссоциирует:



В присутствии избытка ионов H^+ (в кислой среде) равновесие диссоциации смещается влево, а в присутствии избытка ионов OH^- (в щелочной среде) — вправо. В кислой среде среди соединений алюминия преобладает ион Al^{3+} или гидратированный ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



и в щелочной среде ионы $[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al(OH)}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$.

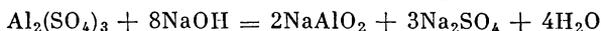


Гидрогель Al(OH)_3 поглощает воду, ферменты, витамины, красители, различные соли. Благодаря своим адсорбционным свойствам гидрогель Al(OH)_3 находит применение в красильном деле, хроматографическом анализе и биохимии. С некоторыми органическими соединениями (ализарин, ализарин S, хинализарин и т. д.) Al(OH)_3 обра-

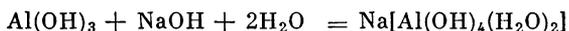
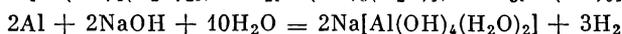
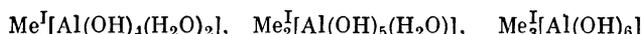
зует окрашенные трудно растворимые в воде соединения, применяемые в качестве лаков.

Адсорбционная способность гидроокиси алюминия зависит от метода получения гидрогеля.

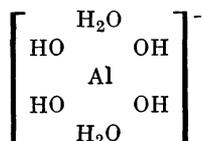
Алюминаты. Сплавляя окись трехвалентного алюминия или алюминиевую соль со щелочами или карбонатами щелочных или щелочноземельных металлов, получают безводные алюминаты (металлоалюминаты):



При растворении металлического алюминия в гидроокисях щелочных металлов могут образоваться гидроксоалюминаты:



Обычно образуются тетрагидроксодиаквоалюминаты, для комплексного иона которых характерно октаэдрическое строение; алюминий здесь является шестикоординированным:



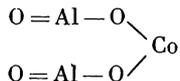
$\text{Al}(\text{OH})_3$ с гидроокисью кальция, стронция и бария образует гидроксоалюминаты $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Sr}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Ba}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{Ba}[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$. Рентгеновскими исследованиями кристаллов гидроксосоединений была изучена октаэдрическая структура анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Шпинели. Это соединения типа $\text{Al}_2[\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4]$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ и т. д. Они относятся к кубической системе, трудно растворимы, известны как драгоценные камни.

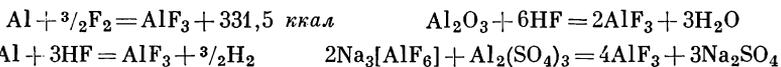
Так называемая тенардова синь представляет собой шпинель $\text{Al}_2[\text{CoO}_4]$, которая образуется при сильном нагревании гидроокиси алюминия с сульфатом двухвалентного кобальта или в процессе прокалывания на угле солей алюминия с карбонатом натрия и нитратом двухвалентного кобальта, взятого в очень малом количестве:



Шпинель $Al_2[CoO_4]$ — метаалюминат кобальта. Структурная формула этого соединения:

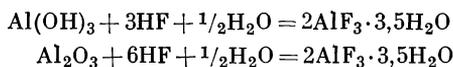


Безводный фторид алюминия, AlF_3 , получают следующими методами: действием газообразного фтора или безводной фтористоводородной кислоты на металлический алюминий; действием фтористоводородной безводной кислоты на окись алюминия при нагревании; дегидратацией кристаллогидрата $AlF_3 \cdot 3,5H_2O$ до 350° ; сплавлением криолита с безводным сульфатом алюминия:



AlF_3 — ионное соединение с бесцветными, прозрачными, триклинными кристаллами с плотностью $3,07 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 1040° , температурой возгонки 1291° . AlF_3 плохо растворяется в воде, кислотах и щелочах, образует кристаллогидраты $AlF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0,5; 3; 3,5; 9$).

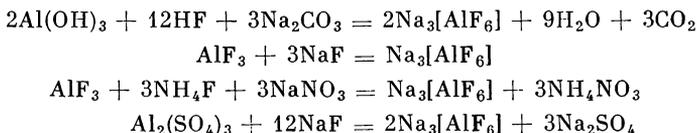
Кристаллогидрат $AlF_3 \cdot 3,5H_2O$ выделяют, выпаривая растворы, образующиеся при действии фтористоводородной кислоты на гидроксид алюминия (или 40%-ного водного раствора фтористоводородной кислоты на окись алюминия):



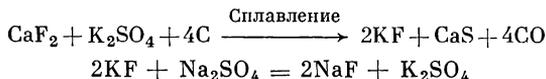
Фторид алюминия с фторидами щелочных металлов образует трудно растворимые в воде фтороалюминаты: $Me^I[AlF_4]$, $Me^I_3[AlF_6]$, $Me^I Me^{II}[AlF_6] \cdot II_2O$, $Me^{II}[AlF_4]_2$; $Me^I = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$; $Me^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$ и т. д.

Гексафтороалюминат натрия (криолит), $Na_3[AlF_6]$, встречается в природе и может быть приготовлен искусственно. Его используют для электролитического получения металлического алюминия и элементарного фтора, в производстве фтористоводородной кислоты, стекла и эмалей.

Промышленное производство криолита основано на обработке водного раствора чистой фтористоводородной кислоты гидроксидом алюминия и карбонатом натрия. Его получают также по реакции фторида (или сульфата) алюминия с фторидом натрия или фторидом аммония и нитратом натрия:

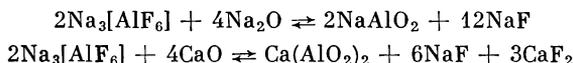


Фтористый водород (при растворении в воде он образует фтористоводородную кислоту) получается при нагревании до 200° во вращающихся печах флюорита CaF_2 с концентрированной H_2SO_4 . Фторид натрия образуется по реакциям:



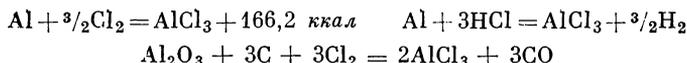
Криолит представляет собой кубические бесцветные кристаллы с плотностью $2,9 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1100° . Они плохо растворяются в воде.

При нагревании окислы щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с криолитом:



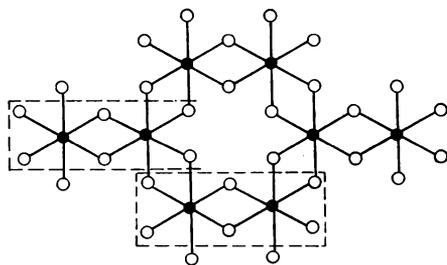
Известны кристаллогидраты гексафтороалюминиевой кислоты $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Безводный хлорид алюминия, AlCl_3 , получают, хлорируя порошок металлического алюминия при $500\text{—}550^\circ$, хлорируя Al_2O_3 в присутствии угля при 1000° , а также пропуская сухой HCl над нагретым порошком алюминия:



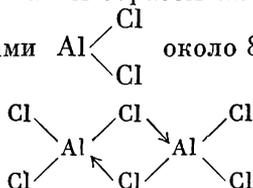
Твердый хлорид алюминия — расплывающиеся на воздухе бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $2,44 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 190° . Под давлением $2,5 \text{ атм}$ (при $182,7^\circ$ при нормальном давлении AlCl_3 возгоняется) с безводным аммиаком хлорид алюминия образует аддукты типа $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 2, 5, 6, 7$ или 14). В слоистой кристаллической решетке (рис. 32) каждый атом алюминия (черные кружочки) гексакоординирован, а каждый атом хлора (белые кружочки) двухкоординирован.

В расплавленном состоянии (под давлением), в парах или бензольном растворе хлорид алюминия состоит из димерных молекул Al_2Cl_6 , которые диссоциируют на AlCl_3 только при температуре выше 700° . Электронографическим методом (при 400°) было показано, что связь в димерной молекуле хлорида алюминия осуществляется двумя электронами двух атомов хлора и двумя электронами

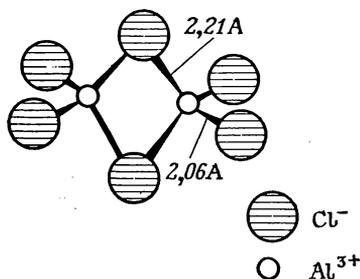


Р и с. 32. Структура Al_2Cl_6 в твердом состоянии.

двух атомов алюминия. Таким образом связи образуют ромб со сторонами 2,21 А и углами $\text{Al} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ около 80° .

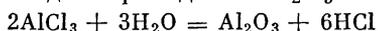


Четыре иона хлора, не участвующие в образовании молекул AlCl_3 , расположены в плоскости, перпендикулярной к плоскости ромба, на расстоянии 2,06 А от ионов алюминия (рис. 33).

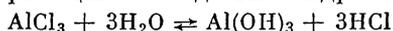


Р и с. 33. Пространственная структура Al_2Cl_6 .

Безводный хлорид алюминия дымит на воздухе, так как при поглощении паров воды переходит в Al_2O_3 :

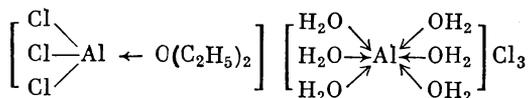


Когда AlCl_3 попадает в воду, слышно характерное шипение: реакция протекает с выделением большого количества тепла. Водный раствор AlCl_3 имеет кислую реакцию вследствие гидролиза:

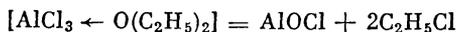


Поэтому хлорид алюминия хранят в герметичных сосудах.

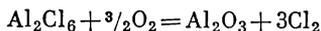
AlCl_3 растворяется в веществах, молекулы которых имеют неподеленную пару электронов и могут дополнить октет электронов алюминия. Растворяя AlCl_3 в эфире или воде, получают комплексы:



При нагревании нейтрального $[\text{AlCl}_3 \leftarrow \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ образуется AlOCl и хлористый этил:



Спиртовые или бензольные растворы хлорида алюминия поглощают этилен, бутилен, ацетилен и т. д. Под действием сухого кислорода AlCl_3 при температуре 420° разлагается, выделяя хлор:



Известны кристаллогидраты хлорида алюминия с шестью и девятью молекулами воды.

Гексааквохлорид $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ выделяют, слегка нагревая (или насыщая газообразным HCl) раствор $\text{Al}(\text{OH})_3$ в HCl (порошок металлического алюминия в 20—25% -ной HCl).

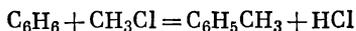
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ представляет собой бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $2,40 \text{ г/см}^3$. Будучи прокалено в присутствии хлора или газообразного HCl , это соединение переходит в безводный хлористый алюминий.

Известен кристаллогидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который выше 2° растворяется в кристаллизационной воде.

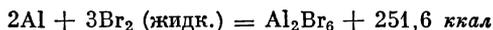
AlCl_3 с хлоридами щелочных или щелочноземельных металлов образует хлороалюминаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AlCl}_6]$ и $\text{Me}^{\text{II}}[\text{AlCl}_4]_2$.

NaAlCl_4 получают, нагревая AlCl_3 с NaCl при $200\text{—}240^\circ$ в вакууме. Это бесцветные тетраэдрические кристаллы с т. пл. 156° .

Безводный хлорид алюминия используют в качестве катализатора (реакция Фриделя — Крафтса), для получения толуола из бензола с хлористым метилом:

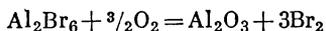


Безводный бромид алюминия, Al_2Br_6 , получают, пропуская пары брома над нагретой до $350\text{—}400^\circ$ алюминиевой стружкой, сжиганием металлического алюминия (листочков, тонкой проволоки или порошка) в парах брома, а также взаимодействием жидкого брома с сильно нагретым порошком алюминия:



Al_2Br_6 — расплывающиеся, блестящие бесцветные ромбические пластинки с плотностью $3,01 \text{ г/см}^3$, т. пл. $97,5^\circ$, т. кип. 264° . Они растворяются в H_2O , CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Бромид алюминия во всех агрегатных состояниях состоит из молекул Al_2Br_6 , которые не проводят электрический ток. При сильном нагревании Al_2Br_6 на воздухе или в кислороде образуется Al_2O_3 и выделяется бром:



Известны кристаллогидраты с 6 и 15 молекулами воды. Гексаакво-бромид $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ выделяется в виде бесцветных игл с плотностью $2,54 \text{ г/см}^3$, т. пл. 93° . Они расплываются на воздухе и около 100° переходят в Al_2Br_6 .

Бромид алюминия образует с бромидными щелочных металлов бромалюминаты общих формул $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AlBr}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Al}_2\text{Br}_7]$, $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ или $\text{Me}^{\text{II}}[\text{AlBr}_4]_2$ $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и т. д.

Al_2Br_6 применяется как бромлирующий агент и как катализатор полимеризации циклопентадиена. Хранят бромид алюминия в герметичных сосудах, поскольку он разлагается водой.

Безводный иодид алюминия, Al_2I_6 , получают, нагревая смесь алюминия и иода либо действуя иодистоводородной кислотой на металлический алюминий:

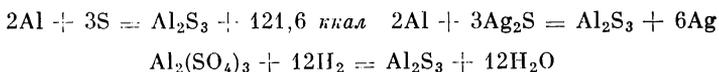


Al_2I_6 образуется в виде белых пластинок, которые быстро расплавляются на воздухе. Их плотность $3,98 \text{ г/см}^3$, т. пл. 191° , т. кип. 360° . Al_2I_6 растворяется в воде, спирте, эфире, сероуглероде, пиридине. Во всех агрегатных состояниях иодид алюминия состоит из молекул Al_2I_6 , которые плохо проводят электрический ток.

Известен гексагидрат иодида алюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_3$. Иодид алюминия с иодидами щелочных металлов образует тетраиодалюмины общей формулы $\text{Me}^I[\text{AlI}_4]$.

Al_2I_6 применяется в органической химии как катализатор.

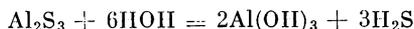
Сульфид алюминия, Al_2S_3 , получают из элементов при высокой температуре (сжигание проволоки, ленты или листочков металлического алюминия в парах серы, сжигание стехиометрической смеси порошка алюминия и серы, введение серы в расплавленный алюминий). Другие способы получения: реакция сероводорода с металлическим алюминием, нагретым до $830\text{--}1350^\circ$, нагревание порошка металлического алюминия с Ag_2S , ZnS , PbS или Sb_2S_3 , восстановление безводного сульфата алюминия водородом при нагревании:



Алюминий с серой нагревают в атмосфере сухого водорода или CO_2 . На поверхности металлического алюминия в атмосфере паров серы образуется защитная пленка Al_2S_3 . Эта пленка не защищает от коррозии сплавы алюминий — железо, где содержание железа больше 10%.

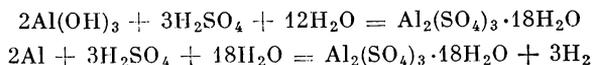
Al_2S_3 представляет собой прозрачные желтые игольчатые гексагональные кристаллы с плотностью $2,02 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1100° ; при 1550° они сублимируются. Сульфид алюминия можно очищать перегонкой в вакууме при $1100\text{--}1250^\circ$, а в атмосфере азота (или другого инертного газа) — при $1500\text{--}1600^\circ$.

Во влажном воздухе (или в воде) Al_2S_3 легко гидролитически разлагается с образованием гидроксида алюминия и сероводорода:

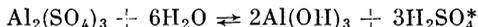


Из-за такой склонности к гидролизу Al_2S_3 получают исключительно сухим способом и хранят в герметичных сосудах. Известны двойные сульфиды общей формулы $\text{Me}^I\text{Al}_2\text{S}_4$ ($\text{Me}^I = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} или Pb^{2+}) и двойные сульфиды типа Me^IAlS_2 ($\text{Me}^I = \text{Ag}^+$, Cu^+).

Сульфат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, выделяют, упаривая растворы гидроксида алюминия в разбавленной H_2SO_4 (или мелкого порошка металлического алюминия в 10%-ном растворе H_2SO_4):



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $1,69 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде и плохо растворимые в спирте. Вследствие гидролиза водный раствор сульфата алюминия имеет кислую реакцию:



Высушенный в вакууме при 50° $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, а в результате нагревания до 340° теряет всю кристаллизационную воду, образуя безводную соль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — белый порошок с плотностью $2,71 \text{ г/см}^3$ и т. разл. выше 770° .

Известны кристаллогидраты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известны кислые сульфаты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и основные сульфаты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $(\text{AlO})_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

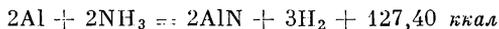
При сплавлении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с серой образуется Al_2S_3 .

Сульфат алюминия применяют для получения квасцов, в производстве бумаги (для уменьшения ее абсорбционных свойств), для очистки (осветления) воды, в промышленности красителей как фиксатор (полученная при гидролизе гидроокись алюминия образует с красителями лаки) и для дубления кожи.

Квасцы представляют собой соединения типа $\text{Me}^I\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в которых $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ и т. д.; $\text{Me}^{III} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} и т. д. Радикал SO_4^{2-} может быть замещен на SeO_4^{2-} .

Квасцы — изоморфные вещества, они образуют красивые кристаллы в виде бесцветных или окрашенных октаэдров (кубическая решетка). Широкое применение находят следующие квасцы: бесцветные $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, фиолетовые $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др.

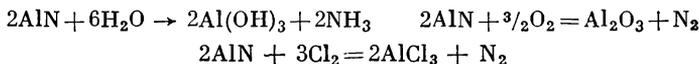
Нитрид алюминия, AlN , получают, нагревая порошок алюминия в токе азота при 820 — 1000° , прокаливая в электрической печи около 1700° смесь Al_2O_3 (глинозема) и угля в атмосфере азота, а также нагревая порошок алюминия в атмосфере аммиака (800 — 900°):



В методе получения нитрида алюминия из элементов приходится несколько раз нагревать и охлаждать смесь, так как на поверхности металла образуется тонкая пленка, которая препятствует дальнейшему проникновению газа.

* В обычных условиях продуктами гидролиза в растворах сульфата алюминия являются основные соли $(\text{AlOH})\text{SO}_4$ и $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$. Кипячение растворов сдвигает реакцию гидролиза и может быть получена гидроокись $\text{Al}(\text{OH})_3$. — *Прим. ред.*

AlN — желтые ромбические кристаллы с плотностью 3,05 г/см³, т. пл. 2200° (давление 4 атм). Они гидролитически разлагаются водой при температуре 100°, начиная с 940—950° реагируют с кислородом, а выше 760° — с хлором.



При высокой температуре AlN реагирует с углеродом, серой, фосфором, гидроксидом калия и т. д.

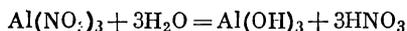


Нитрид алюминия применяется для получения аммиака.

Нитрат алюминия, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде бесцветных ромбических кристаллов из упариваемых (ниже 73°) водных растворов нитрата алюминия. Водный раствор нитрата алюминия готовится путем растворения и нагревания металлического алюминия в азотной кислоте (плотность 1,35 г/см³), растворением свежесажденной гидроксиды алюминия в разб. HNO_3 , или же обработкой сульфата алюминия нитратом бария в водном растворе.

Нагретый до 73,6° кристаллогидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ плавится и переходит в гексагидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$.

Нитрат алюминия растворяется в спирте, эфире и воде. В воде при кипячении он гидролизуется:



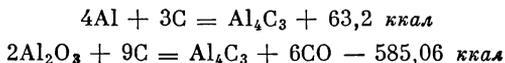
Ортофосфат алюминия, AlPO_4 , образуется в виде желеобразного осадка при обработке солей алюминия двухзамещенным ортофосфатом натрия:



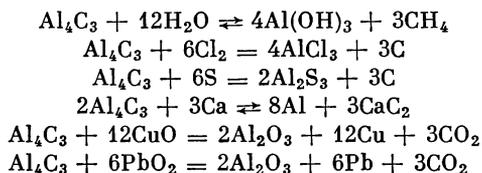
Твердый AlPO_4 — это белые ромбические пластинки с плотностью 2,57 г/см³. Они растворяются в минеральных кислотах, щелочах и трудно растворяются в воде и уксусной кислоте.

Фосфид алюминия, AlP, образуется при сжигании смеси порошка металлического алюминия и красного фосфора. Он представляет собой желто-серые кубические кристаллы, разлагающиеся водой, кислотами и основаниями с выделением фосфина. Известны и другие фосфиды алюминия: Al_3P_7 , Al_5P_3 , Al_3P , Al_2P и т. д.

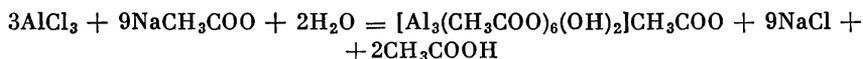
Карбид алюминия, Al_4C_3 , получается прокаливанием смеси, состоящей из 1 вес.ч. сажи (или угля, полученного обугливанием сахара) с 6 вес. ч. порошка металлического алюминия (1800—1900°, нагревание в течение 2—3 час в атмосфере водорода) или восстановлением окиси алюминия углеродом при температуре около 2000°:



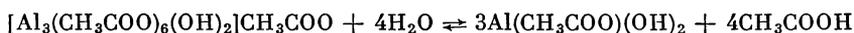
Al_4C_3 образуется в виде прозрачных бесцветных ромбоэдрических кристаллов (или желто-серых в присутствии примесей) с плотностью $2,35 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2200° . Они достаточно твердые, на холоду разлагаются водой (поэтому хранятся в герметичных сосудах), реагируют при нагревании с хлором, серой, кальцием, а при высокой температуре восстанавливают окись меди и двуокись свинца:



Ацетаты алюминия. Если действовать на холоду растворами ацетатов щелочных металлов на растворы солей алюминия, образуется комплексный ацетат $[\text{Al}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{COO}$:



При нагревании этого комплекса до кипения образуется трудно растворимый основной ацетат:



Алюмосиликаты очень распространены в земной коре, имеют большое минералогическое и петрографическое значение и могут быть классифицированы по различным критериям.

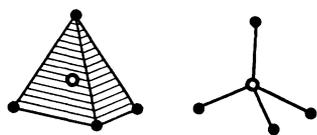
Природные или искусственные силикаты, в состав которых входит алюминий, классифицируются по типу кристаллической структуры, а не по химическому составу (соотношению между SiO_2 и Al_2O_3 в эмпирической формуле этих соединений).

Современные концепции, касающиеся кристаллической структуры силикатов, развились главным образом на основе обобщений, сделанных в этой области Н. В. Беловым, Брэггом, Шеболом, Поллингом. В результате рентгеноструктурного исследования силикатов алюминия установлено, что ион Si^{4+} в группах $[\text{SiO}_4]^{4-}$ всегда имеет тетраэдрическую координацию и алюминий может находиться в силикатах рядом с кремнием — в составе кислотных радикалов или в виде катионов. Когда алюминий оказывается компонентом замещенных анионов кремниевой кислоты, он тетракоординирован, т. е. окружен четырьмя ионами кислорода в группе $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Возможно замещение кремния на алюминий, так как атомные объемы этих двух элементов близки. При замещении каждого иона Si^{4+} ионом алюминия Al^{3+} в структуре анионов кремниевой кислоты (число атомов кислорода не меняется) появляется дополнительный отрицательный заряд — от $[\text{SiO}_4]^{4-}$ идет переход к $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Для сохранения электронейтральности соответствующего соединения необходимо, чтобы в кристаллическую решетку вошли дополнительно

катионы щелочных или щелочноземельных металлов. На основании полученных результатов установлено, что возможны различные степени замещения кремния на алюминий.

Если в кристаллической решетке силикатов алюминий играет роль катиона и является гексакоординированным, то он окружен шестью группами O^{2-} , OH^- , Cl^- , F^- и т. д.

Результаты рентгеноструктурного исследования силикатов, содержащих алюминий, подтвердили, что алюминий может играть двойную роль — быть катионом и входить в состав комплексного аниона. В составе многих силикатов встречаются так называемые



Р и с. 34. Структура аниона $[SiO_4]^{4-}$.

дополнительные анионы F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , которые нейтрализуют положительный заряд катионов Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} . В комплексных анионах кремниевой кислоты ионы O^{2-} могут быть частично или полностью замещены ионами OH^- , F^- , Cl^- и т. д. В состав многих силикатов алюминия входит вода, имеющая в большинстве случаев цеолитный характер.

Отношение Si/O в различных комплексных анионах кремния изменяется от $1/4$ до $1/2$.

Силикаты, в которых кремний частично замещен на алюминий (алюминий входит в состав аниона кремниевой кислоты), называют алюмосиликатами.

Алюмосиликаты с зональной или изолированной структурой. В кристаллических решетках этих соединений в качестве анионов есть отдельные группы $[SiO_4]^{4-}$, связанные катионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} и т. д. Анион $[SiO_4]^{4-}$ имеет тетраэдрическое строение: в центре находится четырехкоординированный ион кремния, а четыре атома кислорода располагаются в углах тетраэдра (рис. 34). В тетраэдре $[SiO_4]^{4-}$ ковалентные связи $Si - O$ достаточно прочны, их длина 1,6 А; длина связей $O - O$ 2,6 А. В этих алюмосиликатах катионом служит Al^{3+} или Al^{3+} вместе с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , а отрицательный заряд каждой группы равен 4. Некоторые алюмосиликаты этого типа содержат и другие ионы — F^- , OH^- , O^{2-} .

Ниже приведены примеры алюмосиликатов, содержащих изолированные тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$.

$Al_2Ca_3[SiO_4]_3$ гроссуляр $Al_2Mg_3[SiO_4]_3$ пироп $Al_2Fe_3[SiO_4]_3$ алмадин	} Эти соединения относятся к группе гранатов
$Al_2[(SiO_4)O]$ дистен (андалузит, силлиманит)	
$Al_2[(SiO_4)(OH, F)_2]$ топаз	
$Al_3Ca_2[SiO_4]_3(OH)$ клиноцоизит	
$(Al, Fe^{III})_3Ca_2[(SiO_4)_3(OH)]$ эпидот	
$Al_4Fe^{II}[(SiO_4)_2O_2(OH)_2]$ ставролит	

В структуре дистена (андалузита, силлиманита) имеются тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ рядом с октаэдрическими группами $[\text{AlO}_6]^{9-}$, которые имеют общие вершины и образуют цепи. В структуре топаза (рис. 35) появляются изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и октаэдры $[\text{AlO}_4(\text{OH}, \text{F})_2]^{7-}$. Каждый октаэдр имеет четыре общие вершины с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанными кислородными мостиками, две остальные вершины октаэдров являются общими с соседними октаэдрами, которые связаны мостиками OH^- и F^- и образуют цепи.

Алюмосиликаты с островной или изолированной структурой. В кристаллической решетке силикатов такого типа имеются циклические анионы общей формулы $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$; три, четыре или шесть тетраэдров связываются между собой посредством двух общих атомов кислорода (посредством общих углов, а не граней и ребер) с образованием отдельных плоских колец, представляющих собой циклические ионы $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (рис. 36).

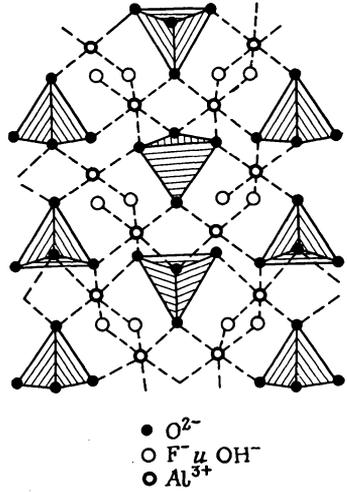
Общая валентность каждого силикатного аниона определяется числом ионов кислорода с учетом, что каждый из них имеет некомпенсированную валентность.

Среди силикатов алюминия с циклическими анионными радикалами известны берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, и кордиерит $\text{Al}_3(\text{MgFe}^{II})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$.

Алюмосиликаты с цепной структурой. В этих алюмосиликатах тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ связаны между собой двумя общими углами (т. е. через два кислорода), таким образом строятся бесконечные макромолекулярные цепи (рис. 37).

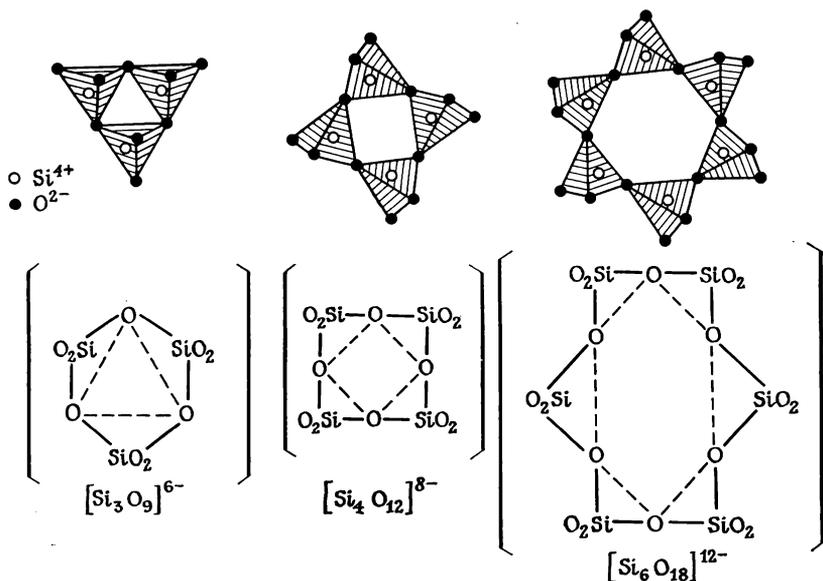
Один из атомов кислорода, участвующих в образовании связей тетраэдра, находится над центральным ионом кремния Si^{4+} , а другой — попеременно над цепью и под ней. Между анионными радикалами, расположенными линейно, размещаются различные катионы: Al^{3+} , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и т. д. Несколько примеров силикатов алюминия, содержащих простые анионные цепи: $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ сподумен, $\text{NaAl}[\text{SiO}_3]_2$ жадеит, $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3]_2$ авгит. В авгите (моноклинный пироксен) алюминий может играть роль катиона и может входить в состав силикатного аниона.

Алюмосиликаты с ленточной структурой. В алюмосиликатах, в которых кристаллическая решетка содержит двойные анионные цепи (ленты) общей формулы $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ двух анионных цепей связываются между собой и образуют двойные



Р и с. 35. Структура топаза.

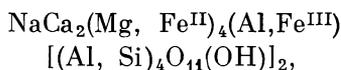
анионные цепи или ленты. Внешне кристаллы этих соединений имеют вид волокон. Три атома кислорода в двойных анионных цепях



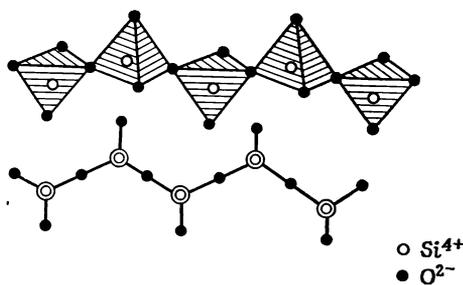
Р и с. 36. Структуры анионов $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

некоторых тетраэдров общие с соседними. Общие атомы образуют бесконечную решетку (рис. 38), подобную гексагональной.

В качестве примеров можно привести группу амфиболов, в которую входят роговые обманки



глаукофан $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2 \cdot [(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2]$, арфведсонит $\text{Na}_3(\text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{Fe}, \text{Al}) \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$. Эти силикаты алюминия содержат и побочные анионы — OH^- , F^- , Cl^- и т. д.

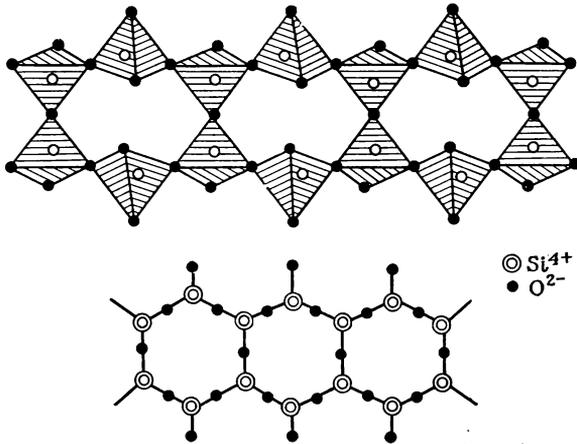


Р и с. 37. Структура аниона $[\text{SiO}_3]^{2n-}$.

Роговые обманки происходят от тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$, где кремний замещен алюминием в анионе. Тремолит может содержать и непосредственно анионы Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} и т. д. При замещении кремния на алюминий в двойных анионных

цепях растет общий положительный заряд, который должен быть компенсирован дополнительными катионами Na^+ и K^+ .

Алюмосиликаты со слоистой структурой. В силикатах алюминия, содержащих двумерные макромолекулярные ионы, состоящие из листочков или слоев $[\text{SiO}_4]^{4-}$, все тетраэдры связаны между собой тремя общими вершинами и образуют структуры с плоскостной решеткой гексагонального типа, в которой повторяется структурный радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Эти анионы могут связываться и таким образом, что



Р и с. 38. Структура аниона $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$.

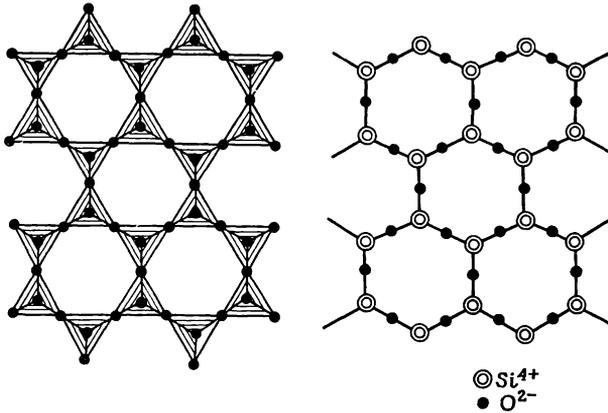
тетрагональные циклы чередуются с восьмичленными. Основания тетраэдров располагаются в одной плоскости, имеют насыщенный электростатический заряд и свободные заряды остаются только на одной вершине каждого тетраэдра.

В структуре макроанионов с гексагональным расположением тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 39) несвязанные атомы кислорода расположены в той же плоскости силикатного макроаниона, а катионы Al^{3+} и Mg^{2+} находятся только с одной стороны макроаниона, а с другой стороны этого макроаниона расположены анионы OH^- , F^- и т. д.

В структуре макроанионов с тетрагональным расположением групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 40) несвязанные атомы кислорода находятся попеременно с обеих сторон плоскости силикатного макроаниона. Между параллельными плоскостями анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в кристалле включены катионы, которые связывают между собой слои.

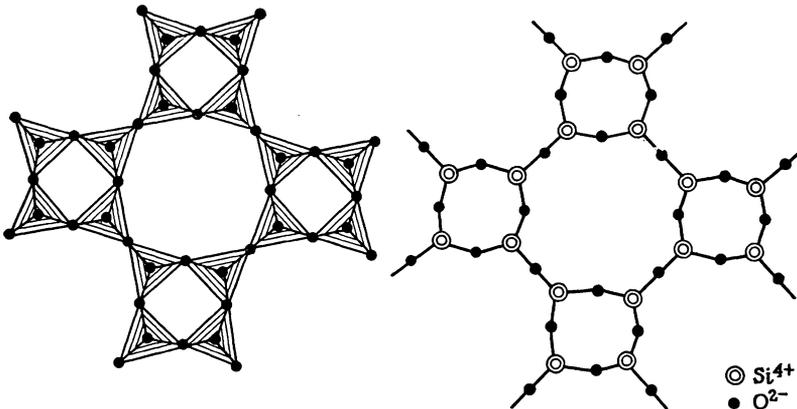
Силикаты алюминия с макромолекулярными двумерными ионами встречаются в группе каолинита $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ (каолинит, диксит, накрит, аноксит), в группе монтмориллонита $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2]$ (монтмориллонит, погтронит), в группе галлуазита $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (галлуазит), в группе слюд, таких, как мусковит

$\text{KAl}_2[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2]$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2]$, флогопит $\text{KMg}_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2]$, лепидолит, циннвальдит, маргарит и т. д.



Р и с. 39. Гексагональная структура аниона $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$.

В зависимости от расположения тетраэдров силикаты алюминия со слоистой структурой представляют собой кристаллы в виде листочков или чешуек. В структуре каолинита (рис. 41) имеется



Р и с. 40. Квадратнооктагональная структура аниона $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$.

слой тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанных вершинами в гексагональные кольца. К этому слою присоединяется другая плоскость октаэдров $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]^{5-}$. Такой пакет слабо связывается с соседними, вследствие чего возможно скольжение слоев относительно друг друга.

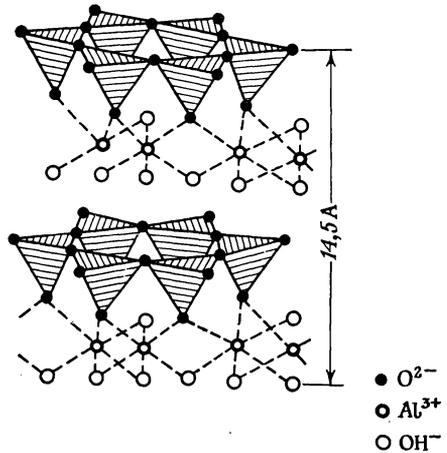
Если с химической точки зрения каолинит, дикцит, накрит идентичны, различие между ними определяется симметрией последовательности структурных групп, температурой дегидратации и их генезисом (происхождением). Структура типа каолинита образуется присоединением одной тетраэдрической единицы кремния к одной октаэдрической единице алюминия.

В структуре монтмориллонита (рис. 42) имеются два ряда тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, расположенных в виде гексагональных колец. Эти ряды связаны одним слоем октаэдров $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]^{7-}$, которые имеют общие вершины с тетраэдрами. Все три слоя образуют группу с общей формулой $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)_2 \cdot (\text{OH})_2]$. Между группами монтмориллонита находится переменное число не связанных в решетке молекул воды.

В зависимости от степени гидратации расстояние между отдельными группами в монтмориллоните меняется от 19,6 до 8,6 А. Вследствие диффузии щелочных и щелочноземельных элементов через водный слой, находящийся между группировками решетки, возможен обратный катионный обмен. Принимая это во внимание, структура типа монтмориллонита образуется, по-видимому, когда соединяются две тетраэдрические единицы кремния с тетраэдрической единицей алюминия (как в слюдах).

Галлуазит, будучи образованным из силикатных групп и глинозема с кристаллизационной водой, представляет собой весьма гидратированную структуру. В ней есть слой тетраэдров $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$ без свободных валентностей. Алюминий координируется в октаэдрах $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, где в вершинах нет свободных валентностей. Слои тетраэдров и октаэдров не связаны. При дегидратации галлуазита образуется метагаллуазит со структурой, идентичной строению каолинита.

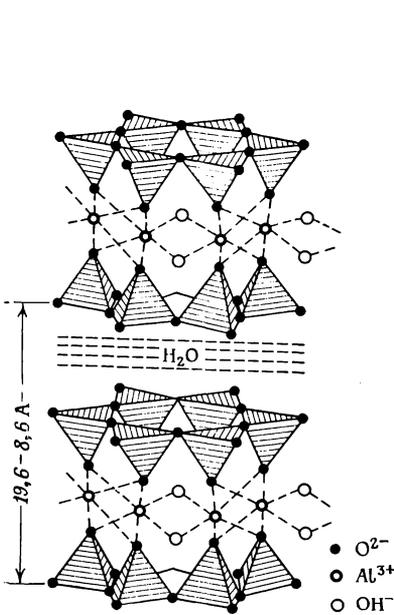
В мусковите (рис. 43) можно наблюдать тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, которые расположены в слоях (из колец по шесть тетраэдров: на три $[\text{SiO}_4]^{4-}$ приходится один $[\text{AlO}_4]^{5-}$). Тетраэдры связаны тремя вершинами через кислородные мостики. Между двумя слоями располагаются октаэдры $[\text{AlO}_4(\text{OH}, \text{F})_2]^{7-}$, в вершинах которых находятся атомы кислорода, общие с группой $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Дополнительная валентность октаэдров алюминия компенсируется катиона-



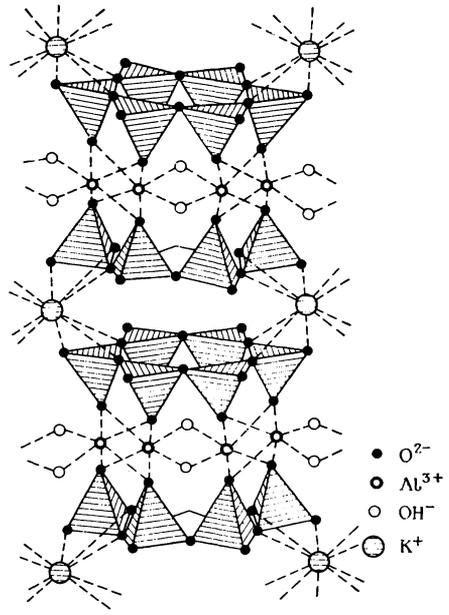
Р и с. 41. Структура каолинита.

ми K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые располагаются между основными плоскостями тетраэдров.

Решетка со структурой слюды образуется, когда соединяются две тетраэдрические единицы кремния с одной октаэдрической единицей алюминия. Благодаря расположению ионов Si^{4+} , Al^{3+} , K^+ , O^{2-} , OH^- в параллельных плоскостях, чередующихся определенным образом, структура мусковита оказывается слоистой. Так как наиболее слабая



Р и с. 42. Структура монтмориллонита.



Р и с. 43. Структура мусковита.

связь проявляется в слое катионов с большим ионным радиусом (например K^+), плоскость спайвания мусковита проходит в слое катионов щелочных металлов. При их гидратации мусковит переходит в каолинит. Если же изменить гидротермические условия, из биотита образуются вермикулиты.

Алюмосиликаты с пространственной структурой, содержащие трехмерные макромолекулярные ионы. В этих силикатах тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ связаны между собой всеми атомами кислорода в трехмерные бесконечные макромолекулярные решетки. Замещая кремний на алюминий, в трехмерной решетке можно получить отрицательные электрические заряды, которые нейтрализуются катионами с большим объемом — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Катионы, нейтрализующие остаточ-

ный отрицательный заряд трехмерной анионной решетки, располагаются в пустотах соответствующей структуры.

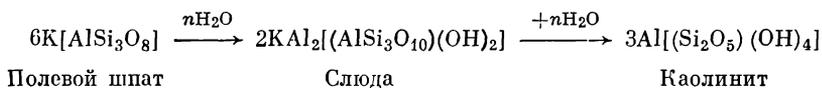
Алюмосиликаты с трехмерной макромолекулярной структурой очень распространены. Они принадлежат к группе полевых шпатов (ортоклаз, целъзиан, альбит, анортит), к группе цеолитов (натролит, анальцим, шабазит, лейцит, гейландит, сколецит), к группе ультрамаринов (содалит, нозеан, лазурит, ультрамарин).

$K[AlSi_3O_8]$	ортоклаз	}	Моноклинные полевые шпаты
$Ba[Al_2Si_2O_8]$	цельзиан		
$Na[AlSi_3O_8]$	альбит	}	Триклинные полевые шпаты
$Ca[Al_2Si_2O_8]$	анортит		

Решетка полевых шпатов состоит из групп $[SiO_4]^{4+}$ и $[AlO_4]^{5-}$, расположенных в виде колец из четырех тетраэдров. У щелочных полевых шпатов каждое кольцо содержит три тетраэдра $[SiO_4]^{4-}$ и один — $[AlO_4]^{5-}$, а у щелочноземельных — два тетраэдра $[SiO_4]^{4-}$ и два — $[AlO_4]^{5-}$. Свободный отрицательный заряд тетраэдров алюминия $[AlO_4]^{5-}$ нейтрализуется катионами K^+ , Na^+ , $1/2 Ca^{2+}$, Ba^{2+} .

Самые слабые связи решетки — это связи катионов щелочных и щелочноземельных металлов (имеющих большой ионный радиус). Под действием физических или химических агентов расщепление и растворение решетки идет вдоль плоскостей, занятых именно этими катионами.

В процессах гидратации и гидролиза полевых шпатов образуется каолинит и глиноземы:



$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$	натролит	}	Цеолиты
$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	анальцим		
$Na_2[AlSi_2O_6]_2 \cdot 6H_2O$	шабазит		
$K[AlSi_2O_6]$	лейцит		
$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$	гейландит		
$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	сколецит		

В структуре натролита встречаются кольца, образованные из трех тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и двух — $[AlO_4]^{5-}$, связанных в пространстве так, что у них все вершины общие. При расположении тетраэдров в пространстве образуются зигзагообразные ряды, причем остаются пустоты в виде открытых каналов, в которых винтообразно располагаются катионы Na^+ и молекулы воды. Цеолиты имеют трехмерную

макромолекулярную структуру, значительно более рыхлую, чем полевые шпаты.

$\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2]$	содалит	} Ультрамарины
$\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{SO}_4]$	нозеан, лазурит	
$\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2]$	ультрамарин	

Ультрамарины — это алюмосиликаты с макромолекулярными трехмерными решетками $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$, с вкраплениями различных посторонних анионов Cl^- , S^- , S_3^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} и т. д. В отличие от цеолитов ультрамарины не содержат воды, цвет же их определяется серой.

У содалита $\text{Na}_8[(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2]$ в структуре есть кольца из 12 тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и 12 — $[\text{AlO}_4]^{5-}$, связанные в мотив из $[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]^{6-}$. В каждом кольце чередуется один тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с тетраэдром $[\text{AlO}_4]^{5-}$. При замыкании циклов из 12 тетраэдров внутри структуры образуются большие пустоты (каверны), в которых помещаются катионы с большим ионным радиусом (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), и анионы с большим ионным радиусом (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^-). К одному кольцу из 12 тетраэдров, которое содержит 6 тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$, присоединяются 2 иона Cl^- и 8 ионов Na^+ . Так как расположение ионов Na^+ и Cl^- в пустотах решетки очень лабильно, эти ионы могут мигрировать и легко замещаться (ионы натрия Na^+ на K^+ , $1/2 \text{Ca}^{2+}$, $1/2 \text{Mg}^{2+}$, а ионы хлора на $1/2 \text{SO}_4^{2-}$, $1/2 \text{CO}_3^{2-}$, OH^- и т. д.) без нарушения решетки.

Нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ также имеет пространственную структуру, в которой половина тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ гексагональных колец, расположенных в пространстве, замещены на тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$; дополнительный заряд последних нейтрализован катионом Na^+ .

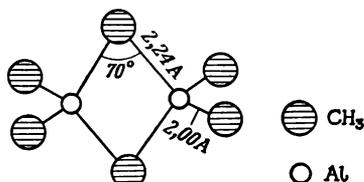
Алкильные и арильные производные

Большинство алкильных и арильных производных алюминия — жидкие бесцветные и летучие вещества. Они, как правило, известны в виде полимеров (ди-, три-, тетрамеров). Из димеров можно назвать $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}_2$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; которые записаны здесь в мономерной форме.

Триметилалюминий, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, получают нагреванием порошкообразного алюминия с диметилртутью до 100° или амальгамы алюминия с иодистым метилом до 170° :



$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ — бесцветная жидкость, которая затвердевает ниже 15° (структура показана на рис. 44), кипит при $126,1^\circ$, самовоспла-

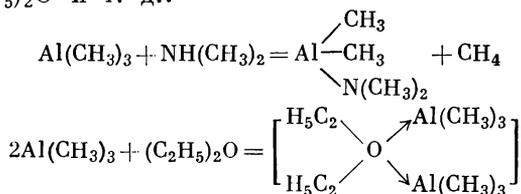


Р и с. 44. Структура $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

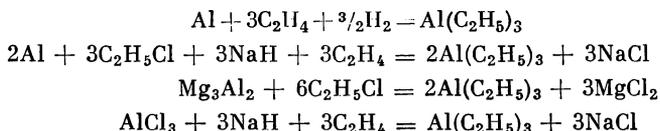
меняется на воздухе и энергично реагирует с водой:



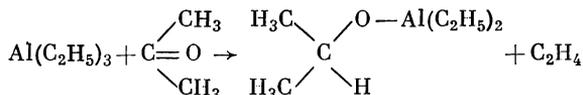
Известны соединения $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ с $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$, CH_3SH , CH_3OH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и т. д.:



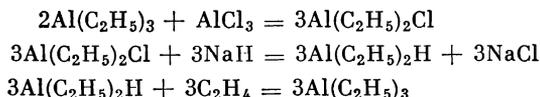
Триэтилалюминий, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, может быть получен по реакциям:



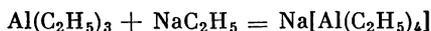
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ представляет собой бесцветную жидкость с точкой затвердевания $-52,5^\circ$, т. кип. $185,6^\circ$. Он реагирует с кетонами:



Под действием хлорида алюминия триэтилалюминий превращается в хлорэтилалюминий, который, взаимодействуя с гидридом натрия, а затем с C_2H_4 , снова превращается в триэтилалюминий:



При $110-115^\circ$ триэтилалюминий растворяет алкильные производные щелочных металлов, например NaC_2H_5 :



Трифенилалюминий, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — твердое бесцветное вещество, которое плавится при 230° , растворяется в бензоле, окисляется на воздухе и взаимодействует с фенилнатрием и этиловым эфиром:



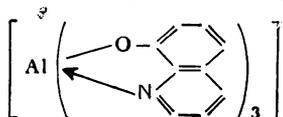
Галогениды алкильных производных алюминия получают фракционированием смеси соединений, образующихся при растворении металлического алюминия в алкилгалогенидах.

Галогениды алкильных производных алюминия представляют собой тугоплавкие легко растворимые (димерные в растворах) соединения, бурно реагирующие с кислородом и влагой воздуха.

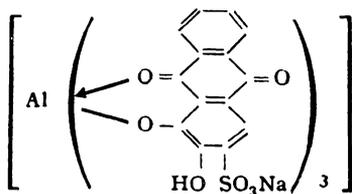
Хелатные соединения

Известны нейтральные хелатные комплексы (не электролиты) и анионные хелатные соединения с октаэдрической структурой, где алюминий является центральным гексакоординированным атомом.

При обработке растворов солей алюминия (в буферном растворе ацетата натрия, при $\text{pH} \sim 5$) 8-оксихинолином (оксином) образуется нейтральный хелатный комплекс в виде зеленовато-желтого осадка, растворимого в хлороформе и четыреххлористом углероде:

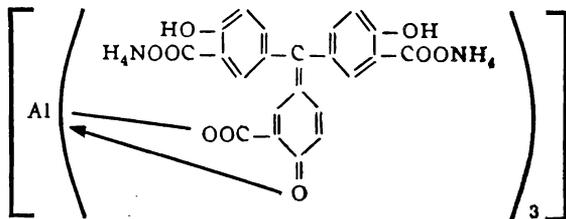


Обработкой растворов солей алюминия ализарином (1,2-диоксинантрахинон-3-сульфонатом натрия) можно получить нейтральный хелат (лак) красного цвета, который имеет строение:



С растворами солей алюминия (в уксуснокислом или нейтральном растворе) морин (пентаокси-3,5,7,2',4'-флавоин $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образует хелат $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7)_3$, который флюоресцирует зеленым цветом в ультрафиолете.

В результате взаимодействия растворов солей алюминия в слабокислой среде с алюминоном образуется хелатный комплекс в виде красного осадка:



Ацетилацетонат алюминия, $\left[\text{Al} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \right)_3 \right]$, представ-

ляет собой летучий хелатный комплекс, который плавится при 192° ,

кипит при 315° , плохо растворяется в воде и растворяется в спирте, эфире и бензоле.

Триоксалатоалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ — пример хелатного анионного комплекса.

Кроме приведенных выше известны и другие соединения: хлорат $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, бромат $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$, иодат $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$, периодат $\text{Al}(\text{IO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тиаалюминаты $\text{Na}_3(\text{AlS}_3)_2$, $\text{K}_3(\text{AlS}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{AlS}_2)_2$, дитионат $\text{Al}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, селенид Al_2Se_3 , селенит $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, селенат $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$, селеновые квасцы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Al}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, теллурид Al_2Te_3 , теллурит $\text{Al}_2(\text{TeO}_3)_3$, теллурат $\text{Al}_2(\text{TeO}_4)_3$, пиррофосфат $\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, двойные фосфаты, арсенид AlAs , арсенид AlAsO_3 , ортоарсенат $\text{AlAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, двойные арсенаты, антимониты, антимонаты, бориды AlB_2 , AlB_{10} , ортоборат AlBO_3 , гексацианоферроат $\text{Al}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, тиоцианат $\text{Al}(\text{SCN})_3$, гексатиоцианоалюминаты $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Al}(\text{SCN})_6]$, оксалат $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лактат $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$, салицилат $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3$, бензоат $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$, стеарат $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$, тартраты и т. д.

Соединения одновалентного алюминия

Известны следующие соединения одновалентного алюминия: AlH , Al_2O , AlF , AlCl , AlBr , Al_2S , Al_2Se .

AlH образуется при нагревании металлического алюминия до 1500° в водороде под давлением 1 атм.

Al_2O получают нагреванием смеси Al_2O_3 с кремнием до 1800° в глубоком вакууме:



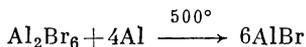
Al_2S получают, нагревая до 1300° в вакууме смесь Al_2S_3 с алюминиевой стружкой:



При диспропорционировании Al_2S образуется Al_2S_3 и металлический алюминий.

Al_2Se получают, нагревая Al_2Se_3 с металлическим алюминием в вакууме.

AlF , AlCl и AlBr получают нагреванием соответствующих тригалогенидов с металлическим алюминием:



Температура сублимации AlF 1291° , AlCl 1115° (давление 74 мм рт. ст.).

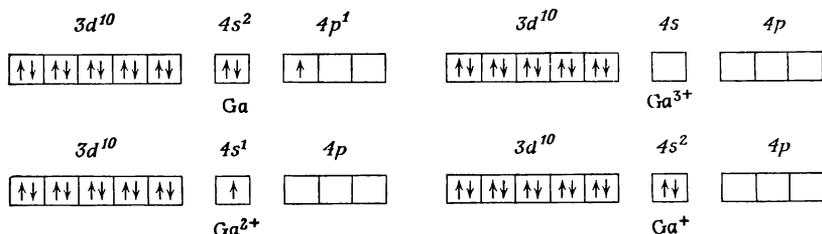
Соединения двухвалентного алюминия

Оксид алюминия, AlO , образуется при нагревании металлического порошкообразного алюминия до 3260° .

ГАЛЛИЙ Ga

 $Z = 31$; ат. вес = 69,72Валентность III, (II), (I), заряд $3+$, $(2+)$, $(1+)$

Массовые числа основных изотопов 69 и 71

Электронная структура атома галлия $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^1$.Электронная структура атома и трех-, двух- и одновалентных ионов галлия для $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиталей:

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1875 г. Лекок де Буабодран открыл в пиринейской обманке новый элемент (по двум характерным линиям в фиолетовой области его спектра), который был назван в честь Франции галлием.

На основании периодического закона в 1870 г. Д. И. Менделеев предсказал существование экаалюминия, который должен был иметь атомный вес 68, плотность $6,0 \text{ г/см}^3$, мог бы образовывать легко восстанавливающиеся углеродом соединения, летучие галогениды и металлоорганические производные. Экспериментальные результаты Лекок де Буабодрана подтвердили, что экаалюминий ничто иное как галлий. Его атомный вес 69,865, а плотность $5,935 \text{ г/см}^3$. В год своего открытия Лекок де Буабодран получил из цинковой обманки гидроокись галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$, а из щелочных растворов гидроокиси галлия электролитически выделил металлический галлий.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Галлий относится к рассеянным элементам. Он встречается в природе в виде соединений (распыленных в малом количестве) в некоторых алюминиевых, цинковых, железных, свинцовых, германиевых, медных, титановых рудах (глиноземы, сфалериты, пириты, медный колчедан, свинцовый блеск, германит и т. д.), в минеральных водах, в морской воде и угольных залежах. Так как значения ионных радиусов Ga^{3+} и Al^{3+} близки, галлий замещает алюминий в бокситах, а поскольку константы решеток ZnS (5,418 А) и GaS (5,635 А) почти одинаковы, галлий входит в кристаллическую решетку обманки. Содержание галлия в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

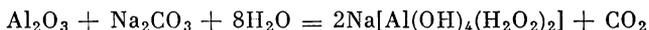
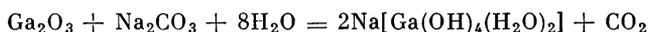
Присутствие галлия обнаружено на Солнце и в составе железных метеоритов, найденных в Мексике и Австралии. Главный минерал галлия — галлит CuGaS_2 . Он содержит 34% Ga, имеет тетраэдрическую структуру и встречается в Южной Африке.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Галлий извлекают из отходов производства гидратированной окиси алюминия, отходов производства цинка из обманки (при этом получается еще кадмий и индий), германита $\text{Cu}_8(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ga})_2(\text{As}, \text{Ge})\text{S}_{11}$, остатков медных сланцев и из отходов коксохимического производства.

Извлечение галлия из отходов производства алюминия

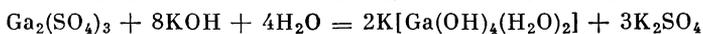
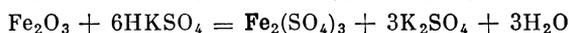
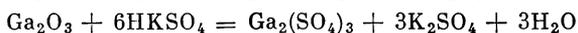
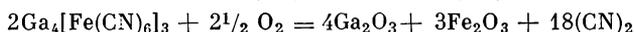
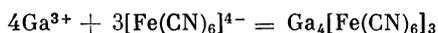
Выщелачивая бокситы раствором гидроокиси или карбоната натрия в автоклаве или выщелачивая продукты синтеризации бокситов с карбонатом натрия и известью, получают раствор, который содержит тетрагидроксодиаквогаллат натрия и тетрагидроксодиаквоалюминат натрия:



Через этот раствор пропускают CO_2 или вводят в него гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (в качестве затравки). При этом щелочность раствора понижается до pH 10,6, непрерывно выпадает гидроокись алюминия, а остаток обогащается галлием. Небольшая часть галлия захватывается $\text{Al}(\text{OH})_3$ и извлекается из остатков, образующихся при рафинировании алюминия.

Из растворов солей ион Ga^{3+} может быть осажден анионом ферроцианида калия в виде осадка $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Сильным прокаливанием последний превращается в Ga_2O_3 и Fe_2O_3 . При плавлении смеси окислов Ga_2O_3 и Fe_2O_3 с KHSO_4 образуются сульфаты $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, которые разделяют, обрабатывая избытком раствора щелочи. Железо переходит в осадок состава $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а галлий — в растворимые тетрагидроксодиаквогаллаты $\text{Me}[\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, которые применяются для электролитического получения металлического галлия.

Вышеупомянутые превращения протекают по реакциям:



При обработке щелочами остатков, получаемых в ретортах (печах) после прокаливания обманок (сфалеритов) или медных сланцев, галлий переходит в раствор в виде тетрагидроксодиаквогаллата. Последний после концентрирования идет на электролитическое производство галлия.

Извлечение галлия из германита

Галлий осаждается из растворов германита в виде $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$, из солянокислых растворов экстрагируется эфиром Ga_2Cl_6 или осаждается электролитическим путем из растворов гидроксогаллатов на медном или никелевом катоде (плотность тока $1,6-2,5$ a/cm^2).

Водные растворы, содержащие соединения галлия, получают при химической переработке отходов производства гидратированной окиси алюминия из бокситов, отходов производства цинка из обманки, а также германита, остатков медных сланцев и т. д. Из этих растворов галлий можно отделить от других элементов с помощью ионообменных смол, например производящихся в СССР смол СбС; в качестве элюантов применяют винную, тиосалициловую, щавелевую, галловую и другие кислоты. Применяя катионит дауэкс 50, галлий отделяют от соединений сурьмы, свинца, меди, цинка, железа(II), индия и других металлов: элюэнт — 3 н. раствор HCl. Оксалатогаллаты можно осадить на сильно щелочном пермутите ES, используя для элюирования раствор NaOH.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ

Металлический галлий получают электролизом $Ga(OH)_3$ в растворе в NaOH. Применяют также восстановление окиси Ga_2O_3 водородом (900°) и осаждение металлическим цинком из нейтральных растворов соединений галлия.

Электролиз $Ga(OH)_3$ в растворе NaOH

Электролизом раствора $Ga(OH)_3$ в NaOH (в отношении 1 : 6 или большем) с платиновыми электродами (или с катодом из жидкого галлия либо из нержавеющей стали и с никелевым анодом) при плотности электрического тока 5 a/dm^2 на аноде и 100 a/dm^2 на катоде, напряжении $3,8-4$ в на катоде и температуре 70° осаждают галлийсырец и сплав галлий — натрий. В электролите не должно быть соединений цинка, германия, сурьмы, мышьяка, свинца, олова.

Для промышленного получения ртути с 1% галлия используют электролитические ячейки с неподвижным ртутным катодом толщиной 1 см и с никелевым анодом (плотность тока на катоде $20-60$ a/dm^2 , напряжение $3,8-4$ в). Применяют также электролизеры с ртутным вращающимся катодом и никелевым анодом. Если ртутный катод неподвижен, необходимо энергично перемешивать поверхность ртути.

Ртуть, содержащую 1% галлия, после промывки водой обрабатывают при 100° в приемниках из нержавеющей стали щелочью NaOH для получения $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; затем из нее получают галлий-сырец в электролизерах с катодом из платины, галлия или нержавеющей стали.

ОЧИСТКА

Галлий очищают кристаллизацией жидкого переохлажденного металла, либо зонной плавкой (см. разд. Очистка германия), либо, наконец, методом амальгамирования примесей в галлии-сырце. Металлический галлий необходимой чистоты получают переплавкой галлия-сырца. В связи с переохлаждением приходится применять многократную кристаллизацию с внесением в виде затравки маленьких кристалликов чистого галлия. Загрязненную жидкую фазу удаляют центрифугированием при 30° .

Из-за низкой температуры плавления и высокой теплопроводности галлия в процессе зонной плавки между нагревательными элементами устанавливают змеевики, охлаждаемые водой и льдом.

Для получения чистого галлия зонной плавкой обычно применяют хлорид галлия(III), из которого затем получают металл.

В результате смешивания галлия-сырца с почти равным количеством ртути при 300° большинство примесей галлия удаляется в виде амальгам. После отделения слоев галлия и амальгам следы ртути удаляют из галлия перегонкой в вакууме.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галлий представляет собой серебристо-белый металл с голубым оттенком, относительно мягкий (твердость 1,5 по шкале Мооса), хрупкий, диамагнитный, нековкий, легкоплавкий (плавится при $29,78^{\circ}$, но кипит при высокой температуре 2237°). Жидкий галлий имеет блестящую поверхность, он обнаруживает тенденцию к переохлаждению намного ниже температуры затвердевания.

Плотность галлия в твердом состоянии $5,907 \text{ г/см}^3$; он не тонет в расплавленном металле. Электропроводность его почти в 2 раза выше, чем у ртути.

Кристаллизацией в резиновых трубках удается получить большие монокристаллы металлического галлия. Прессованием галлия между двумя стеклянными пластинками можно получить зеркало, которое при затвердевании хорошо блестит и прекрасно отражает свет.

С некоторыми металлами (Al, Bi, Pb, Sn, Cd, Zn, In, Tl, Mg и др.) металлический галлий образует сплавы с низкой температурой плавления. Эвтектика Ga — In — Sn — Zn плавится при 3° , а Ga — In — Sn — при $10,8^{\circ}$. Интерметаллические соединения галлия

с элементами V группы периодической системы, например GaN, GaP, GaAs, GaSb, обладают свойствами полупроводников.

При обычной температуре галлий можно хранить в стеклянных и пластмассовых сосудах, а при высокой температуре — в кварцевых, глиняных или графитовых.

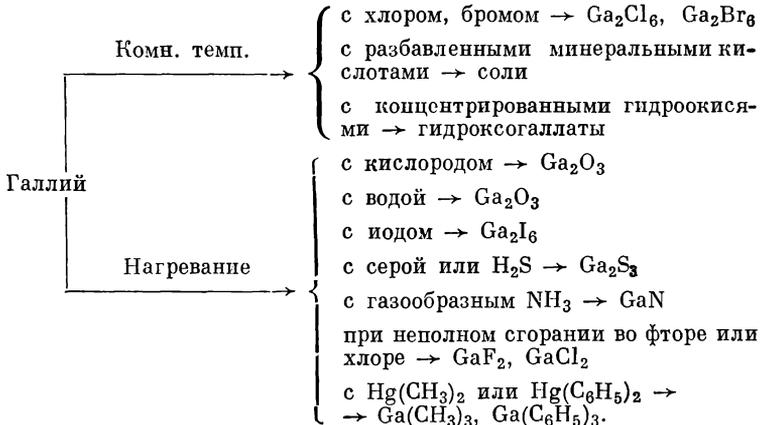
Единственные металлы, на которые не действует галлий, — это тантал (почти до 450°) и вольфрам (почти до 800°).

С химической точки зрения металлический галлий при обычной температуре устойчив и окисляется на воздухе только выше 260° , образуя окись Ga_2O_3 . Даже кипящая вода в отсутствие кислорода не действует на галлий. С хлором и бромом металлический галлий реагирует на холоду (возможно легкое нагревание), а с иодом — только при нагревании; образуя галогениды. С водородом он образует гидрид состава Ga_2H_6 (температура образования выше 150°); при высокой температуре реагирует с аммиаком, переходя в нитрид GaN.

Нормальный потенциал галлия — 0,52 в в системе Ga/Ga³⁺ (в ряду напряжений находится между цинком и железом). Он растворяется в концентрированной HF и в царской водке (образуя соответствующие соли). В щелочах NaOH, KOH и других галлий растворяется с выделением водорода и образованием гидроксогаллатов.

Если нагревать галлий с диметил- или дифенилртутью, можно получить соединения $Ga(CH_3)_3$ и $Ga(C_6H_5)_3$.

Химическая активность металлического галлия иллюстрируется следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Галлий обладает ценными для современной техники свойствами. Это прежде всего низкая температура плавления, широкий диапазон температур, в котором галлий остается жидким, инертность по

отношению к живым организмам, и наконец, полупроводниковые свойства интерметаллических соединений.

Металлический галлий и его сплавы с индием и оловом (например, 95% Ga и 5% In или 60% Sn, 30% Ga и 10% In) применяют в кварцевых термометрах, используемых для измерения температур в области 500—1200°. Отсчет температуры по галлиевым термометрам несколько затруднен, так как этот металл смачивает стекло и не образует четкого мениска. Для термометров применяют галлий, в котором отсутствуют окись, летучие компоненты, цинк и мышьяк, а также растворенные газы.

Металлический галлий и сплав состава 35—55% Bi, 15—40% Pb, 17—18% Sn и 3—10% Ga применяют в качестве теплоносителей в ядерных реакторах. Галлий заменил в этой области натрий благодаря большому сечению захвата электронов, равному 2,71 бар (на 0,45 бар выше, чем у натрия).

Под парафином или в атмосфере инертного газа получают легкоплавкие сплавы галлия с индием, оловом, таллием и цинком. В сплавах для пломбирования зубов (40—80% Bi, 20—60% Sn, 0,5—8% Ga или 61,5% Bi, 37,2% Sn и 1,5% Ga) галлий заменяет ртуть.

Сплавы Ga — Ag, Ga — Sn и Ga — Au можно применять для пломбирования зубов вместо амальгамы, так как они не токсичны. Легкоплавкие сплавы (75% Ga и 25% In, т. пл. 16°; 92% Ga и 8% Sn, т. пл. 20°) применяют для изготовления автоматических установок тушения пожара, а сплавы состава 62% Ga, 25% In, 13% Sn (т. пл. 5°), 61% Ga, 25% In, 13% Sn, 1% Zn (т. пл. 3°) используют в вакуумной технике.

Металлический галлий применяют и для изготовления зеркал высшего качества благодаря его высокой адгезии к стеклу и хорошей отражательной способности.

Галлий используют в манометрах или затворах при измерении объемов горячих газов, для уплотнения соединительных втулок и стеклянных кранов в вакуумных лабораторных приборах. Его применяют также в качестве гидравлического затвора в форвакуумных установках масс-спектрометров, когда ведут анализ углеводородов с высокой температурой кипения. Как активный агент он используется вместо ртути в диффузионных насосах и насосах с паровым кожухом. В выпрямителях галлий также может заменять ртуть.

Для большего терапевтического эффекта ртутных ламп их катод изготавливают из сплава алюминий — галлий, что дает возможность получать излучение, более богатое голубым и красным светом.

Арсенид галлия благодаря его полупроводниковым свойствам применяют в генераторах Холла, в солнечных батареях, как составной элемент термогенераторов и для конструирования усовершенствованных транзисторов, способных работать при высоких температурах и на ультравысоких частотах — 10^3 — 10^4 мГц.

Соединения галлия оказывают профилактическое и терапевтическое действие при инфекционных заболеваниях.

Хлорид галлия(III), растворимый во многих растворителях — C_6H_6 , $C_2H_5-O-C_2H_5$, CCl_4 , CS_2 и т. д., — широко применяют в органическом синтезе.

Соединения $LiGaH_4$, $Tl(GaH_4)_3$ и $AgGaH_4$ имеют восстановительный характер.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения, в которых галлий является двух-, трех- и одновалентным металлом. Летучие соединения галлия (типа хлоридов) окрашивают пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

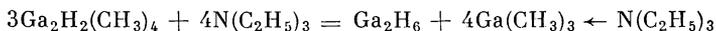
Соединения трехвалентного галлия

Соединения трехвалентного галлия наиболее устойчивы. Некоторые их свойства подобны свойствам соединений алюминия; например, гидроокись галлия амфотерна, его соли гидролизуются в воде (водный раствор имеет кислую реакцию), сульфаты образуют с сульфатами щелочных металлов квасцы, изоморфные с алюминиевыми.

С аналитической точки зрения бесцветный ион трехвалентного галлия Ga^{3+} ведет себя подобно иону цинка Zn^{2+} по отношению к некоторым реактивам, например, к щелочи, сероводороду, железистосинеродистому калию и др.

Неорганические соединения

Дигаллан (гидрид галлия), Ga_2H_6 , образуется в результате обработки тетраметилдигаллана триэтиламинол:

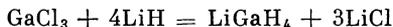


Ga_2H_6 представляет собой летучую жидкость, которая затвердевает при $-21,4^\circ$, кипит при 139° (температура определена экстраполяцией), а в эфирной суспензии с гидридом лития или таллия образует соединения $LiGaH_4$ и $TlGaH_4$.

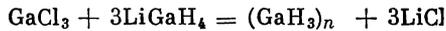
Тетраметилдигаллан, $Ga_2H_2(CH_3)_4$, образуется под действием электрических разрядов из смеси паров триметилгаллия и водорода.

$Ga_2H_2(CH_3)_4$ — летучая жидкость, которая кипит при 172° (температура определена путем экстраполяции), легко реагирует с влагой и кислородом воздуха и разлагается при 130° на $Ga(CH_3)_3$, металлический галлий и водород.

Галлийгидрид лития, $LiGaH_4$, образуется в процессе обработки хлорида галлия эфирным раствором гидрида лития:



Если обрабатывать LiGaH_4 в эфирном растворе соединением AgClO_4 при -100° или соединением TlCl_3 при -115° , то образуются неустойчивые соединения AgGaH_4 и $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$. При смешивании эфирного раствора GaCl_3 с LiGaH_4 без нагревания через некоторое время выпадает белый осадок полимера $(\text{GaH}_3)_n$, где $n \geq 4$:



Трехокись галлия, Ga_2O_3 , получают, нагревая металлический галлий на воздухе при 260° или в атмосфере кислорода, либо прокаливая нитрат или сульфат трехвалентного галлия:

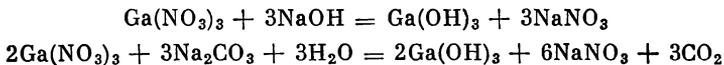


Белый или желтый порошок Ga_2O_3 существует в двух модификациях: α - Ga_2O_3 (бесцветные тригональные кристаллы с плотностью $6,48 \text{ г/см}^3$, трудно растворимые в воде, растворимые в кислотах) и β - Ga_2O_3 (бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $5,88 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1900° , трудно растворимые в воде, кислотах и щелочах). Эти модификации ведут себя аналогично оксидам Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

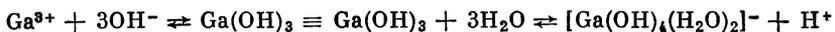
Нагревая окись Ga_2O_3 в водороде до 730 — 830° , получают окись галлия GaO , которая при 830 — 900° переходит в металлический галлий.

Трехокись галлия образует с оксидами цинка и магния двойные соединения $\text{Ga}_2[\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4]$, аналогичные шпинелям алюминия.

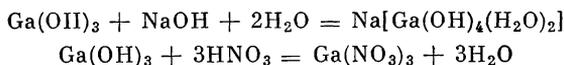
Гидроокись трехвалентного галлия, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ или $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде желеобразного осадка при обработке растворов солей трехвалентного галлия гидроокисями или карбонатами щелочных металлов (рН 2,5). Ее можно получить также гидролизом солей трехвалентного галлия:



$\text{Ga}(\text{OH})_3$ представляет собой амфолит и диссоциирует следующим образом:



В присутствии некоторого избытка щелочи или карбоната щелочного металла (рН 9,7) равновесие смещается вправо и образуется соответствующий гидроксогаллат; в кислой среде равновесие смещается влево и выделяется соль трехвалентного галлия и соответствующей кислоты:



В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроокись галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ растворяется в концентрированном аммиаке и концентрированном растворе карбоната аммония, а при кипячении осаждается. Нагреванием гидроокись галлия можно перевести в GaOОН , затем в $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и, наконец, в Ga_2O_3 .

Трехфтористый галлий, GaF_3 , образуется в результате нагревания Ga_2O_3 или $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ в атмосфере фтора при $250\text{--}400^\circ$. GaF_3 представляет собой плохо растворимый в воде белый порошок с плотностью $4,47 \text{ г/см}^3$, т. пл. 950° , температурой сублимации 800° .

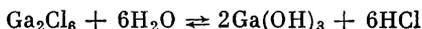
$\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделяется в процессе упаривания растворов, полученных обработкой $\text{Ga}(\text{OH})_3$ фтористоводородной кислотой.

Известны фторогаллаты двух типов: $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{GaF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ или $\text{Me}^{\text{II}}[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которых $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ и т. д.

Треххлористый галлий, Ga_2Cl_6 , получают, пропуская хлор над металлическим галлием при обычной температуре или легком нагревании:



Гигроскопичные бесцветные кристаллы Ga_2Cl_6 с плотностью $2,47 \text{ г/см}^3$ плавятся при $77,9^\circ$, кипят при 261° и растворяются в воде. Ga_2Cl_6 очищают перегонкой в токе азота или хлора. Если нагреть пары хлорида галлия до 600° , они будут состоять из GaCl_3 . Ga_2Cl_6 дымит на воздухе, гидролизуеться водой с выделением гидроокиси галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$; водный раствор имеет сильно кислотный характер:

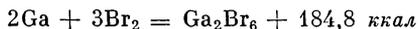


Если растворить Ga_2Cl_6 в HCl , то образуется тетрахлоргаллиевая кислота $\text{H}[\text{GaCl}_4]$, которая дымит на воздухе.

Эфирный раствор хлорида лития образует с Ga_2Cl_6 тетрахлоргаллат лития $\text{Li}[\text{GaCl}_4]$. Известны и другие тетрагаллаты типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{GaCl}_4]$, имеющие тетраэдрическую структуру.

Ga_2Cl_6 применяют в качестве катализатора во многих органических синтезах вместо хлористого алюминия.

Трехбромистый галлий, Ga_2Br_6 , получают взаимодействием брома с металлическим галлием при обычной температуре или легком нагревании:

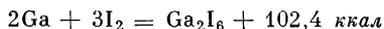


Ga_2Br_6 представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы с плотностью $3,69 \text{ г/см}^3$, т. пл. $121,5^\circ$, т. кип. $278,8^\circ$. Соединение растворяется в воде, гидролизуюсь; в аммиаке трудно растворимо.

Известно соединение $\text{GaBr}_3 \cdot \text{NH}_3$ (белый порошок с плотностью $3,11 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 124° , разлагается водой) и соединение GaBr_3 .

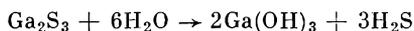
$\cdot 6\text{NH}_3$ (белый порошок, трудно растворимый в аммиаке и разлагающийся водой).

Триiodистый галлий, Ga_2I_6 , получают взаимодействием иода с металлическим галлием при нагревании:



Ga_2I_6 представляет собой гигроскопичные светло-желтые иглы с плотностью $4,15 \text{ г/см}^3$; т. пл. $212,5^\circ$ т. кип. 346° . Соединение гидролизуетея теплой водой.

Сульфид трехвалентного галлия Ga_2S_3 , получается нагреванием металлического галлия (1300°) в парах серы или в газообразном H_2S (800°), а также в результате осаждения сероводородом (в кислой среде) из солей трехвалентного галлия. Ga_2S_3 представляет собой желтые кристаллы с решеткой типа обманки или белый аморфный порошок с плотностью $3,65 \text{ г/см}^3$; он плавится при 1255° и разлагается водой уже на холоду:



Нагревая сульфид галлия Ga_2S_3 в токе водорода при температуре около 800° , получают низшие сульфиды галлия (GaS и Ga_2S).

Сульфат трехвалентного галлия, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, выделяется в процессе упаривания водного раствора, образованного растворением галлия или его гидроокиси в серной кислоте. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ получается в виде бесцветных чешуек, хорошо растворимых в воде, которые с сульфатами щелочных металлов и с сульфатом аммония образуют квасцы $\text{Me}^I\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Упаривая раствор смеси какой-либо соли трехвалентного галлия с CsCl и KHSO_4 , удается выделить бесцветные октаэдрические кристаллы $\text{CsGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Бесцветные октаэдрические кристаллы $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворимы в воде и спирте; их плотность $1,78 \text{ г/см}^3$. $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ представляет собой растворимые в воде бесцветные октаэдрические кристаллы с плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$.

Известны соединения типа квасцов, в которых радикал SO_4^{2-} замещен на SeO_4^{2-} , например $\text{CsGa}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Нитрид галлия, GaN , получают нагреванием металлического галлия в токе аммиака (1200°) или нагреванием соединения $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ в атмосфере аммиака:

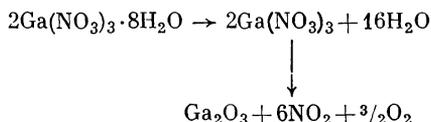


Рыхлый темно-серый порошок GaN с плотностью $6,1 \text{ г/см}^3$ устойчив к действию кислот и щелочей и трудно растворим в воде.

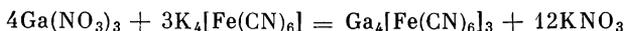
Нитрат трехвалентного галлия, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, получают концентрированием водных растворов гидроокиси галлия в азот-

ной кислоте. Его расплывающиеся бесцветные кристаллы растворимы в воде и спирте и трудно растворимы в эфире.

Если нагреть $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 100° , можно превратить его в безводную соль $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, которая при 200° переходит в окись Ga_2O_3 :



Гексацианоферрат трехвалентного галлия (феррицианид трехвалентного галлия $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ образуется в виде белого трудно растворимого в воде осадка при обработке раствора соли трехвалентного галлия (даже в сильно кислой среде) раствором феррицианида калия:



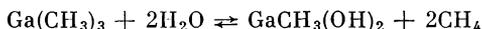
Алкильные и арильные производные

Триалкильные производные галлия представляют собой летучие жидкости, димерные и в парообразном состоянии, и в бензольных растворах.

Триметилгаллий, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, получают действием металлического галлия на диметилртуть:

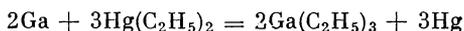


$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ — жидкость, которая затвердевает при -19° , кипит при $55,7^\circ$, самовоспламеняется на воздухе уже при -78° и гидролизуется горячей водой:

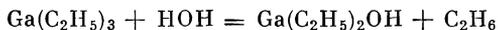


Триметилгаллий легко хлорируется HCl в эфире до $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$. Известны многочисленные продукты соединения $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ с NH_3 , NH_2CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

Триэтилгаллий, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, получают нагреванием диэтилртути с металлическим галлием:



Это жидкость с плотностью $1,058 \text{ г/см}^3$, которая затвердевает при $-82,3^\circ$, кипит при $142,6^\circ$, самовоспламеняется на воздухе, образует продукты присоединения с аммиаком и этиловым эфиром состава $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. С водой взаимодействует по реакции



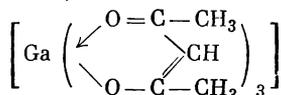
Трифенилгаллий, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, образуется из металлического галлия и дифенилртути при 130° :



Это твердое вещество, плавящееся при 166° .

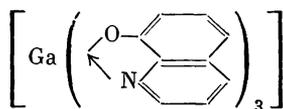
Хелатные соединения

Ацетилацетонат галлия,



представляет собой твердое летучее вещество, которое плавится при 194° ; имеет октаэдрическую структуру.

Оксинат галлия,



Триоксалатогаллаты, $\text{Me}_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ и т. д.), получают обработкой солей трехвалентного галлия избытком оксалатов щелочных металлов.

Кроме приведенных соединений, известны и другие, например перхлорат $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксихлорид $6\text{GaOCl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, селенат $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 16$ или 22 , селенид Ga_2Se_3 , теллурид Ga_2Te_3 .

Соединения двухвалентного галлия

Соединения двухвалентного галлия неустойчивы, так как они легко окисляются или диспропорционируют в соединения трехвалентного галлия и металлический галлий или в соединения одновалентного галлия:



Оксид галлия, GaO , получают восстановлением Ga_2O_3 водородом при $730-830^\circ$:

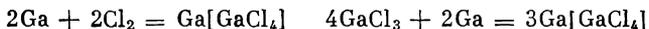


Двухфтористый галлий, GaF_2 , образуется в результате неполного сгорания металлического галлия во фторе (800°) или взаимодействием фтористоводородной кислоты с металлическим галлием при нагревании:



GaF_2 представляет собой твердое бесцветное трудно растворимое в воде соединение.

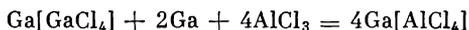
Двуххлористый галлий, GaCl_2 или $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$, получается при неполном сгорании металлического галлия в атмосфере хлора; его можно получить также, нагревая треххлористый галлий с металлическим галлием до 175° :



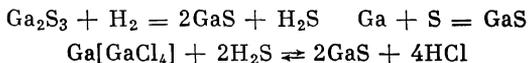
$\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ — самое устойчивое соединение двухвалентного галлия; его расплывающиеся диамагнитные бесцветные кристаллы плавятся при $170,5^\circ$, кипят при 535° и диспропорционируют в вакууме (200°) на GaCl_3 и металлический галлий. Двуххлористый галлий растворяется в холодной воде и бензоле, разлагается горячей водой и реагирует с жидким аммиаком:



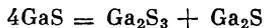
Обрабатывая двуххлористый галлий металлическим галлием в присутствии хлористого алюминия, выделяют $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$:



Моносulfид галлия, GaS , получают восстановлением sulfида трехвалентного галлия Ga_2S_3 водородом при 800° , синтезом из элементов и мокрым путем — в результате осаждения соединений двухвалентного галлия сероводородом из уксуснокислых растворов:



GaS представляет собой бесцветное вещество с плотностью $3,86 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 965° . Оно трудно растворяется в холодной воде, растворяется в кислотах и щелочах и разлагается при нагревании с водой или в вакууме по реакции:



Соединения одновалентного галлия

Соединения одновалентного галлия очень неустойчивы.

Запись галлия, Ga_2O , образуется в результате восстановления Ga_2O_3 металлическим галлием в вакууме (температура 500°).

Ga_2O представляет собой коричневато-черный порошок с плотностью $4,77 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 660° . Его очищают перегонкой в вакууме (500°). Ga_2O трудно растворяется в воде, растворяется в щелочах и кислотах и восстанавливает серную кислоту до сероводорода. При нагревании до 700° разлагается на Ga и Ga_2O_3 .

Низший sulfид галлия, Ga_2S , получают нагреванием до высокой температуры металлического галлия с H_2S .

Зеленые кристаллы или черный порошок Ga_2S имеют плотность $4,18 \text{ г/см}^3$. Они разлагаются водой, растворяются в кислотах и щелочах и термически диссоциируют, если их нагреть выше 800° .

ИНДИЙ In

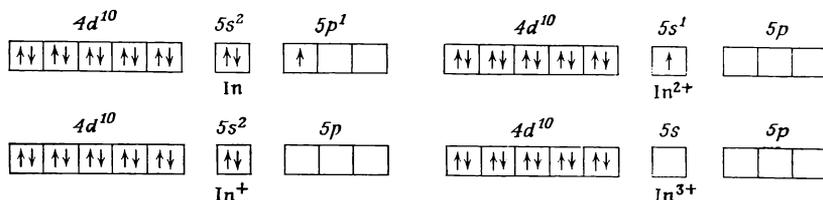
$Z = 49$; ат. вес = 114,76

Валентность III, (II), (I), заряд $3+$, $(2+)$, $(1+)$

Массовые числа основных изотопов 115 и 113

Электронная структура атома индия $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

Электронная структура атома и трех-, двух- и одновалентных ионов индия для $4d$ -, $5s$ - и $5p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1863 г. Рейх и его ассистент Рихтер исследовали спектральным методом хлористый цинк, полученный из фрайбергской обманки, и обнаружили в нем новый элемент, который назвали индием по специфическим линиям его спектра — индиго.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Индий встречается в природе в виде соединений (чаще всего — сульфида), которые присутствуют в малой концентрации в некоторых рудах, например в цинковых (обманки-сфалериты), кадмиевых (гринокит), свинцовых, оловянных, висмутовых, вольфрамовых. Сложный минерал свинца, сурьмы и олова цилиндрит содержит до 1% индия. Минералы, из которых получают индий, имеются в СССР, Румынии, Швеции, Финляндии, Италии, Польше, Чехословакии, США, Канаде, Перу, Японии и других странах.

Содержание индия в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$ вес. %.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИЯ

Индий получают из отходов переработки концентратов цинковых руд (обманок-сфалеритов), кадмиевых руд (гринокита), а также свинцовых и оловянных руд.

При флотации сложных руд, содержащих цинк, свинец и медь, индий большей частью переходит в цинковые концентраты, в меньшем количестве — в свинцовомедные и железные концентраты,

а также в отходы. В результате обработки сухим путем концентратов цинка получают цинк-сырец, который содержит свинец, индий и другие металлы. Сплав цинк — свинец — индий в процессе охлаждения разделяется на два слоя в соответствии с растворимостью свинца в цинке. Верхний слой богат цинком и содержит 0,05—0,1% индия, а нижний слой содержит много свинца и 0,5—1,2% индия. При мокрой обработке концентратов сложных минералов, в состав которых входят цинк, свинец, индий, медь и другие металлы, индий переходит как в свинец, так и в шлак.

Отходы гидрометаллургической переработки концентратов цинковых руд (для получения кадмия), а также отходы, полученные в результате прокаливания и отгонки производных цинка и рафинирования свинца растворяют в серной кислоте. Затем из раствора выделяют губчатый металлический индий путем цементации на цинковых или алюминиевых пластинках. Иногда его осаждают в виде фосфата 10%-ным раствором однозамещенного ортофосфата натрия.

С помощью NaOH фосфат переводят в гидроокись индия $\text{In}(\text{OH})_3$; после прокаливании она переходит в окись In_2O_3 , которую и используют для получения металлического индия.

После рафинирования цинка-сырца перегонкой в ректификационных колонках металлический индий остается в колонке вместе с расплавленным свинцом. Сплавы, образующиеся при окислительном рафинировании (в три стадии с помощью PbCl_2 и NaCl; NaOH и NaCl; NaCl и NaNO_3) свинцового сплава с 1—7% индия обрабатывают H_2SO_4 ; этот раствор используют для отделения индия.

Пропуская воздух и пары воды над неочищенным расплавленным свинцом, содержащим индий, выделяют окись индия и окислы олова, цинка, железа и меди. Действием серной кислоты на эти окислы получают растворимые сульфаты цинка, железа, индия, меди и олова, которые при pH 5,5—4 вместе с ZnO переходят в $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эти гидроокиси растворяют в H_2SO_4 , превращая их в сульфаты, затем осаждают NaOH снова в виде гидроокисей. Соляной кислотой их переводят в хлориды, а из растворов хлоридов цементацией на алюминии осаждают индий.

По другому методу отходы производства цинка и свинца обрабатывают серной кислотой, затем из растворов сероводородом осаждают тяжелые металлы, а индий осаждают аммиаком в виде гидроокиси $\text{In}(\text{OH})_3$. Обработкой гидроокиси индия минеральной кислотой получают раствор, из которого можно извлечь индий цементацией алюминием или цинком, электролизом или с помощью ионообменных смол.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИНДИЯ

Металлический индий получают электролизом кислых растворов треххлористого индия, сульфата трехвалентного индия или $\text{In}(\text{OH})_3$, растворенного в муравьиной кислоте.

Восстанавливая окись In_2O_3 водородом, магнием или углем, получают серый порошок металлического индия.

Из раствора треххлористого индия (его получают растворением $\text{In}(\text{OH})_3$ в HCl) алюминием, магнием или металлическим цинком можно выделить губчатый металлический индий.

Губчатая масса или порошок металлического индия очень активны. Поэтому для предохранения от окисления их плавят под защитным слоем из NaOH или смеси равных количеств NaOH с KOH , парафина и парафинового масла, а затем отливают в виде брусков.

Для получения металлического индия применяют окись, хлорид или сульфат трехвалентного индия.

Электролиз кислых растворов различных соединений трехвалентного индия

В процессе электролиза молярного раствора треххлористого индия (содержащего 100 г/л NaCl и 1 г/л клея и подкисленного HCl до pH 2,2—2,5) на катоде осаждается металлический индий чистоты 99,9993%, который содержит в качестве примесей Ti , Cd , Pb , Sn , Cu и Ag . Анод изготовляют из неочищенного индия, катод — из рафинированного индия. Плотность тока 1—2 а/дм², напряжение 1—2,5 в.

Электролизеры в форме параллелепипедов делают из стали и изнутри облицовывают резиной. Чтобы получить металлический индий высшей степени чистоты, рекомендуется применять ртутный катод (с перемешиваемой поверхностью) для получения на катоде амальгамы индия. Во втором электролизере она служит анодом для осаждения чистого индия на твердом катоде, изготовленном из индия или титана.

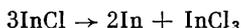
Индий получают также электролизом раствора, содержащего 20 г/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 10 г/л Na_2SO_4 , подкисленного H_2SO_4 до pH 2—2,7 (или же раствора, состоящего из 250 г In_2O_3 , 600 мл 30%-ного раствора H_2SO_4 , 250 г цитрата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с добавкой воды до объема 1 л). Анод делают из платины, катод — из металлического индия или стали. Плотность тока 1—2 а/дм², напряжение 2 в. Со стального катода металлический индий удаляют, нагревая его до 156,4°.

Часто металлический индий получают в виде губчатой массы электролизом раствора $\text{In}(\text{OH})_3$ в муравьиной кислоте; pH раствора регулируют с помощью NaOH до 2—2,2. Анод платиновый, катод алюминиевый; плотность тока 1,3 а/дм², напряжение ~2 в.

ОЧИСТКА

В зависимости от природы примесей для рафинирования индия можно применить как физические методы, основанные на различиях в температурах плавления индия и примесей, так и химические или электролитические методы.

Нагреванием неочищенного индия, содержащего около 1,5% примесей (Tl, Cd, Pb, Sn, Cu и Ag), со смесью $ZnCl_2$ с NH_4Cl при 250° выделяют шлак, богатый таллием, с небольшими примесями индия. Если температуру поднять выше, образуется шлак кадмия с большим содержанием индия. Соляная кислота переводит индий из кадмиевого шлака в монохлорид индия и треххлористый индий. Его можно восстановить до однохлористого, который диспропорционирует согласно уравнению:

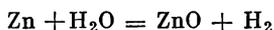


Таким образом из раствора, содержащего хлорид кадмия, выделяют губчатый индий.

Когда неочищенный индий обрабатывают избытком H_2SO_4 , в осадке остается свинец и таллий, а в раствор переходят индий, медь, серебро, висмут и другие элементы. Цементация металлическим индием приводит к тому, что осаждаются серебро, медь, висмут и свинец (если он присутствует) и не осаждаются железо, цинк, кадмий и таллий. Из сернокислых растворов таллий и кадмий можно извлечь цементацией на сплавах $Zn - Cd$ или $Zn - In$.

После отделения Pb, Tl, Ag, Cu, Bi, Cd соединения индия переводят на сернокислые растворы, из которых ионы индия адсорбируются на ионообменниках. Элюированием 0,3—1 н. раствором HCl их снова переводят в раствор, из которого цементацией на алюминии осаждают губчатый металлический индий.

Продолжительное пропускание паров воды через неочищенный индий, содержащий около 15% Zn ($300-700^\circ$), приводит к окислению цинка:



Окись цинка осаждается на поверхности индия.

Электролитическим путем индий не удастся полностью отделить от сопутствующих ему металлов. Если цинк и таллий отделяются хорошо, то кадмий, потенциал восстановления которого мало отличается от потенциала индия, удалить нельзя; приходится прибегать к испарению из расплавленного индия.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Индий представляет собой блестящий серебристо-белый тяжелый металл (плотность $7,31 \text{ г/см}^3$ в твердом состоянии и $7,03 \text{ г/см}^3$ в расплавленном). Его твердость всего 1,1—1,2 по шкале Мооса — он мягче, чем свинец. Индий тягуч и обладает малой прочностью на разрыв; он очень пластичен (легко обрабатывается давлением, путем прокатки можно получить пластины толщиной 1,5 мм, а прессованием — пластинки, стержни или проволоку). Этот металл диамагнитен, плавится при $156,4^\circ$ и кипит при 2109° .

Летучесть индия меньше, чем у цинка и кадмия; он сублимируется при нагревании в вакууме в атмосфере водорода. Электропроводность индия почти в 11 раз больше, чем у ртути; при $3,37^\circ \text{K}$ индий становится сверхпроводником.

С такими металлами, как Pb, Sn, Ga, Zn, Cd, Cu, Ag, Au, Mg, Al, Tl, Mn, As, Sb, Bi, Hg и другими, индий образует легкоплавкие сплавы. Небольшие количества индия способствуют увеличению механической прочности и химической устойчивости металлов.

Интерметаллические соединения InP , InAs , InSb , In_2Se_3 , In_2Te_3 имеют полупроводниковые свойства.

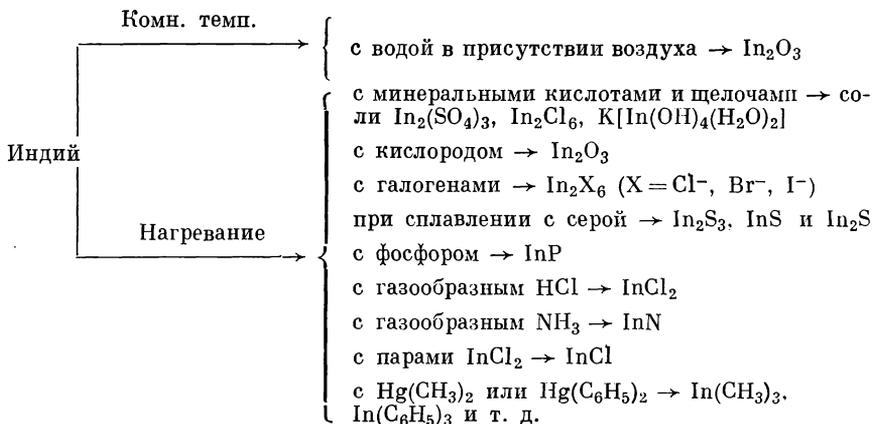
С химической точки зрения металлический индий похож на галлий. На холоду и при обычной температуре металлический индий устойчив на воздухе; он покрывается прозрачной тонкой пленкой окиси In_2O_3 , которая играет защитную роль. Если раскалить его до температуры красного каления на воздухе или в кислороде, индий воспламеняется и горит голубым пламенем, образуя In_2O_3 . В отсутствие воздуха или кислорода горячая вода не действует на индий; холодная вода на него не действует вообще.

Нагретый металлический индий реагирует с водородом, галогенами, серой, селеном, теллуром, сурьмой и азотом.

Поскольку нормальный потенциал системы In/In^{3+} составляет $-0,34 \text{ в}$, металлический индий растворяется при нагревании в концентрированных кислотах и щелочах.

Под действием дифенилртути или диметилртути металлический индий переходит при нагревании в $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Химическая активность индия иллюстрируется следующей схемой:



Хотя индий и не токсичен для человека, все же его не разрешено применять в пищевой и фармацевтической промышленности. В малых дозах соединения индия стимулируют рост волос.

ПРИМЕНЕНИЕ

Из металлического индия изготавливают подшипники скольжения для авиационных и дизельных автомобильных моторов. На его основе готовят легкоплавкие сплавы и сплавы для соединения металлических, стеклянных и керамических деталей. Сплавы индия применяются также в зубоорудной технике. Индий и его соединения InP , InAs и InSb используют в полупроводниковой промышленности, металл в виде листочков — в ядерной технике; из него изготавливают также сильные рефлекторы и автомобильные фары.

Для уменьшения трения и износа деталей авиационных и автомобильных двигателей на поверхность подшипников скольжения наносят слой индия толщиной 0,025 мм; при термической обработке индий диффундирует вглубь металла. Применяют также сплавы, состоящие из 66,8% Pb, 25% Sb, 5% Sn, 1,2% As, 2% In или 1—1,25% Ag, 0,25% Cu, 0,3—0,4% In, остальное кадмий.

В гальванотехнике для покрытия свинца, меди, сплавов меди (в частности, латуней), серебра и алюминия можно использовать ванны, содержащие соли индия, например InCl_3 .

На железо и сталь перед покрытием индием осаждают промежуточные слои из меди, кадмия, цинка, серебра или золота, которые легко легируются индием.

Смесь индия с графитом применяют в качестве смазки, уменьшающей трение между движущимися частями двигателей внутреннего сгорания, тормозных систем и т. д.

Легкоплавкие сплавы, содержащие индий, используют в литейном производстве, в вакуумной технике; из них делают предохранительные пробки в установках для тушения пожара. Известны также сплавы, содержащие 29% In, 67% Ga, 4% Zn (т. пл. 13°) и 19,1% In, 8,3% Sn, 44,7% Bi, 5,3% Cd, 22,6% Pb (т. пл. 47,2°).

Сплавы индия с оловом, свинцом, серебром и другими металлами применяют для пайки, так как они плавятся в интервале 110—250°. Примеры таких сплавов: 95% In и 5% Ag (т. пл. 145°); 90% In, 5% Ag и 5% Pb (т. пл. 147°); 90% In и 10% Ag (т. пл. 144°); 50% In и 50% Pb (т. пл. 116°); 95% In и 5% Al (т. пл. 151,5°).

Припой, содержащие индий, очень важны для современной техники, так как ими можно паять многочисленные металлы, в том числе Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Al, Ti, Zr, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, а также сплавы — латуни, нержавеющей сталь и т. д. Индиевыми припоями соединяют тонкие металлические пленки со стеклом, кварцем, керамикой.

Сплав, содержащий 37,5% Pb, 37,5% Sn и 25% In, устойчив к щелочам; поэтому его применяют для изготовления щелочных аккумуляторов, а также как припой в полупроводниковой технике. Сплав, состоящий из 32% In и 48% Sn (без примесей Mn, Au, Al, V, Si и P), используют для пайки в телевизионной технике.

В электронике нашли применение сплавы индия с Ge, As и Al. Золотые и платиновые сплавы в стоматологии содержат 0,5—5% In. Для зубных пломб применяют амальгаму, содержащую 5% In.

Индий чистоты 99,999%, сплавы, содержащие 89% In, 10% Ge и 1% Al или 94,5% In, 5% Ge, 0,5% Ga, а также фосфид, арсенид и антимонид индия, применяют в полупроводниковой технике. Индий, применяемый в полупроводниковой технике, не должен содержать примесей Ni, Cu, Al, Si, B, Mn и Au.

В ядерной промышленности из листового металлического индия делают детекторы нейтронов с энергией 1,5 эв, так как этот металл хорошо поглощает нейтроны. При бомбардировке индия нейтронами он излучает β -частицы.

Индий — лучший металл для изготовления зеркал с большой отражательной способностью, которая не ухудшается со временем. Такие зеркала устанавливают на мощных рефлекторах.

Небольшая добавка индия к вольфраму увеличивает прочность ламп накаливания.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны соединения, в которых индий является электроположительным трех-, двух- и одновалентным ионом. Наиболее устойчивы соединения трехвалентного индия. Соединения одно- и двухвалентного индия в водных растворах диспропорционируют на соединения трехвалентного индия и металлический индий:



Летучие соединения индия (например, хлорид) окрашивают пламя газовой горелки в синий цвет; спектральные линии, характерные для индия, соответствуют длинам волн 451,1 и 410,1 (нм).

Известны соединения типа ацидокомплексов.

Соединения трехвалентного индия

Соединения трехвалентного индия похожи на соединения алюминия. Так, гидроксид $\text{In}(\text{OH})_3$ имеет амфотерный характер, соли гидролизуются водой и сульфат образует с сульфатами щелочных металлов квасцы, изоморфные с алюминиевыми квасцами.

Соли трехвалентного индия бесцветны и легко растворяются в воде (за исключением оксалата, фосфата и сульфидов).

Неорганические соединения

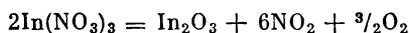
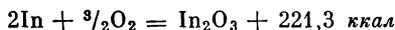
Гидрид индия, $(\text{InH}_3)_n$, получают при комнатной температуре смешиванием треххлористого индия с гидридом лития в эфирном растворе:



$(\text{InH}_3)_n$ представляет собой белое вещество, которое разлагается на элементы выше 80° . Смешивая треххлористый индий с эфирным раствором LiAlH_4 (-70°), получают гидрид индия и соединение состава $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$ — белое вещество, разлагающееся при -40° на гидрид алюминия, индий и водород.

Известен двуххлористый индийалюминат $\text{In}[\text{AlH}_4]\text{Cl}_2$.

Оксид трехвалентного индия, In_2O_3 , образуется при нагревании металлического индия выше температуры плавления на воздухе или в кислороде (индий воспламеняется и горит фиолетовым пламенем). Его можно получить и прокаливанием гидроокиси, нитрата, сульфата или карбоната трехвалентного индия:



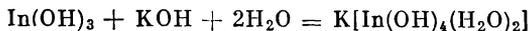
In_2O_3 представляет собой растворимый в кислотах аморфный порошок или желтые (красно-коричневые при нагревании) тригональные кристаллы с плотностью $7,18 \text{ г/см}^3$. Они плавятся при 850° с разложением, трудно растворяются в воде, кислотах и щелочах и могут быть восстановлены до металлического индия нагреванием с водородом, натрием, магнием или углем.

С оксидами некоторых двухвалентных металлов In_2O_3 образует соединения типа шпинелей. Стекло, содержащее оксид индия (в отношении In_2O_3 к массе 1 : 2000), окрашено в янтарный цвет.

Гидроокись трехвалентного индия $\text{In}(\text{OH})_3$ или $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образуется в результате обработки солей трехвалентного индия щелочами, гидроокисью аммония, органическими основаниями (гуанидином, пиперидином и т. д.), а также при гидролитическом осаждении.

$\text{In}(\text{OH})_3$ имеет вид желеобразного осадка, который трудно растворяется в воде и аммиаке, легко — в кислотах и избытке щелочей. Прокаливанием $\text{In}(\text{OH})_3$ можно перевести в In_2O_3 .

Растворяя $\text{In}(\text{OH})_3$ в щелочах, получают тетрагидроксодиаквоиндаты, например $\text{Me}[\text{In}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$:

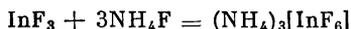


Трехфтористый индий, $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде сильно лучепреломляющих бесцветных ромбических кристаллов (растворимых в воде и кислотах, трудно растворимых в спирте и эфире) в процессе упаривания раствора, полученного обработкой гидроокиси трехвалентного индия фтористоводородной кислотой. Безводный трехфтористый индий получается при нагревании кристаллогидрата $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, либо смеси In_2O_3 и угля в присутствии фтора, либо соединения $(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$ в токе фтора:



Бесцветные кристаллы InF_3 с плотностью $4,39 \text{ г/см}^3$ плавятся при 1170° и образуют с фторидом аммония фтороиндаты состава

$(\text{NH}_4)_3[\text{InF}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})]$:

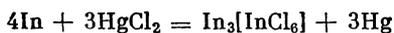


Треххлористый индий, In_2Cl_6 , образуется при нагревании смеси окиси индия In_2O_3 с углем в токе хлора или в результате сжигания металлического индия в токе хлора:



In_2Cl_6 представляет собой расплывающиеся белые чешуйки с плотностью 3,46 г/см³. Они плавятся при 586°, возгоняются при 600° (очищаются перегонкой в атмосфере CO_2), растворяются в воде с выделением большого количества тепла, подвергаясь гидролизу; трудно растворимы в спирте и эфире. Из раствора металлического индия в соляной кислоте упариванием можно выделить кристаллогидраты $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In_2Cl_6 с хлоридами щелочных металлов образует хлороиндаты общих формул $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{InCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4$, K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Нагревая металлический индий с двуххлористой ртутью в вакууме до 350°, получают твердое соединение $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$ оранжевого цвета; оно плавится при 314°:

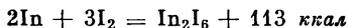


Трехбромистый индий, In_2Br_6 , получается взаимодействием паров брома, увлекаемых током CO_2 , с нагретым металлическим индием:



In_2Br_6 — желтые расплывающиеся иглы с плотностью 4,74 г/см³; они плавятся при 436° и очень легко растворяются в воде. Известны кристаллогидраты с двумя и пятью молекулами воды.

Триодистый индий, In_2I_6 , получают действием паров иода на нагретый индий:



Он образуется в виде расплывающихся на воздухе желтых кристаллов с плотностью 4,68 г/см³ и т. пл. 210°.

Сульфид трехвалентного индия, In_2S_3 , получают синтезом из элементов в вакууме, а также при сжигании металлического индия в парах серы (500°) или при пропускании сероводорода через слабокислый раствор (в уксуснокислой среде) соли трехвалентного индия.

In_2S_3 представляет собой желтый порошок или красные кристаллы с плотностью 4,90 г/см³, которые сублимируются при 850°, плавятся при 1050°, трудно растворяются в воде и не разлагаются разбавленными кислотами.

Сульфиды щелочных металлов с In_2S_3 образуют тиосоли, например $\text{NaInS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ белого цвета и KInS_2 красного цвета.

Нагревая сульфид трехвалентного индия в токе водорода, получают сульфид одновалентного индия и H_2S .

Сульфат трехвалентного индия, $In_2(SO_4)_3$, — порошок, состоящий из сероватых гигроскопических моноклинных микрокристаллов с плотностью $3,44 \text{ г/см}^3$, растворимых в воде. Известны кристаллогидраты с 3, 5, 6, 9 и 12 молекулами воды, которые можно получить упариванием растворов индия, окиси индия In_2O_3 или гидроокиси индия $In(OH)_3$ в избытке серной кислоты. Известен кислый сульфат индия состава $InH(SO_4)_2 \cdot 3,5 H_2O$.

Сульфат трехвалентного индия с сульфатами щелочных металлов образует квасцы общей формулы $Me^I In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где $Me^I = NH_4^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Нитрид индия, InN , образуется в результате реакции между аммиаком, двойным фторидом индия и аммония и металлическим индием при нагревании; его можно получить также, нагревая до 600° соединение $Na_3[InF_6]$ в атмосфере аммиака.

InN — черное кристаллическое диамагнитное вещество с плотностью $6,89-6,91 \text{ г/см}^3$.

Нитрат трехвалентного индия, $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, выделяется в виде бесцветных призматических игольчатых кристаллов, расплывающихся на воздухе, растворимых в воде и спирте. Их получают упариванием раствора металлического индия или гидроокиси трехвалентного индия в избытке азотной кислоты.

Если нагревать кристаллогидрат $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ до 100° , то образуется соединение состава $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$, а затем — In_2O_3 .

Нитрат индия с нитратами щелочных металлов и аммония образует нитраты общей формулы $Me^I [In(NO_3)_6]$ или $Me^I_2 [In(NO_3)_5]$, где $Me^I = NH_4^+$, Na^+ , K^+ .

Фосфид индия, InP , — серебристо-белое вещество, которое получают нагреванием индия и фосфора приблизительно до 700° в вакууме.

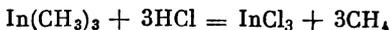
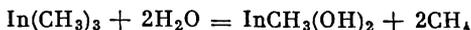
InP разлагается под действием концентрированных минеральных кислот.

Алкильные и арильные производные

Триметилиндий, $In(CH_3)_3$, образуется из металлического индия и диметилртути (100°); реакция идет в течение 8 дней.



$In(CH_3)_3$ представляет собой твердое вещество с т. пл. $88,4^\circ$ и т. кип. $135,8^\circ$; в вакууме сублимируется при комнатной температуре. Триметилиндий очень легко окисляется, реагирует с водой и HCl и не образует аммиакатов:



Триэтилиндий, $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, — жидкость, затвердевающая при -32° и кипящая при 144° .

Трипропилиндий, $\text{In}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$; т. затв. — 51° , т. кип. 178° .

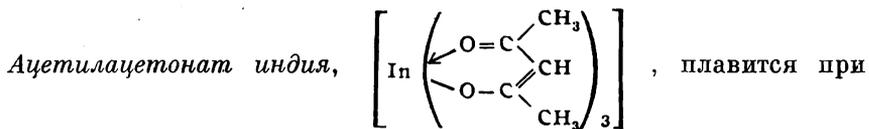
Трифенилиндий, $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получают действием металлического индия на дифенилртуть:



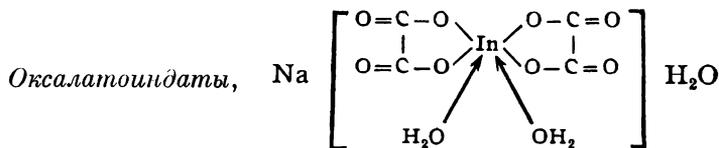
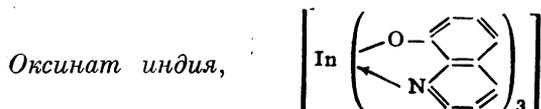
$\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ легко растворяется в хлороформе, бензоле и других растворителях, реагирует с бромом, образуя соединения $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$ и $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$ (аналогично с иодом) и окисляется до фенола и *n*-моногидроксифенила. Температура плавления трифенилиндия 208° .

Хелатные соединения

Известны нейтральные, анионные и катионные хелатные соединения индия.

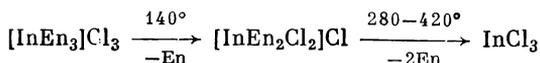


186° и сублимируется при 140° и давлении 10 мм рт. ст.



Калиевая соль содержит $2\text{H}_2\text{O}$, аммониевая соль безводна.

Триэтилендиамининдийхлорид, $[\text{InEn}_3]\text{Cl}_3$, получается взаимодействием этилендиамина с треххлористым индием. Вещество растворимо в воде; при нагревании разлагается следующим образом:



Кроме описанных соединений, известны и другие, например перхлорат $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, подат $\text{In}(\text{IO}_3)_3$, селенат $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, цианид $\text{In}(\text{CN})_3$.

Соединения двухвалентного индия

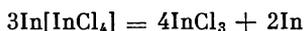
Эти соединения менее устойчивы, чем соединения трехвалентного индия, и переходят в последние в присутствии окислителей; в водном растворе они диспропорционируют на соединения трехвалентного индия и металлический или одновалентный индий согласно уравнениям



Оксид индия, InO , — серовато-белое вещество, трудно растворимое в воде и растворимое в кислотах; его получают восстановлением In_2O_3 водородом при 300° .

Двуххлористый индий, InCl_2 или $\text{In}[\text{InCl}_4]$, получается нагреванием металлического индия до 200° в токе сухого HCl .

$\text{In}[\text{InCl}_4]$ представляет собой расплывающиеся бесцветные кристаллы с плотностью $3,65 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 235° , превращаясь в желтую жидкость; т. кип. 570° . Двуххлористый индий разлагается водой с образованием треххлористого и металлического индия:

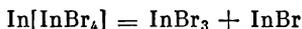


Двуххлористый индий может также диспропорционировать в воде:



Под действием кислорода двуххлористый индий переходит при нагревании в оксихлорид индия InOCl — белый порошок, мало растворимый в разбавленных кислотах.

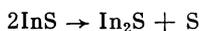
Двухбромистый индий, InBr_2 или $\text{In}[\text{InBr}_4]$, получают действием брома на металлический индий или монобромид индия при нагревании. Он представляет собой желтое твердое вещество с плотностью $4,22 \text{ г/см}^3$, т. пл. 235 ; температурой возгонки 632° . Двухбромистый индий разлагается холодной водой и растворяется в кислотах. В воде он диспропорционирует



Двухиодистый индий, InI_2 или $\text{In}[\text{InI}_4]$, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с плотностью $4,71 \text{ г/см}^3$, которое плавится при 212° и хорошо растворяется в кислотах.

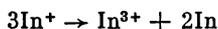
Моносulfид индия, InS , образуется в результате сплавления в вакууме серы и индия, взятых в стехиометрическом отношении. Это серый порошок с плотностью $5,18 \text{ г/см}^3$, который плавится при 692° и растворяется в HCl и HNO_3 .

Нагревание InS в вакууме приводит к его разложению на In_2S и серу:



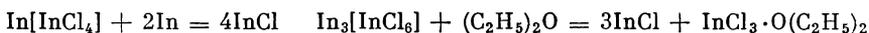
Соединения одновалентного индия

Из соединений одновалентного индия упоминаются In_2O , InCl , InBr , InI , $\text{In}[\text{InCl}_4]$, $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$, $\text{In}[\text{AlCl}_4]$, In_2S , In_2Se , In_2Te и т. д. Эти соединения в присутствии окислителей переходят в соединения трехвалентного индия. В растворе соли одновалентного индия диспропорционируют на соли трехвалентного индия и металлический индий по уравнению:



Закись индия (субокись индия), In_2O , получают восстановлением In_2O_3 водородом (400°); это черные кристаллы с плотностью $6,99 \text{ г/см}^3$, которые сублимируются в вакууме при 750° и растворяются в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4 и т. д.).

Однохлористый индий, InCl , получают обработкой $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$ металлическим индием, а также пропусканием паров двуххлористого индия над нагретым металлическим индием и экстрагированием эфиром из $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$:



InCl — твердое вещество красновато-желтого цвета, расплывающееся на воздухе; оно диамагнитно, имеет плотность $4,19 \text{ г/см}^3$, т. пл. 225° ; т. кип. $550 (608)^\circ$. InCl разлагается водой на треххлористый и металлический индий:

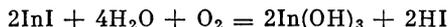


Он растворяется в кислотах и присоединяет сухой аммиак, образуя $\text{InCl} \cdot 3\text{NH}_3$.

Однобромистый индий, InBr , образуется в результате обработки $\text{In}[\text{InBr}_4]$ металлическим индием; это вещество красно-карминового цвета с плотностью $4,96 \text{ г/см}^3$, плавится при 220° , сублимируется при 662° , диспропорционирует в воде и растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода.

Однойодистый индий, InI , можно получить, нагревая металлический индий с избытком иода в токе газообразного CO_2 . Он представляет собой красно-коричневое твердое вещество с плотностью $5,31 \text{ г/см}^3$, т. пл. 351° , т. кип. $711-715^\circ$. Водой разлагается на InOH и HI , растворяется в разбавленных кислотах, плохо растворяется в спирте, эфире и хлороформе.

В присутствии кислорода однойодистый индий реагирует с водой:



Сульфид индия (субсульфид индия), In_2S , получают сплавлением в вакууме (или в токе CO_2) индия и серы, взятых в стехиометрическом отношении. Он образуется также при восстановлении водородом In_2S_3 :



In_2S — черный порошок с плотностью $5,92 \text{ г/см}^3$, т. пл. 653° . Нагреванием на воздухе его можно перевести в In_2O_3 , а в атмосфере сероводорода — в In_2S_3 (согласно обратимой реакции, приведенной выше).

ТАЛЛИЙ Тl

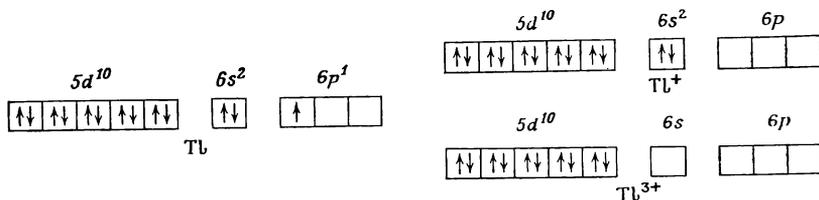
$Z = 81$; ат. вес = 204,39

Валентность I, III, (II), заряд $1+$, $3+$ и $(2+)$

Массовые числа основных изотопов 205 и 203

Электронная структура атома таллия $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^2 6p^1$.

Электронная структура атома и ионов одно- и трехвалентного таллия для $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Таллий открыл Крукс в 1861 г. спектральным методом. Название его связано с зелеными линиями спектра и происходит от греческого слова «таллос», что означает «зеленая ветка».

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Таллий — элемент, рассеянный в природе, он встречается в виде соединений (минералов и алюмосиликатов — полевых шпатов, слюд и т. д.) наряду со щелочными металлами, иногда даже в залежах калиевых солей или в сульфидах (свинцовом блеске PbS , вюрцит: ZnS , колчедане FeS_2 и т. д.). Наиболее важные минералы таллия: *лорандит* TlAsS_2 , *крукезит* $\text{Tl}_{12}\text{Cu}_5\text{Se}$, *ходкинсонит* $\text{PbS}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$. Содержание таллия в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Некоторые изотопы, такие как $^{207}\text{Tl}(\text{Ac}^{\prime\prime})$, $^{208}\text{Tl}(\text{ThC}^{\prime\prime})$, $^{210}\text{Tl}(\text{RaC}^{\prime\prime})$, встречаются в продуктах распада радиоактивных природных элементов.

ПОЛУЧЕНИЕ ТАЛЛИЯ

В настоящее время основными источниками таллия являются полиметаллические сульфиды. Окислительное прокалывание полиметаллических сульфидов (или плавление свинцовых минералов) приводит к концентрированию таллия в виде порошка (вследствие большой летучести его окислов). В процессе гидрометаллургической

переработки цинковых руд таллий переходит в раствор, из которого при очистке он частично извлекается кадмием. Обычно в отходах переработки сульфидов полиметаллических руд содержатся десятки доли процента (редко целые проценты таллия). Его извлекают из отходов производства цинка (из пыли, образующейся в результате пирометаллургической переработки обманки — вюрцита, или из осадков цементации, полученных при гидрометаллургической переработке цинка). Извлечь таллий можно либо сублимацией хлоридов, либо двойной сублимацией на воздухе при 900 и 1300° до Tl_2O в присутствии угля и обработкой серной кислотой до сульфата Tl_2SO_4 , который затем превращается в хлорид $TlCl$ или техническую гидроксид $TlOH$.

Для получения чистого металлического таллия технический хлорид или гидроксид таллия химическим путем переводят в чистый сульфат таллия.

Часто таллий встречается в осадках, образующихся при производстве серной кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАЛЛИЯ

Металлический таллий получают электролизом водного раствора сульфата таллия Tl_2SO_4 , восстановлением цинком из водного раствора сульфата таллия, восстановлением окислов Tl_2O_3 и Tl_2O водородом или окисью углерода, а также восстановлением сульфида Tl_2S водородом при нагревании.

Чтобы получить металлический таллий в компактном состоянии, промытый порошок, спрессованный и высушенный, плавят под слоем угля.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

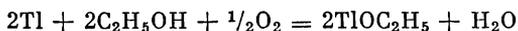
Таллий — серебристо-белый металл (с серовато-голубым оттенком), тяжелый (плотность в твердом состоянии 11,85 $г/см^3$, в расплавленном — 11,727 $г/см^3$), диамагнитный, мягкий (твердость 1,5 по шкале Мооса, он мягче свинца). Таллий можно прокатывать, прессовать; он обладает низкой прочностью на разрыв; плавится при 304,5°, кипит при 1457°. Таллий очень летуч и окрашивает пламя газовой горелки в зеленый цвет. Зеленая линия, характерная для таллия, находится в спектре при длине волны 535,1 $нм$. Электропроводность металлического таллия почти в 5 раз выше электропроводности ртути.

С медью, свинцом, ртутью, оловом, сурьмой и другими металлами таллий образует очень устойчивые с химической точки зрения сплавы.

Металлический таллий на холоду в атмосфере сухого воздуха не окисляется, окисление начинается выше 100°. В расплавленном состоянии металлический таллий горит в кислороде зеленым пламенем.

Поскольку металлический таллий корродирует в воде и во влажном воздухе с образованием TlOH и выделением водорода, его хранят под глицерином или под вазелиновым маслом, как и щелочные металлы.

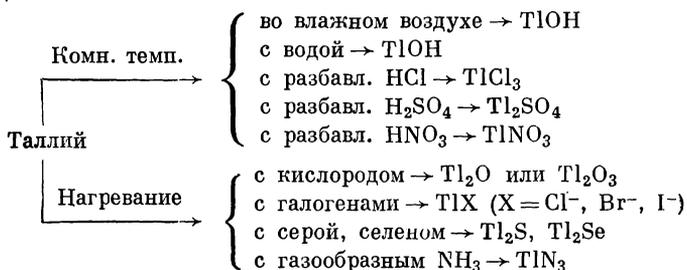
С этиловым спиртом в присутствии кислорода металлический таллий дает алкоголяты таллия:



При нагревании металлический таллий взаимодействует с галогенами, серой, селеном, теллуром и фосфором и не взаимодействует с водородом, азотом и двуокисью углерода.

Нормальный потенциал системы $\text{Tl}/\text{Tl}^+ -0,3363$ в, металлический таллий растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей одновалентного таллия и выделением водорода. Нормальный потенциал системы Tl/Tl^{3+} равен $+0,71$ в. Металлический таллий не растворяется в щелочах и жидком аммиаке.

Химическая активность металлического таллия иллюстрируется следующей схемой



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический таллий используют для получения химически устойчивых сплавов с хорошими механическими и антифрикционными свойствами. Сплавы $\text{Cu} - \text{Tl}$ и $\text{Cu} - \text{Tl} - \text{Pb}$ применяют для втулок подшипников, сплавы $\text{Tl} - \text{Hg}$ используют в термометрах, а сплавы $\text{Tl} - \text{Pb} - \text{Sn}$ благодаря высокой кислотостойкости применяют для изготовления анодов.

Таллий вместе с германием, мышьяком, сурьмой образует полупроводниковые материалы.

Сульфаты таллия Tl_2SO_4 и $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ ядовиты, их применяют для уничтожения грызунов. Оксисульфид и сульфид таллия проявляют фотоэффект, который существенно зависит от интенсивности инфракрасного излучения; из них изготавливают фотоэлектрические элементы в сигнальных предохранителях, работающих в темноте. Карбонат, иодид и бромид одновалентного таллия вводят в особые оптические стекла с большим коэффициентом рефракции. Галогениды одновалентного таллия используют в медицинских исследованиях

и в фотографии. Бромид и иодид одновалентного таллия пригодны для изготовления люминесцентных покрытий, в сцинтилляционных счетчиках для обнаружения и измерения радиоактивных излучений. Летучие соединения таллия применяют для получения зеленого монохроматического излучения.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения, в которых таллий является электроположительным одновалентным или электроположительным трехвалентным, и небольшое число соединений двухвалентного таллия. Наиболее устойчивы соединения одновалентного таллия.

Летучие соединения таллия (например, хлориды) окрашивают пламя газовой горелки в зеленый цвет. Соединения таллия ядовиты.

Соединения одновалентного таллия

Некоторые соединения одновалентного таллия похожи по свойствам на соединения щелочных металлов, другие — на соединения серебра и свинца;

Ион таллия Tl^+ , как и ионы щелочных металлов, бесцветен, мало склонен к образованию комплексных соединений и может замещать ионы щелочных металлов в квасцах. Гидроокиси и карбонаты щелочных металлов и таллия растворяются в воде, их водные растворы имеют сильно щелочную реакцию. Азиды щелочных металлов и таллия являются взрывчатыми веществами. Для таллия так же, как и для щелочных металлов, известны полииодиды и полисульфиды, например TlI_3 , KI_3 , RbI_3 , $TlNO_3$ и Tl_2S_5 , Na_2S_5 и K_2S_5 . Многие из солей таллия ($TlNO_3$, $TlClO_3$, $TlClO_4$, Tl_2CrO_4 и другие) изоморфны с соответствующими солями калия. Большинство соединений таллия, как и соединений рубидия и серебра, осаждаются в виде безводных солей.

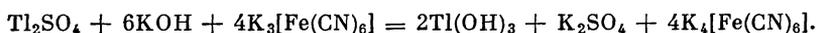
Соединения Tl_2O , $TlCl$, $TlBr$, TlI , Tl_2S , Tl_2CrO_4 похожи на соответствующие соединения серебра и двухвалентного свинца по цвету и растворимости в воде. Их растворимость составляет около 10^{-3} моль/л воды.

Таблица 47

	Tl	Ag	Cs	Rb	K	Na
F	327	435	684	760	880	993
Cl	430	455	646	717	776	801
Br	460	435	636	682	730	755
I	440	552	621	642	723	651

В табл. 47 приведены значения температур плавления для галогенидов одновалентного таллия, серебра, цезия, рубидия, калия и натрия.

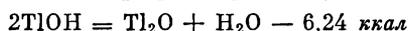
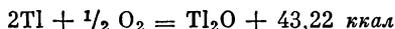
Катион Tl^+ в щелочной среде может быть окислен с помощью $K_3[Fe(CN)_6]$ до Tl^{3+} :



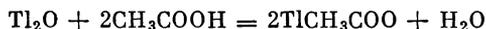
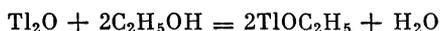
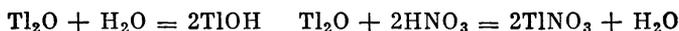
Можно легко окислить ион Tl^+ до Tl^{3+} хлорной водой.

Неорганические соединения

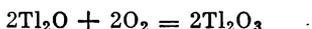
Закись таллия, Tl_2O , получают нагреванием металлического таллия до 140° или дегидратацией гидроокиси $TlOH$ при 110° в отсутствие воздуха:



Tl_2O — черный гигроскопичный порошок, который плавится при 300° , превращаясь в желтую жидкость, кипящую при 1080° и энергично действующую на стекло. Он растворяется в воде, образуя гидроокись таллия, похожую на гидроокиси щелочных металлов, в этиловом спирте (с образованием этилата таллия) и в кислотах (с образованием солей одновалентного таллия):

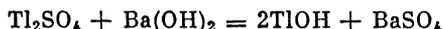
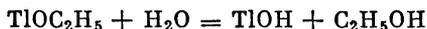


Нагреванием закиси таллия на воздухе или в кислороде можно получить трехокись таллия:



Tl_2O перегоняется при давлении 0,001 мм рт. ст. и температуре 600° и восстанавливается до металлического таллия водородом и окисью углерода.

Гидроокись одновалентного таллия, $TlOH$, можно получить, растворяя закись таллия в воде, гидролизую этилат таллия или обрабатывая водный раствор Tl_2SO_4 стехиометрическим количеством $Ba(OH)_2$:



$TlOH$ выделяется в виде желтых кристаллов, которые абсорбируют CO_2 и растворяются в воде и спирте. Водный раствор гидроокиси одновалентного таллия имеет сильно щелочной характер; он поглощает CO_2 , действует на стекло и фарфор и с растворами солей алюминия образует тетрагидроксоаквоалюминат таллия $Tl[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.

Из водного раствора гидроокиси таллия выделяется кристаллогидрат $\text{TlOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

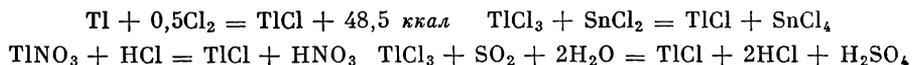
Действием этилового спирта на гидроокись таллия можно получить тетрамер этилата таллия:



Однофтористый таллий, TlF , получают обработкой окиси, гидроокиси, сульфида или карбоната одновалентного таллия фтористоводородной кислотой.

Октаэдрические бесцветные кристаллы TlF с плотностью $8,36 \text{ г/см}^3$ плавятся при 327° , кипят при 655° , растворяются в воде (в отличие от TlCl , TlBr , TlI) и плохо растворяются в спирте. Водный раствор однофтористого таллия имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза. В результате выпаривания водного раствора TlF с избытком фтористоводородной кислоты выделяются октаэдрические бесцветные кристаллы кислого фторида таллия $\text{TlH}_2\text{F}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Одноклористый таллий, TlCl , получают непосредственным взаимодействием таллия и хлора при нагревании, обработкой растворов солей одновалентного таллия (например, TlNO_3 , Tl_2SO_4 , Tl_2CO_3 , TlCH_3COO) соляной кислотой или растворами хлоридов щелочных металлов, а также восстановлением TlCl_3 в солянокислой среде двуххлористым оловом или SO_2 :



TlCl — белый кристаллический порошок с плотностью $7,02 \text{ г/см}^3$, он плавится при 430° , кипит при 806° , трудно растворяется в воде и может быть легко восстановлен до металлического таллия алюминием, магнием, углем, павелевой, винной и лимонной кислотами. Хлорная вода окисляет монохлорид таллия до треххлористого таллия. Пропуская газообразный хлор над твердым TlCl при нагревании можно получить аутокомплексы $\text{Tl}^{\text{IV}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ и $\text{Tl}^{\text{IV}}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$. Взаимодействие бромной воды с одноклористым таллием приводит к образованию смешанного галогенида $\text{TlClBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Однобромистый таллий, TlBr , получают обработкой растворов солей одновалентного таллия (TlNO_3 , Tl_2SO_4 , Tl_2CO_3 , CH_3COOTl) водным раствором бромида щелочного металла либо непосредственным взаимодействием таллия и брома при обычной температуре в присутствии спирта:



TlBr представляет собой светло-желтые кубические кристаллы с плотностью $7,56 \text{ г/см}^3$, т. пл. 460° , т. кип. 815° . TlBr трудно растворяется в воде. Если на него действовать бромом (100°), образуются бромоталлаты $\text{Tl}^{\text{IV}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_4]$, $\text{Tl}^{\text{IV}}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_6]$, а под действием хлорной воды образуются смешанный галогенид $\text{TlBrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Одноиодистый таллий, TlI, получается синтезом непосредственно из элементов при нагревании, а также обработкой солей одновалентного таллия раствором иодида щелочного металла:

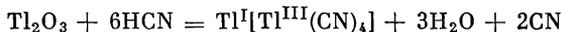


TlI получается в виде двух кристаллических модификаций — желтой орторомбической с плотностью 7,072 г/см³ и красной кубической с плотностью 7,097 г/см³. Обе формы плавятся при 440°, кипят при 824°, трудно растворимы в воде, спирте, ацетоне, пиридине и растворяются в HNO₃ и царской водке.

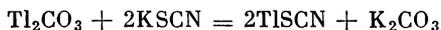
Одноиодистый таллий образует с иодом полииодид TlI·I₂ или TlI₃ (так же, как иодиды щелочных металлов).

Цианистый таллий, TlCN, получают в лабораториях, обрабатывая растворы Tl₂SO₄ цианистым барием. Иногда нейтрализуют гидроокись цианистородородной кислотой. Цианистый таллий выделяется в виде белых кристаллов, достаточно хорошо растворимых в воде (водный раствор благодаря гидролизу имеет щелочную реакцию). Обрабатывая одноцианистый таллий цианидом калия, можно получить дигианоталлат калия K[Tl(CN)₂].

Соединение Tl^I[Tl^{III}(CN)₄] образуется в результате обработки трехокиси таллия синильной кислотой:

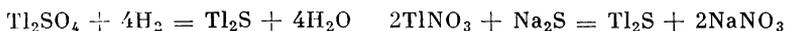


Тиоцианат таллия, TlSCN, получают обработкой растворов солей одновалентного таллия растворами тиоцианатов щелочных металлов:

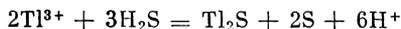


TlSCN представляет собой бесцветные тетраэдрические кристаллы, растворимые в горячей воде и плохо растворимые в спирте.

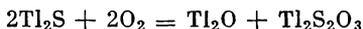
Сульфид одновалентного таллия, Tl₂S, получается сплавлением металлического таллия с серой. Иногда применяют восстановление Tl₂SO₄ водородом при нагревании или пропускают сероводород через щелочные (или подкисленные уксусной кислотой) растворы солей одновалентного таллия. Чаще используют осаждение Tl₂S из растворов солей одновалентного таллия сульфидами щелочных металлов или аммония:



Пропуская H₂S через раствор соли трехвалентного таллия, получают сульфид одновалентного таллия в смеси с серой:



Tl_2S выделяется в виде черных хрупких кристаллов с плотностью $8,4 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 443° ; они растворимы в минеральных кислотах, трудно растворимы в воде и сульфиде аммония. На воздухе Tl_2S окисляется до Tl_2O и $Tl_2S_2O_3$:



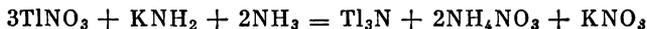
Сероуглерод с суспензией Tl_2S в щелочах образует Tl_2CS .

Сульфат одновалентного таллия, Tl_2SO_4 , можно получить, упаривая растворы металлического таллия, окиси, гидроокиси или карбоната одновалентного таллия в разбавленной H_2SO_4 .

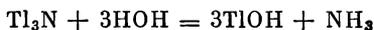
Tl_2SO_4 представляет собой диамагнитные ромбические светопреломляющие призмы, плотность которых $6,765 \text{ г/см}^3$, т. пл. 632° . Вещество восстанавливается при нагревании (до Tl_2S , а затем до металлического таллия) водородом, аммиаком, цианидом калия и т. д. Сульфат одновалентного таллия изоморфен с K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 и $CaSO_4$ и образует с сульфатом алюминия алюмоталлиевые квасцы $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, в которых таллий играет роль одновалентного металла.

Известны ванадоталлиевые квасцы $TlV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и кислый сульфат таллия $TlHSO_4$.

Нитрид одновалентного таллия, Tl_3N , получают обработкой смеси $TlNO_3$ (или $TlCl$) с KNH_2 жидким аммиаком:



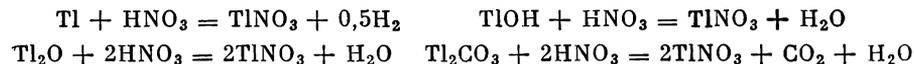
Tl_3N — неустойчивое твердое вещество, которое легко разлагается со взрывом при ударе или нагревании и гидролизуется водой:



Азид одновалентного таллия, TlN_3 , получается действием газообразного аммиака на пары металлического таллия или взаимодействием азотистоводородной кислоты с $TlNO_3$.

TlN_3 выделяется в виде твердых желтых кристаллов, которые плавятся при 334° и подвержены термической диссоциации.

Нитрат одновалентного таллия, $TlNO_3$, можно получить, обрабатывая металлический таллий, окись или карбонат одновалентного таллия азотной кислотой:



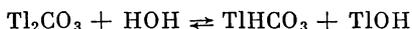
Упаривая водный раствор нитрата таллия до 61° , выделяют бесцветные ромбические призмы, а до $143,5^\circ$ — кубические бесцветные кристаллы, которые плавятся при 206° , разлагаются при 300° , растворяются в воде и ацетоне и плохо растворяются в спирте.



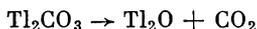
Ортофосфат одновалентного таллия, Tl_3PO_4 , выделяется в процессе упаривания раствора, полученного нейтрализацией ортофосфорной кислоты Tl_2CO_3 . Tl_3PO_4 представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с плотностью $6,89 \text{ г/см}^3$, которые растворяются в воде и плохо растворяются в спирте.

Карбонат одновалентного таллия, Tl_2CO_3 , выделяется спиртом из холодных растворов $TlOH$, насыщенных углекислым газом.

Tl_2CO_3 получается в виде бесцветных игольчатых моноклинных кристаллов с плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 273° , растворяются в воде и плохо растворяются в спирте и эфире. Водный раствор Tl_2CO_3 вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию (как и карбонаты щелочных металлов).



При нагревании Tl_2CO_3 разлагается с выделением CO_2 :



Сплавлением смеси 33,5 вес. ч. Tl_2CO_3 и 30 вес. ч. SiO_2 можно приготовить таллиевое стекло с плотностью около $4,24 \text{ г/см}^3$, похожее на драгоценные камни.

Карбонат одновалентного таллия образует с соединениями редкоземельных элементов двойные карбонаты $Tl_2CO_3 \cdot Me_2^{III}(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$, где $Me^{III} = La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Y^{3+}$ и т. д. Известен кислый карбонат таллия $TlHCO_3$.

Ацетат одновалентного таллия, CH_3COOTl , представляет собой гигроскопические шелковистые игольчатые кристаллы с плотностью $3,9 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 110° . Ацетат растворяется в воде и спирте.

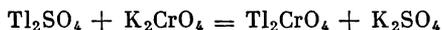
Хлорат одновалентного таллия, $TlClO_3$, выделяется при упаривании растворов, полученных обработкой Tl_2SO_4 хлоратом бария $Ba(ClO_3)_2$. Он кристаллизуется в виде бесцветных игл, растворимых в воде (плотность $5,50 \text{ г/см}^3$).

Перхлорат одновалентного таллия, $TlClO_4$, существует в двух модификациях: бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $4,9 \text{ г/см}^3$ при температуре выше 266° переходят в кубические кристаллы с температурой плавления 501° . Последние хорошо растворяются в воде.

Бромат одновалентного таллия, $TlBrO_3$, — бесцветные растворимые в воде кристаллы.

Железистосинеродистый таллий, $Tl_4[Fe(CN)_6]$, — триклинные желтые кристаллы с плотностью $4,64 \text{ г/см}^3$, трудно растворимые в воде.

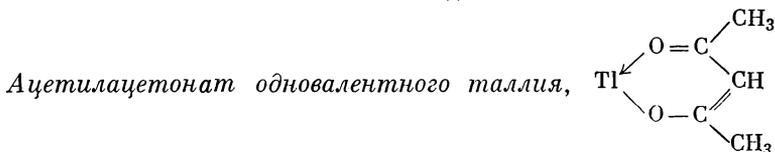
Хромат одновалентного таллия, Tl_2CrO_4 , выделяется в виде желтого осадка при обработке растворов солей одновалентного таллия раствором хромата калия:



Гексахлорплатинат одновалентного таллия, $Tl_2[PtCl_6]$, осаждают в виде желтого осадка из растворов солей одновалентного таллия платинохлористоводородной кислотой:



Хелатные соединения



получается действием ацетилацетона на $TlOH$ в спирте и представляет собой белые кристаллы, которые плавятся при 161° , растворяются в бензоле и гидролизуются водой.

Известны и другие хелатные соединения, например пропиоилацетонат (т. пл. 86°), бензоилацетонат, метилацетонат, метилбензоилацетонат одновалентного таллия, а также производные одновалентного таллия с салициловым альдегидом и ацетоуксусным эфиром.

Кроме приведенных выше соединений, известны и другие, среди них: иодат $TlIO_3$, сульфит Tl_2SO_3 , тиосульфат $Tl_2S_2O_3$, дитионат $Tl_2S_2O_6$, селенид Tl_2Se , селенит Tl_2SeO_3 , селенат Tl_2SeO_4 , теллурид Tl_2Te , теллурат Tl_2TeO_4 , нитрит $TlNO_2$, фосфит TlH_2PO_3 , фосфаты TlH_2PO_4 , $Tl_2HPO_4 \cdot 0,5 H_2O$, $TlPO_3$, $Tl_4P_2O_7$, арсенаты TlH_2AsO_4 , Tl_2HAsO_4 , Tl_3AsO_4 , метаантимонат $TlSbO_3 \cdot 2H_2O$, ванадаты $TlVO_3$, Tl_3VO_4 , $Tl_4V_2O_7$, бораты $TlBO_2 \cdot 0,5H_2O$, Tl_3BO_3 , $Tl_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$, силикаты Tl_2SiO_3 , Tl_4SiO_4 , бихромат $Tl_2Cr_2O_7$, цианат $TlCNS$, различные фториды, (например, $Tl_2[SiF_6]$, $Tl_2[GeF_6]$, $Tl[ZrF_5]$, $Tl_3[ZrF_7]$, $Tl_2[GaF_5(H_2O)]$), сульфат, нитрат, карбонат, оксалат $Tl_2C_2O_4$, пальмитат $TlC_{16}H_{31}O_2$, стеарат $TlC_{18}H_{35}O_2$ и т. д.

Соединения трехвалентного таллия

Соли трехвалентного таллия в общем менее устойчивы, чем соли одновалентного таллия, они гидролизуются водой, а их водный раствор имеет кислую реакцию. Соединения трехвалентного таллия обладают окислительными свойствами и в водном растворе могут быть легко восстановлены до соединений одновалентного таллия.

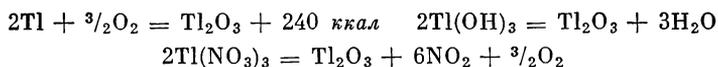
Катион Tl^{3+} желтоватый, почти бесцветный.

Галогениды трехвалентного таллия с галогенидами щелочных металлов и галогенидами одновалентного таллия дают комплексные соли общих формул $Me_4[TlX_4]$, $Me_3[TlX_6]$, $Tl_4[Tl^{III}X_4]$, $Tl_3[Tl^{III}X_6]$.

Неорганические соединения

Оксид трехвалентного таллия, Tl_2O_3 , представляет собой темно-коричневый аморфный порошок, который образуется в результате нагревания металлического таллия на воздухе или в атмосфере кисло-

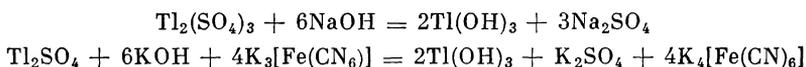
рода или при прокаливании гидроокиси (нитрата) трехвалентного таллия; его можно получить также, нагревая закись таллия на воздухе выше 100°:



Кроме аморфной коричневой модификации с плотностью 9,65 г/см³ существует черная гексагональная модификация с плотностью 10,19 г/см³ и т. пл. 759°; она трудно растворяется в воде и щелочах и растворяется в кислотах. Трехокись Tl_2O_3 , нагретая выше 759°, переходит в Tl_2O . СО восстанавливает Tl_2O_3 до металлического таллия (необходимо нагревание); хлор и фтор образуют с Tl_2O_3 соответственно TlF_3 и TlCl_3 :



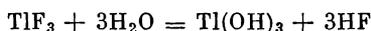
Гидроокись трехвалентного таллия, $\text{Tl}(\text{OH})_3$, получают действием щелочей или раствора аммиака либо окислением катиона Tl^+ в щелочной среде с помощью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



$\text{Tl}(\text{OH})_3$ — красновато-коричневый осадок, трудно растворимый в воде и щелочах и растворимый в разбавленных кислотах. Достаточно легкого нагревания водной суспензии $\text{Tl}(\text{OH})_3$, чтобы образовался аморфный порошок красного цвета (или желтый кристаллический порошок) TlOOH , трудно растворимый в воде и щелочах и растворимый в кислотах. Кипячение водной суспензии $\text{Tl}(\text{OH})_3$ ведет к образованию Tl_2O_3 .

Трифтористый таллий, TlF_3 , получают нагреванием окиси трехвалентного таллия в токе фтора при 300°.

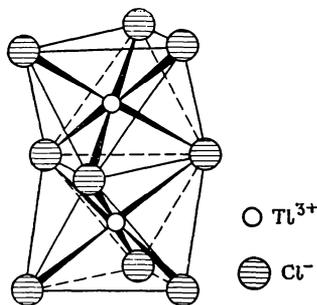
TlF_3 представляет собой белый гигроскопичный порошок с плотностью 8,36 г/см³ и т. пл. 550° (в атмосфере фтора); он трудно растворяется в концентрированной HCl и гидролизуетея водой:



Известны гексафтороталлаты общей формулы $\text{Me}_3[\text{TlF}_6]$.

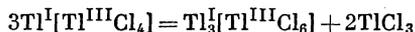
Трихлористый таллий, $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{TlOCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде орторомбических бесцветных гигроскопичных пластинок в процессе упаривания до 60—80° в присутствии хлора растворов, полученных обработкой однохлористого таллия хлорной водой. Кристаллогидрат $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, помещенный в эксикатор над H_2SO_4 или P_2O_5 , постепенно теряет кристаллизационную воду и переходит в $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, затем в $\text{TlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и, наконец, превращается в гексагональные бесцветные кристаллы TlCl_3 , которые дымят на воздухе аналогично AlCl_3 и плавятся при 60—70° под давлением (в атмосфере хлора).

$TlCl_3$ растворяется в воде. Его водный раствор имеет кислую реакцию вследствие гидролиза. Из солянокислых растворов треххлористого таллия выделяются бесцветные игольчатые кристаллы тетрахлороталлиевой кислоты $H[TlCl_4] \cdot 3H_2O$, которая в вакууме над P_2O_5 переходит в $H_2[TlOCl_3]$. С хлоридами щелочных металлов и однохлористым таллием треххлористый таллий дает хлороталлаты общей формулы $Me^I[TlCl_4] \cdot nH_2O$, $Me^I_2[TlCl_5(H_2O)] \cdot nH_2O$, $Me^I_3[TlCl_6] \cdot nH_2O$, $Me^I_3[Tl_2Cl_9] \cdot nH_2O$ ($Me^I = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$), $Tl^I[Tl^{III}Cl_4]$, $Tl^I_3[Tl^{III}Cl_6]$. В литературе упоминаются аддукты с NH_3 , C_2H_5OH , $(C_2H_5)_2O$ (и другими органическими молекулами) следующих типов: $TlCl_3 \cdot 3NH_3$, $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$, $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.



Р и с. 45. Структура аниона $[Tl_2Cl_9]^{3-}$.

Нагреванием однохлористого таллия в токе хлора был получен $Tl^I[Tl^{III}Cl_4]$, который при высокой температуре переходит в $Tl^I_3[Tl^{III}Cl_6]$ и $TlCl_3$:

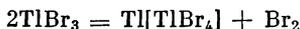


Указывается, что желтые гексагональные кристаллы $Tl_3[TlCl_6]$ имеют плотность $5,9 \text{ г/см}^3$, а $Rb_3[TlCl_6] \cdot \frac{8}{7} H_2O$ представляет собой тетрагональные кристаллы.

На рис. 45 показана структура аниона $[Tl_2Cl_9]^{3-}$, где два октаэдра соединены одной общей гранью (имеют три общие вершины).

Известны смешанные галогениды $TlCl_2Br$ и $TlClBr_2$.

Трехбромистый таллий, $TlBr_3$, образует неустойчивые гигроскопичные желтые кристаллы, растворимые в воде и спирте. При разложении $TlBr_3$ образуются желтые кристаллы $Tl[TlBr_4]$ и бром:

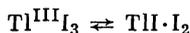


Известны кристаллогидраты $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ и $TlBr_3 \cdot H_2O$, а также гексабромоталлаты $Tl^I_3[Tl^{III}Br_6]$ и $Rb_3[TlBr_6] \cdot \frac{8}{7} H_2O$.

$Tl^I_3[TlBr_6]$ представляет собой красные гексагональные кристаллы.

Трехиодистый таллий, TlI_3 или $TlI \cdot I_2$, получается в виде черно-коричневых ромбических призм, неустойчивых, трудно растворимых в воде, при обработке солей трехвалентного таллия [например $Tl_2(SO_4)_3$] иодидом калия или присоединении иода в спиртовом растворе к моноиодиду таллия.

Между трехиодистым таллием TlI_3 и полииодидом одновалентного таллия $TlI \cdot I_2$ существует равновесие:



TlI_3 образует с иодидами щелочных металлов тетраиодоталлаты $Me^I[TlI_4]$.

Сульфид трехвалентного таллия получают сплавлением металлического таллия с серой; он представляет собой черный порошок, трудно растворимый в воде и растворимый в горячей разбавленной H_2SO_4 .

Сульфат трехвалентного таллия, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выделяют из водного раствора, образующегося при нейтрализации серной кислоты $\text{Tl}(\text{OH})_3$. Бесцветные кристаллы гептагидрата сульфата растворяются в разбавленной серной кислоте и разлагаются водой. Их применяют в качестве яда для крыс.

Упаривая раствор окиси таллия в избытке разбавленной H_2SO_4 , можно выделить бисульфат таллия $\text{TlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных кристаллов.

Сульфаты щелочных металлов с сульфатом трехвалентного таллия образуют соединения общей формулы $\text{Me}^I[\text{Tl}(\text{SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_3^I[\text{Tl}(\text{SO}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат трехвалентного таллия, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяют упариванием раствора, образованного растворением окиси или гидроокиси трехвалентного таллия в концентрированной HNO_3 .

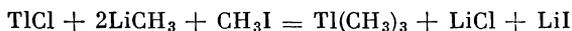
$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой расплывающиеся бесцветные ромбоэдрические кристаллы с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, которые обладают окислительными свойствами; они разлагаются водой и при нагревании выше 100° . Известна безводная соль $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ в виде бесцветных кристаллов.

Нитраты щелочных металлов образуют с нитратом трехвалентного таллия соединения типа $\text{Me}_2^I[\text{Tl}(\text{NO}_3)_5]$ и $\text{Tl}_2^I[\text{Tl}^{III}(\text{NO}_3)_5]$, в которых $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ и т. д.

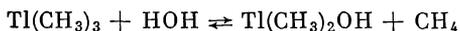
Алкильные и арильные производные

Известен ряд алкильных и арильных производных таллия.

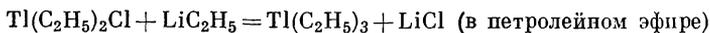
Триметилталлий, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$, образуется по реакции



$\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ — бесцветное соединение с т. кип. 147° (температура определена экстраполированием); вещество самовоспламеняется на воздухе, взрывается при нагревании выше 90° , смешивается с бензолом и гидролизуеться водой до $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$:

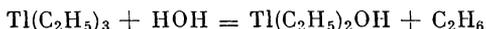


Триэтилталлий, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ получается по реакции

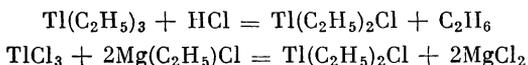


$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ представляет собой желтую жидкость с плотностью 1,97, которая затвердевает при -63° , кипит при 192° (температура

определена экстраполированием), дымит на воздухе, растворяется в эфире, не образует эфиров и гидролизуется водой:

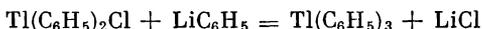


Диэтилталлийхлорид, $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, получают действием соляной кислоты на триэтилталлий или взаимодействием этилмагнийхлорида с треххлористым таллием:



Соединение $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ устойчиво, оно не реагирует с водой и кислородом воздуха.

Трифенилталлий, $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получают по реакции



$\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ плавится при 169° , окисляется на воздухе и гидролизуется до $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

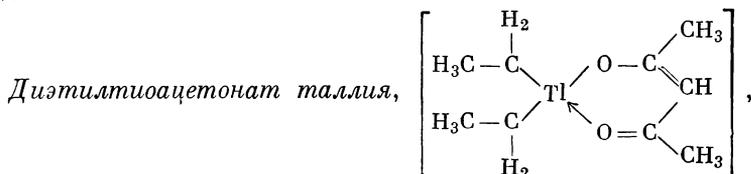
Таллийфенилдихлорид, $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, получают кипячением в воде избытка треххлористого таллия с фенилборной кислотой $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$:



Температура плавления $\text{Tl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 \sim 234^\circ$.

Хелатные соединения

Известны нейтральные, анионные и катионные комплексные соединения таллия.



представляет собой нейтральное соединение, которое получается в результате обработки диэтилетоксида таллия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlOC}_2\text{H}_5$ ацетилацетоном в петролейном эфире.

Диэтилацетонат таллия плавится при 200° , растворяется в бензоле и гидролизуется в воде.



солей трехвалентного таллия 8-оксихинолином (оксином); в качестве буфера используют CH_3COONa .

Ниже приводятся примеры *хелатных соединений с комплексными анионами и катионами*.

Диоксалатоталлиевая кислота и ее аммониевая и калиевая соли: $\text{H}[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Триоксалатоталлат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Триэтилендиаминхлорид таллия $[\text{TlEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и триэтилендиаминбромид таллия $[\text{TlEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Диэтилендиаминхлорид таллия $[\text{TlEn}_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и диэтилендиаминбромид таллия $[\text{TlEn}_2]\text{Br}_3$.

Известны и другие соединения, например иодат $\text{Tl}(\text{IO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ортофосфат $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

Соединения двухвалентного таллия

Описаны только галогениды двухвалентного таллия, которые очень неустойчивы.

Двуххлористый таллий, TlCl_2 или $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$, — бесцветное твердое вещество, разлагающееся водой.

Двухбромистый таллий, TlBr_2 или $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$, — желтое твердое вещество, которое также разлагается водой.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В главную подгруппу IV группы периодической системы входят элементы углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb).

Из элементов главной подгруппы IV группы периодической системы углерод и кремний не являются металлами, а германий, олово и свинец — типичные металлы.

Электронные структуры атомов германия, олова и свинца приводятся в табл. 48.

Таблица 48

Элемент	Z	K			L			M			N				O			P	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p			
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										$4s^2 4p^2$
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10				2	2				$5s^2 5p^2$
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14			2	6	10	2	2	$6s^2 6p^2$

Атомы этих металлов имеют на последнем электронном уровне по четыре электрона (по два на *s*-орбиталях и по два на *p*-орбиталях), а на предпоследнем электронном уровне по 18 электронов (как галлий, индий, таллий).

Германий, олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к отдаче электронов у этих элементов менее выражена, чем у атомов металлов главных подгрупп I, II и III групп; следовательно, их электроположительный характер проявляется слабее, чем у элементов главных подгрупп III, II и I групп.

В табл. 49 приведены наиболее важные константы германия, олова и свинца.

Все металлы главной подгруппы IV группы — белые, блестящие (за исключением серой модификации α -Sn) с плотностью выше 5 г/см^3 , мягкие и низкоплавкие (за исключением германия). Германий и свинец диамагнитны, а олово парамагнитно. Известно 5 природных изотопов германия, 10 — олова и 4 — свинца.

В природе германий встречается в полиметаллических сульфидах (аргиродите, германите, канфилдите), олово в виде SnO_2 (кас-

Таблица 49

	Германий Ge	Олово Sn	Свинец Pb
Цвет	Серовато-белый	β -Sn серебристо-белый α -Sn серый	Голубовато-белый
Кристаллическая структура	Кубическая (типа алмаза)	β -Sn кубическая гранецентрированная; α -Sn тетрагональная	Гранецентрированная кубическая
Атомный номер	32	50	82
Атомный вес	72,59	118,69	207,19
Атомный радиус, А	1,39	1,58	1,75
Радиус иона Me^{4+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,44; 0,53; 0,53	0,74; 0,71; 0,71	0,84; 0,84; 0,84
Атомный объем при 20°, $см^3/г-атом$	13,55	β -Sn 16,3 α -Sn 20,3	18,27
Плотность при 20°, $г/см^3$	5,35	β -Sn 7,295 α -Sn 5,846	11,34
Прочность по Бринеллю, $кг/мм^2$	190	4,2—5,2	3,8—4,2
Твердость по шкале Мооса	6,3	1,5—1,8	1,5
Температура плавления, °С	958,5	231,84	327,4
Скрытая теплота плавления, $кал/град$	—	14,2	5,86

	Германий Ge	Олово Sn	Свинец Pb	
Температура кипения, °C	2700	2362	1725	
Удельная теплоемкость при 20°, кал/г·град	0,074	0,0542	0,0306	
Коэффициент теплопроводности λ , кал·см ⁻¹ ·сек ⁻¹ ·град ⁻¹ (при 0°)	0,14	0,1528	0,08	
Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ при 0°, ом·см	11,78·10 ³	13,0	20,4	
Электропроводность (Hg = 1)	—	7,2	4,6	
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед. (при 18°)	-0,12	0,026	-0,12	
Теплота образования атомов в газообразном состоянии, ккал (при 25°)	78,44	72	46,34	
Потенциал ионизации, эв	Me → Me ⁺ + e Me ⁺ → Me ²⁺ + e Me ²⁺ → Me ³⁺ + e Me ³⁺ → Me ⁴⁺ + e Me ⁴⁺ → Me ⁵⁺ + e	8,13 15,95 34,20 45,70 93,50	7,30 14,56 30,70 39,40 80,90	7,42 14,91 31,97 42,10 69,40
Потенциал ионизации, ккал/моль	Me → Me ⁺ + e	187,4	168,3	171,1
Нормальные потенциалы для Me/Me ²⁺ (при 25°), в	—	-0,140	-0,126	
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем Me ²⁺ /Me ⁴⁺ , в	—	+0,15	+1,69	
Валентность	(II), IV	(II), IV	II, (IV)	
Массовые числа природных изотопов	74, 72, 70, 73, 76	120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114, 115	208, 206, 207, 204	
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	4,0·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	

ситерит) или в полиметаллических сульфидах (станнине, теаллите и т. д.), свинец в виде PbS (свинцового блеска), в полиметаллических сульфидах или в виде PbO , Pb_2O_3 , $PbSO_4$, $PbCO_3$, $PbMoO_4$, а также в виде фосфатов арсенатов и т. д.

Металлический германий, олово и свинец получают восстановлением при нагревании их окислов (GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , Pb_2O_3 , PbO), сульфидов (GeS_2 , PbS), галогенидов (GeX_4 , $SnCl_2$) или электролитическим восстановлением.

Для современной техники металлы подгруппы германия и их сплавы имеют особое значение.

Электроотрицательность элементов уменьшается с ростом атомного номера: C , Si , Ge , Sn , Pb . В отличие от элементов главных подгрупп I, II и III групп контраст между первым элементом (неметаллом углеродом) и последним элементом (металлом свинцом) значительно. (Напомним, что в главной подгруппе I группы все элементы имеют металлический характер.) Это различие проявляется в уменьшении сродства к водороду, снижении устойчивости гидридов (она чрезвычайно мала для свинца и исключительно высока для углеводородов) и в отношении тетрагалогенидов элементов этой подгруппы к воде.

В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий — после водорода, между медью и серебром.

При обычной температуре германий и олово индифферентны к воздуху (и кислороду), а свинец покрывается тонкой пленкой окиси и теряет металлический блеск. В воде германий и олово устойчивы, в то время как свинец окисляется растворенным в ней кислородом.

При нагревании германий, олово и свинец реагируют с галогенами (образуя GeX_4 , SnX_4 и PbX_2), с кислородом (GeO_2 , SnO_2 , PbO), серой (GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 и PbS), с конц. HCl ($GeCl_4$, $SnCl_2$ и $H_2[PbCl_4]$), с конц. H_2SO_4 [$GeO_2 \cdot nH_2O$, $Sn(SO_4)_2$ и $Pb(HSO_4)_2$].

Самый лучший растворитель германия и олова — царская водка, а свинца — разб. HNO_3 .

Концентрированные растворы щелочей переводят олово и свинец в гидроксо соединения типа $K_2[Sn(OH)_6]$ и $K_2[Pb(OH)_4]$.

Известны многочисленные простые и комплексные соединения, в которых элементы подгруппы германия имеют степень окисления $2+$ или $4+$. Самыми устойчивыми для германия и олова являются соединения четырехвалентных элементов, а для свинца — главная валентность два. Известно несколько неустойчивых соединений, соответствующих одновалентному свинцу.

Соли двухвалентных германия и олова — сильные восстановители, а соединения четырехвалентного свинца обладают сильным окислительным действием. Переход от низшей валентности к высшей осуществляется обычно в щелочной, а обратный переход — в кислой среде.

В табл. 50—55 приведены наиболее важные константы окислов, галогенидов и сульфидов подгруппы германия.

Таблица 50

Вид	GeO	SnO		PbO	
	Черные кристаллы	Серовато-черный аморфный порошок	Черные тетраэдрические (кубические кристаллы)	Красные тетрагональные кристаллы (глет)	Желтые ромбические кристаллы (массикот)
Молекулярный вес	88,589	134,689		223,189	
Плотность при 20°, г/см ³	1,825	—	6,45	9,51	8,70
Температура плавления, °C	Разл. при 500	Очень летуч при 650		886	
Температура кипения, °C	—	—		1475	
Теплота образования, ккал/моль	22,8	67,6		52,36	51,96

Дигидриды элементов подгруппы германия являются нехарактерными ковалентными соединениями, а тетрагидриды несколько более стабильны, однако и они разлагаются разбавленными кислотами или щелочами и термически диссоциируют выше 280°.

Основные свойства соединений возрастают от германия к свинцу а кислотные свойства уменьшаются в обратном порядке.

Гидроокиси подгруппы германия имеют амфотерный характер [у Ge(OH)₂ преобладают слабо кислотные свойства, а у Pb(OH)₂— слабо основные]. Они растворяются как в сильных основаниях, так и в кислотах.

Соли четырехвалентного германия, олова и свинца гидролизуются водой с образованием GeO₂·nH₂O, оловянных кислот и PbO₂. Соли кислородных кислот германия, олова и свинца для четырехвалентного состояния не характерны.

Комплексные соединения тетрагалогенидов элементов подгруппы германия с галогенидами щелочных металлов и галогенидами аммония очень устойчивы. По отношению к фтору координационное число германия равно 6, а свинца и олова — 6 или 8; в хлорсодержащих комплексах все эти элементы имеют координационное число 6. Тетрагалогениды образуют аддукты с водой, аммиаком, окислами азота, спиртами, эфирами и другими органическими соединениями.

Таблица 31

	GeF ₂	SnF ₂	PbF ₂	GeCl ₂	SnCl ₂	PbCl ₂
Вид	Очень гигроскопичные кристаллы или белый порошок	Моноклинные бесцветные призмы	Ромбические бесцветные кристаллы или белый порошок	Бесцветные кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы
Молекулярный вес	110,587	156,687	245,187	143,496	189,596	278,096
Плотность при 20°, г/см ³	—	—	8,241	—	3,95	5,85
Температура плавления, °С	Разл. выше 300	—	855	74,6	246,8	498
Температура кипения, °С	—	—	1292	Разл. при 450	623	954
Теплота образования, ккал/моль	—	—	159,3	—	81,147	85,70
Ацидокомплексы			Me[PF ₃] Me ₄ [PF ₆]	Me[GeCl ₃]	Me ₂ [SnCl ₄]	Me[PbCl ₃] Me[Pb ₂ Cl ₅] Me ₂ [PbCl ₄] Me ₃ [PbCl ₆]

Таблица 52

	GcBr ₂	SnBr ₂	PbBr ₂	GeI ₂	SnI ₂	PbI ₂
Вид	Бесцветные игольчатые кристаллы	Желтоватые ромбические кристаллы	Бесцветные призматические кристаллы	Желтые гексагональные кристаллы	Красно-оранжевые кристаллы	Золотисто-желтые гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	232,408	278,508	367,008	326,309	372,499	460,999
Плотность, г/см ³	—	5,42	6,66	—	5,28	6,46
Температура плавления, °С	122	216	373	—	320	402
Температура кипения, °С	—	620	916	—	720	954
Теплота образования, ккал/моль	—	61,41	66,35	—	35,84	41,85
Ацидокомплексы	MeI[SnBr ₃] Me ₂ [SnBr ₄] Me ₄ [SnBr ₆]	MeI[SnBr ₃] Me ₂ [SnBr ₄] Me ₄ [SnBr ₆]	MeI[PbBr ₃] Me ₂ [PbBr ₄] Me ₄ [PbBr ₆]	MeI[GeI ₃]	MeI[SnI ₃] Me ₂ [SnI ₄]	MeI[PbI ₃] Me ₂ [PbI ₄] Me ₄ [PbI ₆]

Таблица 53

Вид	GeS		SnS	PbS	
	Серовато-черные ромбические кристаллы	Красно-коричневый порошок	Коричневые ромбические кристаллы	Кубические или октаэдрические серые кристаллы	Серовато-черный аморфный порошок
Молекулярный вес	104,654		150,754	239,254	
Плотность при 20°, г/см ³	4,24	3,31	5,22	7,65	7,59
Температура плавления, °C	625		882	1112	
Теплота образования, ккал/моль	—		22,7	22,54	
Тиосоли	(NH ₄) ₂ GeS ₃		(NH ₄) ₂ SnS ₃	—	

Таблица 54

Вид	GeO ₂		SnO ₂		PbO ₂	
	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные тетраэдрические кристаллы	Белый аморфный порошок	Бесцветные тетраэдрические кристаллы	Коричневый аморфный порошок	Коричневато-черные тетраэдрические кристаллы
Молекулярный вес	104,588		150,688		239,188	
Плотность при 20°, г/см ³	4,70	6,24	7,03	6,95	—	9,36
Температура плавления, °C	1115		1625		Разл. при 290	
Температура кипения, °C	1200		Возгоняется ~ 2000		—	
Теплота образования, ккал/моль	128,1		137,8		64,41	

Сульфиды GeS, SnS и PbS плохо растворяются в воде и в разбавленных кислотах, а сульфиды GeS₂ и SnS₂ можно перевести в тиосоли обработкой сульфидом аммония.

Алкильные и арильные производные элементов подгруппы германия являются ковалентными соединениями. Тенденция к образова-

	GeF ₄	SnF ₄	PbF ₄	GeCl ₄	SnCl ₄
Вид	Бесцветный газ	Белые кристаллы	Бесцветные тетрагональные кристаллы	Дымящая бесцветная жидкость	Дымящая бесцветная жидкость
Молекулярный вес	148,584	194,684	283,184	214,402	260,502
Плотность при 20°, г/см ³	при -195° 3,148	4,78	6,7	1,874	2,23
Температура затвердевания (плавления), °С	—	Возгоняется при 705	Разл. при 600	-49,5	-33
Температура кипения, °С	-36,5	—	—	83,1	114,1
Теплота образования, ккал/моль	—	—	222,3	126,5	127,25
Ацидокомплексы	Me ₂ [GeF ₆]	Me ₂ [SnF ₆] Me ₂ [SnF ₆] Me ₃ H[SnF ₆]	Me ₃ H[PbF ₆] Me ₂ [PbF ₆]	Me ₂ [GeCl ₆]	Me ₂ [SnCl ₆] Me ₂ [SnCl ₆]·6H ₂ O

	PbCl ₄	GeBr ₄	SnBr ₄	GeI ₄	SnI ₄
Вид	Маслянистая желтая дымящая жидкость	Бесцветные октаэдрические кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Желто-оранжевые октаэдрические кристаллы	Коричневато-желтые октаэдрические кристаллы
Молекулярный вес	349,002	392,226	438,326	580,207	626,307
Плотность при 20°, г/см ³	3,18 (при 0)	3,13 (при 29)	3,35	4,32	4,47
Температура затвердевания (плавления), °С	-15	26,1	31	144	143,5
Температура кипения, °С	—	186,5	206	375	346
Теплота образования, ккал/моль	—	—	94,8	—	—
Ацидокомплексы	Me ₂ [PbCl ₆]	—	Me ₂ [SnBr ₆] Me ₂ [SnBr ₆]·nH ₂ O	—	Me ₂ [SnI ₆]

нию ковалентных связей уменьшается от германия к свинцу. Эти элементы в основном состоянии имеют только по два неспаренных электрона, значит структуры с четырьмя неспаренными электронами получаются при возбуждении атомов за счет *s*-электронов, которые принимают участие в образовании бинарных ковалентных соединений типа MeX_4 .

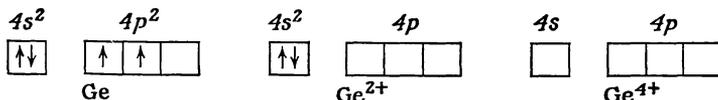
ГЕРМАНИЙ (ЭКАСИЛИЦИЙ) Ge

$Z = 32$; ат. вес = 72,59

Валентность IV, (II), заряд $4+$ и $(2+)$

Массовые числа природных изотопов 74, 72, 70, 73 и 76

Электронная структура атома германия $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^2$. Электронная структура атома и катионов германия Ge^{2+} и Ge^{4+} для $4s$ - и $4p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1886 г. Вельсбах описал новый минерал, обнаруженный в рудниках Саксонии, который он назвал аргиродитом $GeS_2 \cdot 4Ag_2S$. В том же году Винклер при спектральном анализе аргиродита открыл новый элемент и назвал его германием.

Свойства экасилиция, предсказанные в 1871 г. Д. И. Менделеевым, оказались очень близкими к свойствам германия, определенным Винклером в 1886 г. Они приведены ниже:

Свойство экасилиция

Свойство германия

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Атомный вес был определен как среднее арифметическое атомных весов четырех соседних элементов Si, Sn, Zn и Se, т. е. 72,8 2. Плотность была определена как среднее арифметическое плотностей четырех соседних элементов, т. е. 5,5 г/см³ 3. Атомный объем должен быть близок к атомному объему кремния, т. е. около 13 см³ 4. Экасилиций должен давать окисел EsO_2 с менее выраженными основными свойствами, чем у SnO_2 5. Плотность окисла EsO_2 должна быть равной 4,7 г/см³ 6. EsO_2 будет восстанавливаться как окислы олова и цинка | <ol style="list-style-type: none"> 1. Атомный вес 72,6 2. Плотность при 20° 5,46 г/см³ 3. Атомный объем 13,4 см³ 4. GeO_2 имеет слабокислые, а не основные свойства 5. GeO_2 имеет $d^{18} = 4,703$ г/см³ 6. GeO_2 легко восстанавливается при нагревании с углем или в атмосфере водорода |
|---|---|

- | | |
|--|---|
| 7. Экасилиций будет образовывать жидкий хлорид с плотностью $1,9 \text{ г/см}^3$ и т. кип. ниже 100° | 7. GeCl_4 является бесцветной жидкостью с плотностью $1,874 \text{ г/см}^3$ и т. кип. 83° |
| 8. Соединение экасилиция с водородом EsH_4 будет газообразным и более устойчивым, чем SnH_4 | 8. GeH_4 кипит при -90° |
| 9. Соединение $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ должно иметь плотность $0,96 \text{ г/см}^3$ и т. кип. 160° | 9. $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ имеет $d^{18} = 0,99 \text{ г/см}^3$, кипит при 163° |

Кроме вышеупомянутых свойств Д. И. Менделеев предвидел, что сульфид экасилиция будет растворяться в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и фторид будет образовывать со фторидом калия соединение $\text{K}_2[\text{Es}_6\text{F}_6]$, более растворимое, чем соответствующее соединение кремния.

Свойства экасилиция, предсказанные Менделеевым, были полностью подтверждены Винклером.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Германий является рассеянным элементом и распространен в природе только в виде соединений в различных минералах. Такие минералы встречаются редко и содержат мало германия. Содержание германия в земной коре составляет $7,0 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Основные минералы германия:

Аргиродит, $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$, или Ag_8GeS_6 , содержит 5—7% германия и встречается в виде серых кристаллов с металлическим блеском, которые иногда загрязнены сульфидами ртути, железа, цинка, олова и т. д.

Германит, $\text{GeS}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, или тиогерманат меди и железа, $\text{Cu}_2\text{Fe} \cdot \text{GeS}_4$ содержит 6—7% германия; розово-фиолетовые кристаллы имеют плотность $4,29 \text{ г/см}^3$ и твердость 2,5—3 по шкале Мооса. Минералы иногда бывают загрязнены сульфидами меди, цинка, свинца, олова, галлия, мышьяка и т. д.

Канфилдит, $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$, содержит около 2% германия и представляет собой разновидность аргиродита, содержащую олово.

Среди других минералов германия можно назвать ранерит, франкенин и ультрабазит.

Минералы, содержащие соединения германия, есть в Южной Африке, Конго, Австралии, Франции, СССР, США, Канаде, Англии, Японии, Бельгии, Боливии и других странах. В Румынии (в различных ее районах) германий обнаружен в концентратах цинка и меди.

Германий был обнаружен спектральным путем во многих обманках, касситеритах, ниобитах, танталитах, самарскитах, фергусонитах, тиоарсенидах меди, в метеоритном железе, найденном в Австралии, Мексике, Чили, США и других странах, а также в спектре Солнца.

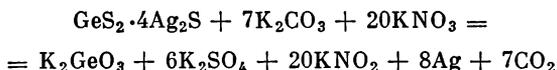
Германий содержится почти во всех силикатных породах, в нефти, угле, в листьях и корнях некоторых растений, в золе морских водорослей, в некоторых минеральных водах, в различных микроорганизмах, в крови и некоторых органах человека.

ЭКСТРАКЦИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ РУД

Германий можно извлечь из аргиродита или германита, из отходов производства цинка и отходов коксохимического производства.

Из аргиродита $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ германий извлекают в виде двуокиси или двухсернистого германия, а из германита и концентратов цинковых руд — в виде гидратированной двуокиси германия.

При плавлении смеси 5 вес. ч. порошка аргиродита с 3 вес. ч. K_2CO_3 и 6 вес. ч. KNO_3 образуется метагерманат калия:

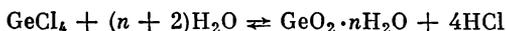


После обработки холодного сплава водой порошок серебра легко удаляется фильтрованием. Добавляя к водному раствору, содержащему K_2GeO_3 , K_2SO_4 и KNO_3 , разбавленную минеральную кислоту (HCl , H_2SO_4 или HNO_3), выделяют в виде геля гидратированную двуокись германия $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая при нагревании обезвоживается до GeO_2 .

Сплавление порошка аргиродита со смесью равных весовых частей Na_2CO_3 и серы приводит к образованию тиогерманата натрия Na_2GeS_3 , который после обработки водой и какой-либо минеральной кислотой, например H_2SO_4 , переходит в дисульфид германия.

Германит (тиогерманат меди и железа) со смесью концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 образует осадок состава $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Если пропустить через его раствор в концентрированной соляной кислоте газообразный HCl , то образуется четыреххлористый германий.

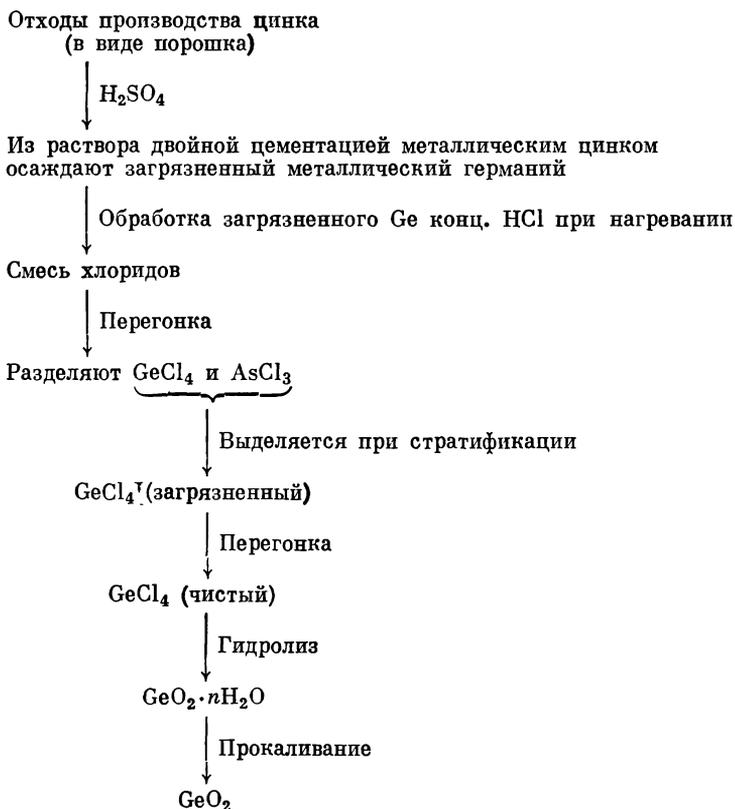
Для получения чистого $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ пары четыреххлористого германия пропускаются через сосуд с дистиллированной водой:



В процессе пирометаллургической переработки концентратов цинковых руд германий накапливается в порошке металлического кадмия, который осаждается в электрофильтрах.

Из отходов производства цинка германий удается извлечь выщелачиванием серной кислотой и двойной цементацией порошком цинка. Концентрат, полученный таким образом, содержит 4—7% германия; его обрабатывают соляной кислотой.

Нагревание смеси хлоридов приводит к тому, что GeCl_4 и AsCl_3 возгоняются и затем частично разделяются расслоением по плотности. При повторной перегонке слоя GeCl_4 получают чистый GeCl_4 , который гидролизуют до $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ниже на схеме показана переработка отходов производства по этому методу.



После обработки отходов металлургии цинка конц. HCl получается содержащий примеси $GeCl_4$, который можно очистить по вышеприведенной схеме.

Для получения германия также используют раствор или ил, остающийся после электролитического рафинирования цинка. Для этого их обрабатывают водным раствором галловой кислоты (70—80°). Образуется трудно растворимый галлат германия. После фильтрования и промывки галлат германия упаривают с конц. HCl для отгонки четыреххлористого германия, который затем переводят гидролизом в $GeO_2 \cdot nH_2O$. В сосуде после отгонки хлорида германия остается почти 96% галловой кислоты; после регенерации ее вновь вводят в цикл.

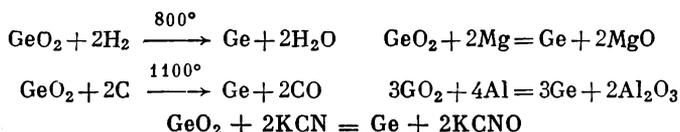
Для извлечения германия из отходов коксохимического производства порошок, содержащий следы германия, мышьяка, железа, меди, галлия и т. д., сплавляют с Na_2CO_3 и CaO, в результате образуется масса, содержащая Ge, Fe, As, Cu, Ga и другие металлы.

При разделении германий выделяется вместе с железом и мышьяком, а галлий с медью. После обработки первой смеси хлором в присутствии FeCl_3 образуется смесь хлоридов, из которой можно отогнать GeCl_4 и AsCl_3 . GeCl_4 отделяют от AsCl_3 перегонкой двух слоев этих соединений, разделяющихся по плотности.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ

Металлический германий можно получить восстановлением при нагревании двуокиси, дисульфида или тетрагалогенидов германия, термическим разложением тетрагидрида или нитрида германия и электролизом расплавленного гексафторгерманита калия $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ (1000°) или раствора GeO_2 в расплавленном криолите (1300°).

Безводную двуокись германия GeO_2 можно восстановить, нагревая ее в атмосфере водорода с углем, магнием, металлическим алюминием или сплавляя с цианидом калия:



Дисульфид германия GeS_2 и тетрагалогениды германия GeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) восстанавливают нагреванием в токе водорода:



Тetraгидрид и нитрид германия разлагаются термически по реакциям



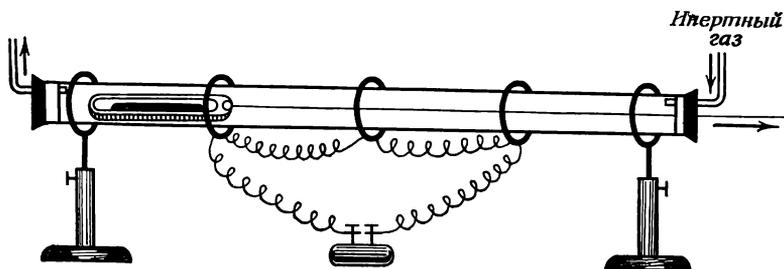
В результате восстановления или термического разложения соединений германия при температуре ниже 959° образуется порошок металлического германия. Для получения германия в компактном состоянии порошок плавят в атмосфере азота, а затем расплав отливают в виде болванок.

Электролиз соединений германия ведут в графитовых тиглях, которые играют роль катода; в качестве анода используют графитовый стержень.

ОЧИСТКА

Чтобы получить чистый металлический германий, исходные вещества, например галогениды, предварительно очищают перегонкой в вакууме или в атмосфере инертного газа, используя кварцевую аппаратуру.

Если очищать чистый германий такими методами современной металлургии, как зонная перекристаллизация, удается получить ультрачистый металлический германий. Зонную плавку металлов ведут в вакууме или в атмосфере инертного газа, обычно аргона. В цилиндрическую печь (рис. 46) с нагревающимися до высокой температуры кольцами вводят кварцевую или графитовую трубку, в которую помещена лодочка с тонким слитком спектрально чистого металлического германия. Когда лодочка медленно перемещается в кварцевой трубке (или цилиндрическая печь — вдоль кварцевой трубки), то слиток частично плавится со стороны горячего кольца.



Р и с. 46. Печь для очистки германия методом зонной плавки

При постепенном плавлении слитка наиболее легкоплавкие примеси удаляются из расплавленной зоны, более тугоплавкие остаются. Слитки германия пропускают через ряд печей с зонной плавкой, которые расположены так, чтобы металл затвердевал между кольцами. Скорость продвижения слитков не должна превышать нескольких сантиметров в час. Обычно для очистки и получения ультрачистого (ядро чистого) металлического германия делают десятки зонных плавок.

Если нужна еще более тщательная очистка, ультрачистый расплавленный германий в специальных приборах медленно кристаллизуют в виде монокристаллов; такие монокристаллы применяются в полупроводниковой технике.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Металлический германий представляет собой серовато-белые кубические кристаллы с серебристым блеском; их плотность $5,35 \text{ г/см}^3$. Они очень хрупки (нельзя обрабатывать давлением), имеют твердость 6,3 по шкале Мооса, плавятся при $958,5^\circ$ (в атмосфере азота) и кипят при 2708° . Металлический порошкообразный германий имеет коричневый или темно-серый цвет. С точки зрения магнитной восприимчивости германий — диамагнитный металл. Его характерные

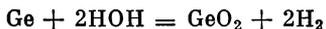
спектральные линии соответствуют длинам волн 4226,6, 3030,1 и 2651,1 А.

Известны многочисленные сплавы германия с медью, серебром, золотом, магнием, кальцием, свинцом, титаном, цирконием, торием, сурьмой, висмутом, ниобием, танталом, хромом, молибденом, ураном, марганцем, железом, кобальтом, никелем, рутением, осмием, платиной. Из наиболее важных интерметаллических соединений германия упоминаются следующие: GeCu_3 , GeCu_5 , CaGe_2 , Mg_2Ge , Ge_3Tl_5 , Ge_3Zr_5 , GeZr , GeZr_3 , Ge_3Nb_5 , Ge_3Ta_5 , GeCr_3 , Ge_3Mo_5 , GeU_3 , Ge_2Fe , GeFe_2 , Ge_2Co , GeNi_3 , Ge_2Ru , Ge_2Os и т.д. С золотом германий образует эвтектическую систему, которая содержит 24 вес. % германия и имеет постоянную точку плавления 359°. Пара $\text{Ge} - \text{Pt}$ имеет термоэлектродвижущую силу в 380 мв/град.

Металлический германий относится к категории электрических полупроводников.

Химическая активность германия невысока; в электрохимическом ряду напряжений он находится между медью и серебром.

В компактном состоянии металлический германий устойчив на воздухе при обычной температуре; воду он разлагает только будучи нагретым до 200°:



Нагревание на воздухе или в кислороде выше 700° приводит к окислению металлического германия до двуокиси GeO_2 , которая имеет структуру, подобную структуре SiO_2 .

Металлический германий взаимодействует с хлором (180°), с бромом (220°), с иодом (360°), с серой (600—700°) и образует соединения GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4 , GeS и GeS_2 . Во время термической диссоциации H_2S взаимодействует с металлическим германием, образуя GeS_2 (и в небольшом количестве GeS).

Выше 1500° металлический германий реагирует с кремнием. Нагревание германия до 700° в атмосфере NH_3 приводит к образованию Ge_3N_4 .

Порошок металлического германия восстанавливает тетрагалогениды германия до дигалогенидов; для этого необходимо нагревание.

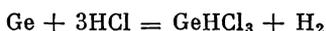
Металлический германий не растворяется в разбавленных минеральных кислотах HCl , HNO_3 и H_2SO_4 , а под действием концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании превращается в $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Конц. HCl реагирует с порошком металлического германия (температура 480—500°) согласно уравнению

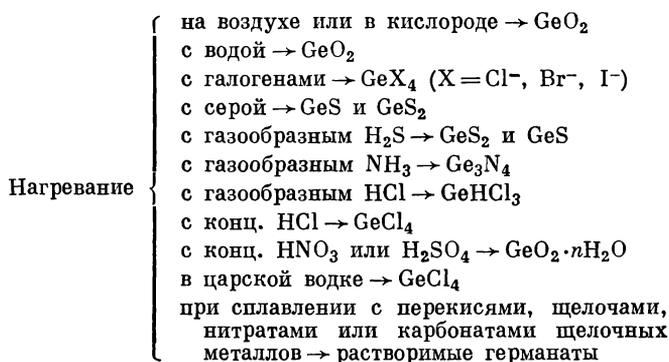


Газообразный HCl взаимодействует с горячим порошком металлического германия, образуя германохлороформ GeHCl_3 :



Металлический германий легко растворяется в царской водке, в растворах гипохлоритов или гидроокисей щелочных металлов (в присутствии перекиси водорода) и в расплавах щелочей, перекисей, нитратов и карбонатов щелочных металлов. В результате растворения германия в расплавах NaOH, KOH, Na_2O_2 , K_2O_2 , KNO_3 или K_2CO_3 образуются растворимые соли германия.

Более наглядно химическая активность металлического германия показана на следующей схеме:



С физиологической точки зрения соединения германия — очень слабые яды; однако доза в 10 мг двуокиси германия является токсичной. Некоторые соединения германия, например двуокись германия, применялись для лечения прогрессирующей анемии.

ПРИМЕНЕНИЕ

В ядерно чистом (ультрачистом) состоянии металлический германий применяют для изготовления полупроводников, используемых в электротехнике и электронике. Электронные лампы (диоды и триоды) все чаще заменяют полупроводниковыми кристаллами — транзисторами, которые намного меньше и легче, чем электронные лампы, более устойчивы к механическим воздействиям и более долговечны. В электронных устройствах кристаллы германия служат выпрямителями (диоды с кристаллом) или усилителями (триоды с кристаллом). Один транзистор занимает тысячную часть объема соответствующей электронной лампы (диода или триода), в сто раз легче и расходует только десятую часть электрического тока, необходимого для питания лампы. Появление портативных радиоприемников стало возможным благодаря транзисторам.

Кристаллы металлического германия применяют и в качестве термисторов (т. е. термосопротивлений с полупроводниками) для очень точных измерений температуры. Боллометры представляют собой приборы с термисторами, которые на расстоянии измеряют энергию излучения. Построены автоматические аппараты с термисторами для контроля работы химических установок.

Металлический германий применяют в фотоэлементах и солнечных элементах. Использование фотосопротивлений с полупроводниками позволяет приводить в движение или останавливать различные агрегаты с помощью светового луча, падающего на фоточувствительный кристалл. Это происходит в фотоэлементах, работа которых основана на свойстве полупроводников излучать электроны под действием света. Солнечные элементы применяются для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения двухвалентного и четырехвалентного германия.

Растворимость соединений германия выше, чем соединений олова и свинца. Соли обоих катионов Ge^{2+} и Ge^{4+} обладают выраженной тенденцией к гидролизу.

Соединения германия с водородом более устойчивы по сравнению с соответствующими соединениями свинца и олова. Наиболее устойчивы соединения германия, в которых он имеет высшую валентность.

Соединения двухвалентного германия

Соединения двухвалентного германия мало устойчивы, обладают четко выраженными восстановительными свойствами и склонны к переходу в более устойчивые соединения высшей валентности.

Восстановительные свойства двухвалентного германия проявляются сильнее в щелочной среде и, следовательно, окисление двухвалентного германия до четырехвалентного протекает легче в щелочной, нежели в кислой среде.

В отличие от дигалогенидов олова и свинца дигалогениды германия легче разлагаются при высокой температуре, обладают большей восстановительной способностью, легче реагируют с галогенами и более растворимы.

Неорганические соединения

Полимер дигидрида германия (полигерман), $(\text{GeH}_2)_n$, получается взаимодействием соляной кислоты с германидом кальция CaGe :



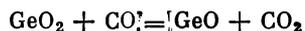
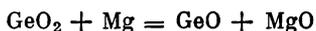
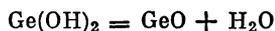
GeH_2 — белый неустойчивый аморфный порошок (на воздухе или в кислороде он разлагается со взрывом); реагирует со щелочами

и бромом:



В процессе электролиза германида натрия NaGe образуется полимер моногидрида германия (полигермин) $(\text{GeH})_n$ в виде коричнево-черного порошка, который плохо растворяется в воде, мгновенно разлагается на воздухе и взрывается при нагревании до 160° в вакууме или в атмосфере инертного газа.

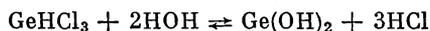
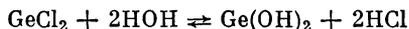
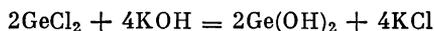
Оксид германия, GeO , получают действием двуокиси углерода на металлический германий, нагретый до $700\text{--}900^\circ$, щелочей — на двуххлористый германий, нагретый до 650° в атмосфере азота, воды или аммиака — на GeHCl_3 . GeO можно получить, прокаливая $\text{Ge}(\text{OH})_2$ в атмосфере азота, гермически восстанавливая GeO_2 магнием под слоем буры, или окисью углерода (900°), или металлическим германием (850°) в атмосфере азота:



GeO выделяется в виде черных кристаллов, которые обладают основными свойствами, разлагаются при 500° на GeO_2 и Ge , медленно окисляются в воде, плохо растворяются в HCl . GeO имеет восстановительный характер, легко окисляется перекисью водорода в GeO_2 и восстанавливает KMnO_4 .

Оксид германия при нагревании реагирует с эмалью фарфора, образуя желтую глазурь.

Гидроокись двухвалентного германия, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, получают обработкой растворов солей двухвалентного германия растворами щелочей и гидролизом солей двухвалентного германия (в процессе разложения в воде германохлороформа):

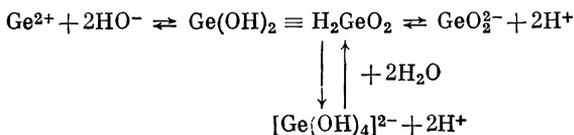


Обработывая растворы солей двухвалентного германия достаточным количеством щелочи, можно получить оксихлорид двухвалентного германия Ge_2OCl_2 в виде красного осадка:



$\text{Ge}(\text{OH})_2$ образуется в виде красно-оранжевого осадка. Если его нагревать в атмосфере CO_2 или дегидратировать над концентрированной серной кислотой, он превращается в оксид германия GeO .

Гидроокись двухвалентного германия имеет амфотерный характер:

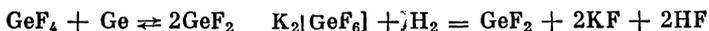


Под действием концентрированных растворов щелочей гидроокись двухвалентного германия образует тетрагидроксо соединения общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ge}(\text{OH})_4]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Растворяясь в сильных кислотах, $\text{Ge}(\text{OH})_2$ дает соли двухвалентного германия.

Германиты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{GeO}_2$ — это производные кислоты H_2GeO_2 ; они представляют собой малорастворимые соединения, которые легко гидролизуются и переходят под действием окислителей в метагерманаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{GeO}_3$.

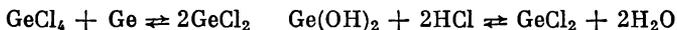
Двуфтористый германий, GeF_2 , получают действием паров GeF_4 на металлический германий, нагретый до 350° , или разложением гексафторгерманата калия в токе водорода при нагревании:



GeF_2 — бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы (или белый порошок), которые растворяются в воде и разлагаются выше 300° :



Двухлористый германий, GeCl_2 , получают, пропуская пары четыреххлористого германия над порошком металлического германия, нагретого до 350° в стеклянной трубке (из которой воздух был удален током водорода). Он образуется также при упаривании над конц. H_2SO_4 раствора $\text{Ge}(\text{OH})_2$ в конц. HCl :



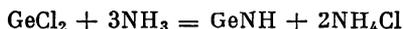
Кристаллы GeCl_2 на холоду бесцветны, но будучи нагреты приобретают оранжевый цвет. Температура плавления GeCl_2 $74,6^\circ$; он кипит при 450° и при 460° термически разлагается на GeCl_4 и металлический германий. GeCl_2 гидролизуеться водой, в спирте растворяется с трудом. С кислородом двухлористый германий образует GeO_2 и GeCl_4 , с хлоридами цезия, рубидия и с хлоргидратами алкалоидов (гидрохлорид хинина или пилокарпина) — комплексные соли:



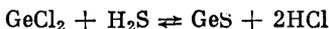
$\text{Ac}(\text{HCl})$ — гидрохлорид одноосновного алкалоида.

$\text{Ac}(\text{HCl})_2$ — гидрохлорид двухосновного алкалоида.

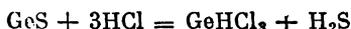
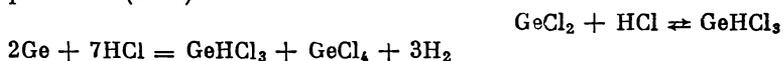
В результате реакции жидкого аммиака с двуххлористым германием образуется амид двухвалентного германия, который гидролизуется водой:



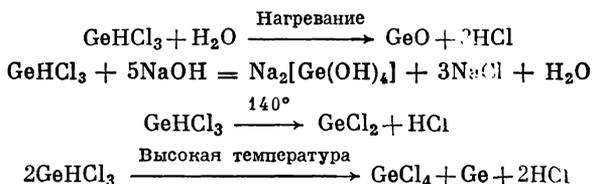
Сероводород при обычной температуре превращает двуххлористый германий в GeS:



Трихлоргерман (германохлороформ), GeHCl_3 , получается действием газообразного HCl на нагретый порошок металлического германия, на двуххлористый германий (40°) или на моносulfид германия (150°):



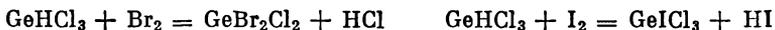
GeHCl_3 — дымящая на воздухе бесцветная жидкость с плотностью $1,93 \text{ г/см}^3$, затвердевает при -71° , кипит при $75,2^\circ$, разлагается водой, щелочами и подвергается термической диссоциации выше 140° :



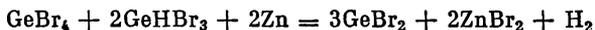
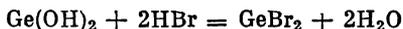
Оксью серебра германохлороформ можно перевести в GeOCl_2 , которая собирается в виде бесцветной жидкости:



Бром, иод и кислород реагируют с германохлороформом согласно уравнениям

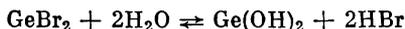


Двухбромистый германий, GeBr_2 , выделяется при упаривании над конц. H_2SO_4 раствора, полученного растворением гидроокиси двухвалентного германия в бромистоводородной кислоте. Смесь, состоящая из тетрабромида германия и германобромоформа, может быть восстановлена металлическим цинком с хорошим выходом дибромида германия:



GeBr_2 представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, которые плавятся при 122° , трудно растворяются в бензоле, раство-

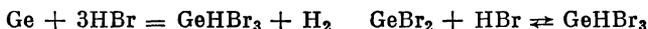
ряются в GeBr_4 , спирте, ацетоне и подвержены гидролизу:



Нагревание двухбромистого германия приводит к диспропорционированию:

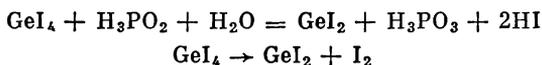


Трибромгерман (германобромформ), GeHBr_3 , получают действием газообразного HBr на металлический германий (400°) или на двухбромистый германий:



GeHBr_3 — бесцветная жидкость с температурой затвердевания -24° ; разлагается водой и щелочами.

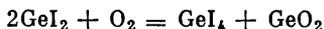
Двухиодистый германий, GeI_2 , получают восстановлением тетраиодида германия гипохлоритной кислотой H_3PO_2 или термическим разложением тетраиодида германия:



Соединение GeI_2 имеет слоистую ионную решетку и представляет собой желтые гексагональные пластинки, которые плохо растворяются в хлороформе и в CCl_4 ; выше 210° они разлагаются согласно уравнению



На воздухе двухиодистый германий окисляется до GeI_4 и GeO_2 :



Иодид германия с иодидами щелочных металлов образует соли типа $\text{NH}_4[\text{GeI}_3]$, $\text{Cs}[\text{GeI}_3]$.

Триидгерман (германоидоформ), GeHI_3 , получается при введении иодистоводородной кислоты в смесь GeO и GeO_2 :



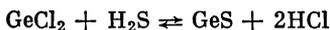
GeHI_3 — желтые кристаллы, которые выше 40° разлагаются.

Моносulfид германия, GeS , можно получить непосредственным нагреванием серы и германия до $600-700^\circ$. Чистый моносulfид лучше синтезировать, восстанавливая дисulfид германия водородом ($450-480^\circ$) или нагревая смесь дисulfида германия с металлическим германием в атмосфере CO_2 :



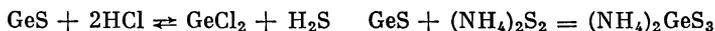
Моносulfид германия получают и мокрым путем, пропуская газообразный H_2S через слабо подкисленные растворы солей двух-

валентного германия, например по реакции:

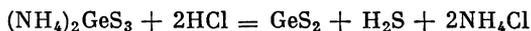


Полученный сухим путем GeS представляет собой блестящие ромбические непрозрачные кристаллы серовато-черного цвета (или красные при просвечивании), которые имеют плотность 4,01 г/см³. Они плавятся при 625° с образованием жидкости темного цвета, трудно растворяются в полисульфидах щелочных металлов и в аммиаке и легко — в расплавленном едком кали.

Моносulfид германия, полученный мокрым путем — это красно-коричневый аморфный осадок с плотностью 3,31 г/см³, он растворяется в концентрированных минеральных кислотах и в полисульфиде аммония:



В результате взаимодействия тиогерманата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{GeS}_3$ с кислотами (HCl, H₂SO₄ и т. д.) выделяется дисulfид германия в виде белого осадка:



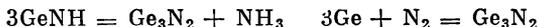
При высокой температуре моносulfид германия превращается в GeO₂ по уравнению:



Если нагревать GeS с газообразным HCl до 150°, образуется GeHCl₃ и H₂S по реакции, приведенной для получения германохлороформа.

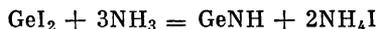
Моноселенид германия, GeSe, представляет собой коричневаточерные тетрагональные кристаллы, имеющие плотность 5,3 г/см³ и т. пл. 667°.

Итрид двухвалентного германия, Ge₃N₂, получают нагреванием имида двухвалентного германия GeNH или металлического германия в атмосфере азота до 800—950°:



Ge₃N₂ — черные кристаллы, которые сублимируются выше 650°.

Имид двухвалентного германия, GeNH, получается взаимодействием жидкого аммиака с двуиодистым или двуххлористым германием:



Различную растворимость в жидком аммиаке используют для отделения трудно растворимого имида германия от иодида аммония NH₄I (последний легко растворяется в жидком аммиаке).

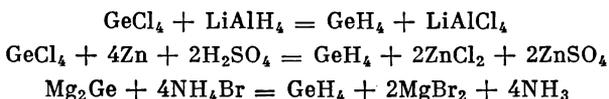
GeNH представляет собой зеленовато-желтый порошок, который бурно реагирует с кислородом и легко гидролизуетсся водой:



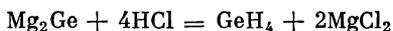
Соединения четырехвалентного германия

Соединения четырехвалентного германия легко гидролизуются и обладают некоторыми свойствами, похожими на свойства соответствующих соединений четырехвалентного олова; однако последние легче восстанавливаются. Для четырехвалентного германия соли кислородных кислот не характерны, а галогениды имеют выраженную тенденцию к образованию аддуктов. Моногерман, тетрагалогениды, алкильные и арильные производные германия являются ковалентными соединениями.

Моногерман (тетрагидрид германия), GeH_4 , получают действием LiAlH_4 на GeCl_4 в эфирном или тетрагидрофурановом растворе, обработкой раствора GeCl_4 цинком и H_2SO_4 , действием амальгамы натрия на двуххлористый германий в атмосфере водорода, реакцией растворенного в жидком аммиаке бромида аммония с интерметаллическим соединением Mg_2Ge :



Катодным восстановлением GeO_2 в конц. H_2SO_4 с использованием свинцового катода или действием соляной (серной) разбавленной кислоты на германиды магния Mg_2Ge или цинка Zn_2Ge (полученные сплавлением металлов в количествах, соответствующих интерметаллическому соединению) получают GeH_4 , загрязненный Ge_2H_6 , Ge_3H_8 и водородом:



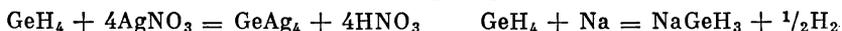
Охлаждая газообразную смесь GeH_4 и H_2 жидким воздухом, удается отделить моногерман от загрязняющего его водорода.

Моногерман GeH_4 при обычной температуре представляет собой бесцветный газ с плотностью 3,43 г/л; он ядовит, очень неприятно пахнет, сжижается при -88° , затвердевает около -166° , диссоциирует термически выше 280° . Во время хранения GeH_4 медленно разлагается на составные элементы.

Пропуская GeH_4 через нагретую до 280° стеклянную трубку, получают на ее внутренних стенках блестящее зеркало из металлического германия:

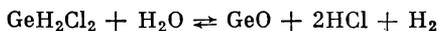


Если пропустить моногерман через раствор AgNO_3 , он осаждает черный германид серебра GeAg_4 , а когда моногерман барботирует через свежий раствор металлического натрия в жидком аммиаке, то образуется белый тригидрогерманид натрия NaGeH_3 , устойчивый только в условиях низких температур:



Уже при -40° соединение NaGeH_3 окисляется до NaH_3GeO_4 .

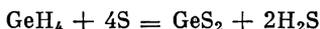
Действием газообразного HCl на тетрагидрид германия в присутствии катализатора AlCl_3 можно получить соединения состава GeH_2Cl_2 и GeH_3Cl , которые дымят на влажном воздухе, гидролизуются следами воды и могут быть разделены фракционной перегонкой:



GeH_2Cl_2 затвердевает при -68° и кипит при $69,5^\circ$, а GeH_3Cl затвердевает при -52° и кипит при 28° .

Известны также соединения GeH_2Br_2 с плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$ ($29,5^\circ$), т. затв. -15° , т. кип. 89° и GeH_3Br ($d = 2,34 \text{ г/см}^3$, т. затв. -32° , т. кип. 52°).

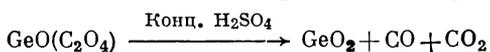
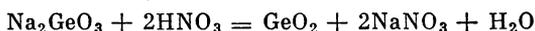
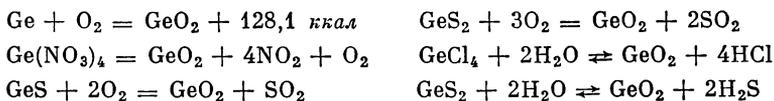
Под действием серы моногерман при нагревании превращается в дисульфид германия GeS_2 :



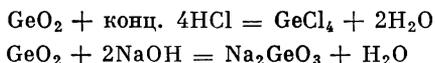
Дигерман, Ge_2H_6 , — бесцветная жидкость, затвердевающая при -109° ; т. кип. 29° , выше 220° разлагается, неустойчив к воде и растворам щелочей уже на холоду.

Тригерман, Ge_3H_8 — бесцветная жидкость с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$, т. затв. $-105,6^\circ$ и т. кип. $110,5^\circ$. Выше 194° разлагается.

Двуокись германия, GeO_2 , можно получить синтезом из элементов или прокаливанием солей германия с летучими кислотами. Она образуется также в результате окисления (кальцинирования) сульфидов и в процессе гидролиза тетрагалогенидов германия, дисульфида или эфиров ортогерманиевой кислоты. GeO_2 удается выделить, обрабатывая германиты щелочных металлов минеральной кислотой (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), металлический германий — концентрированной кислотой (HNO_3 или H_2SO_4), действуя конц. H_2SO_4 на германооксалаты и щелочами — на четыреххлористый германий:



Двуокись германия GeO_2 существует в виде двух бесцветных кристаллических модификаций (гексагональной с плотностью $4,703 \text{ г/см}^3$ и тетраэдрической с плотностью $6,24 \text{ г/см}^3$). Обе они устойчивы на воздухе, мало растворимы в воде, плавятся при 1115° , кипят при 1200° , имеют твердость около 5 по шкале Мооса. У соединения GeO_2 — амфотерный характер, оно трудно растворяется в кислотах и легче — в концентрированных растворах щелочей с образованием германатов:



Среди органических кислот, растворяющих двуокись германия, упоминаются уксусная, молочная и винная. GeO_2 плохо растворяется в конц. HNO_3 и H_2SO_4 .

Тетраэдрическая модификация GeO_2 при 1033° переходит в гексагональную.

Помимо кристаллических модификаций двуокись германия существует в виде аморфной стекловидной массы, растворимой в воде. Эта масса образуется, если резко охладить расплав GeO_2 . Она является настоящим стеклом с отражательной способностью большей, чем у силикатного стекла. В расплавленном состоянии двуокись германия прозрачна и бесцветна.

Двуокись германия можно восстановить алюминием, магнием, углеродом до металлического германия; для этого требуется нагревание.

Двуокись германия применяют для получения оптических стекол, так как при частичном замещении SiO_2 на GeO_2 получаются очень прозрачные, сильно преломляющие стекла; однако они более растворимы и более хрупки, чем обычные стекла.

Если двуокись германия получают мокрым путем, то могут образоваться различные гидраты двуокиси германия. Водные растворы двуокиси германия имеют слабокислую реакцию. Дегидратация над конц. H_2SO_4 продукта гидролиза четыреххлористого германия приводит к образованию пентагерманиевой кислоты $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$. Нейтрализуя двуокись германия карбонатом натрия, удалось получить пентагерманат натрия $\text{Na}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2, 4, 5$ и 9). Поскольку существует целый ряд германатов, формулы гидратированной двуокиси германия и германиевых кислот можно представить следующим образом:

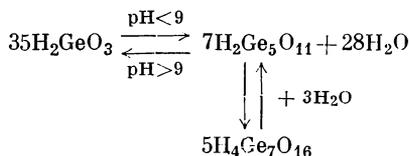
$\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	или	H_2GeO_3 — метагерманиевая кислота
$\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	или	H_4GeO_4 — ортогерманиевая кислота
$2\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	или	$\text{H}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ — дигерманиевая кислота
$4\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	или	$\text{H}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ — тетрагерманиевая кислота
$5\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,	или	$\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ — пентагерманиевая кислота
$7\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	или	$\text{H}_4\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ — гептагерманиевая кислота

Дигидрат двуокиси германия $\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в воде, образует коллоидные растворы (похожие на гель кремниевой кислоты) и имеет амфотерный характер:



В зависимости от рН раствора происходит диссоциация по кислотному или основному типу.

В водном растворе двуокиси германия в зависимости от концентрации и рН раствора может существовать моногерманат, пентагерманат или гептагерманат согласно равновесиям:



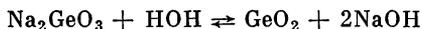
Германаты — соли германиевых кислот; *метагерманаты* — $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{GeO}_3$, *ортогерманаты* — $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{GeO}_4$, *дигерманаты* — $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Ge}_2\text{O}_5$, *тетрагерманаты* — $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{Ge}_4\text{O}_9$ и *пентагерманаты* $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+$ и т. д.).

Метагерманат лития, Li_2GeO_3 , можно получить сплавлением двуокиси германия с карбонатом лития:



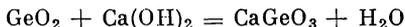
Смешивание нагретых растворов метагерманата натрия и соли лития приводит к выпадению белого желеобразного осадка метагерманата лития, который после кипячения гранулируется и высушенный до постоянного веса имеет состав $\text{Li}_2\text{GeO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Безводная соль Li_2GeO_3 плавится при 1239° .

Метагерманат натрия, $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, получают плавлением GeO_2 с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; он представляет собой гигроскопические бесцветные ромбоэдрические кристаллы с т. пл. 83° (хранить необходимо без доступа двуокиси углерода); гидролизуются водой по реакции

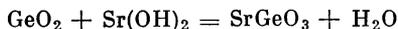


Температура плавления безводной соли Na_2GeO_3 1083° .

Метагерманат кальция, CaGeO_3 , образуется в виде белого желеобразного осадка при смешивании водного раствора GeO_2 с известковой водой



Метагерманат стронция, SrGeO_3 , — также белый желеобразный осадок; он выпадает при обработке двуокиси германия раствором гидроокиси стронция:



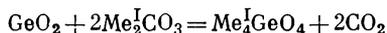
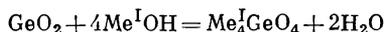
Метагерманат бария, $\text{BaGeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3$ или 5), — бесцветные октаэдры, которые выпадают при добавлении хлористого бария к раствору метагерманата натрия в присутствии избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Метагерманат меди, $2\text{CuGeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде зеленовато-голубых кристаллов, если смешивать раствор метагерманата натрия с какой-либо солью меди.

Метагерманат серебра, Ag_2GeO_3 , получают, добавляя AgNO_3 к раствору метагерманата натрия; он представляет собой коричневый порошок, трудно растворимый в воде, растворимый в кислотах и аммиаке, чувствительный к свету.

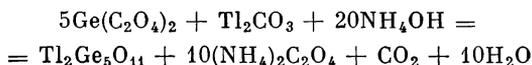
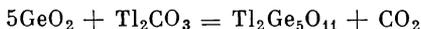
Под действием света и тепла Ag_2GeO_3 чернеет, выделяя металлическое серебро.

Ортогерманаты щелочных металлов, $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{GeO}_4$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ или K^+) получают сплавлением двуокиси германия со щелочами или карбонатами щелочных металлов (вещества берут в стехиометрическом отношении):



Ортогерманат магния, Mg_2GeO_4 , — белый аморфный порошок, растворимый в минеральных кислотах.

Пентагерманат таллия, $\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$, получают нейтрализацией 0,5%-ного раствора GeO_2 карбонатом таллия Tl_2CO_3 или обработкой оксалата германия Tl_2CO_3 и NH_4OH :



$\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ представляет собой трудно растворимые в воде, спирте и эфире белые кристаллы.

Пероксогерманаты

Если обработать концентрированные растворы метагерманатов натрия или калия пергидролем (30%-ным раствором H_2O_2), то образуются пероксогерманаты $\text{Na}_2\text{GeO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{GeO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

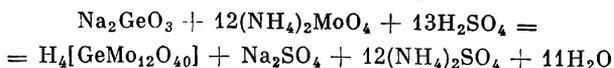
Известны также следующие соединения: $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гетерополисоединения германия

Германо-12-молибденовая кислота, $\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, представляет собой зеленовато-желтые октаэдрические кристаллы, которые очень хорошо растворяются в воде и плавятся в кристаллизационной воде при 40° .

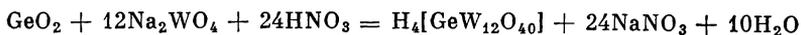
Обрабатывая 1 моль метагерманата натрия 12 молями молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, получают желтый осадок, растворимый в 60%-ном растворе H_2SO_4 .

Если не принимать во внимание промежуточные процессы, то общая реакция может быть передана уравнением



Германомолибденовую кислоту экстрагируют из сернокислого раствора эфиром, а затем упариванием эфирного раствора выделяют октаэдры описанной выше кислоты. Была приготовлена гуанидиновая соль этой кислоты.

Германо-12-вольфрамовая кислота, $\text{H}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 24$ при 36°) представляет собой белые октаэдрические кристаллы, растворимые в воде; ее получают подобно германо-12-молибденовой кислоте. Существует и другой метод: прибавляют HNO_3 к горячему раствору вольфрамата натрия, затем добавляют GeO_2 и снова HNO_3 и смесь кипятят:



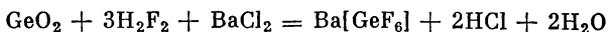
Известны и другие германо-12-вольфрамовые соединения: растворимые $\text{Na}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_4[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, трудно растворимые соли аммония, рубидия, цезия и т. д.

Германо-12-вольфрамат-анион $[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ устойчив при pH 3, а начиная с pH $\sim 4,2$ разлагается.

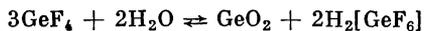
Тетрафторид германия, GeF_4 , получают термическим разложением гексафторогерманата бария ($700\text{--}750^\circ$) в кварцевой трубке:



$\text{Ba}[\text{GeF}_6]$ образуется при обработке раствора GeO_2 во фтористоводородной кислоте концентрированным раствором хлористого бария:



GeF_4 представляет собой бесцветный газ, дымящий на воздухе и гидролизующийся водой. Он действует на стекло в присутствии влаги, сильно раздражает дыхательные пути, сжижается при $-36,5^\circ$.



Изотермическим упариванием над H_2SO_4 раствора GeO_2 в концентрированной фтористоводородной кислоте можно выделить тригидрат $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде гигроскопичных игловидных кристаллов, которые легко плавятся в кристаллизационной воде и присоединяют фториды щелочных металлов, образуя гексафторогерманаты общей формулы $\text{Me}_2^I[\text{GeF}_6]$, где $\text{Me}^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$ и т. д.

Известны смешанные галогениды: GeClF_3 , GeCl_3F и GeCl_2F_2 ; они неустойчивы и разлагаются на GeF_4 и GeCl_4 .

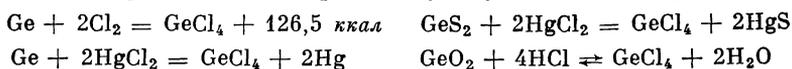
Гексафторогерманиевая кислота, $H_2[GeF_6]$, получается действием воды на тетрафторид германия по реакции, приведенной при описании свойств GeF_4 .

$H_2[GeF_6]$ — сильная кислота; получается в виде бесцветной сиропообразной жидкости, которая действует на стекло. Со щелочами и хлоридами щелочных металлов легко получают устойчивые безводные гексафторогерманаты $Me_2^I[GeF_6]$ ($Me^I = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, \frac{1}{2}Ba^{2+}$ и т. д.), которые легко кристаллизуются в кубической или гексагональной системе.

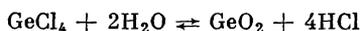
Гексафторогерманат калия, $K_2[GeF_6]$, представляет собой трудно растворимые в воде бесцветные гексагональные кристаллы с т. пл. 730° , т. кип. 835° ; соляная кислота его разлагает.

Гексафторогерманат цезия, $Cs_2[GeF_6]$, изоморфен с $K_2[PtCl_6]$ и кристаллизуется в виде желтых октаэдров с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$.

Четыреххлористый германий, $GeCl_4$, образуется при нагревании металлического германия выше 180° в атмосфере хлора, а также взаимодействием двуххлористой ртути с порошком металлического германия (120°) или с дисульфидом германия, а также при пропускании газообразного HCl через теплую суспензию GeO_2 в конц. HCl :

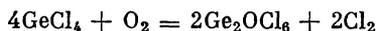


$GeCl_4$ очищают фракционной перегонкой и хранят только в закрытых ампулах во избежание взаимодействия с влагой воздуха:



Четыреххлористый германий — бесцветная жидкость, которая дымит на воздухе (так как с парами воды из атмосферы образует GeO_2); плотность $1,874 \text{ г/см}^3$, т. затв. $-49,5^\circ$, т. кип. $83,1^\circ$; $GeCl_4$ гидролизуется водой и растворяется в абсолютном спирте, эфире, P_2H_4 , CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ и других растворителях. Это соединение с полярными связями.

Под действием кислорода нагретый тетрахлорид германия в присутствии кварца или полевого шпата, которые играют роль катализатора, превращается в оксихлорид германия Ge_2OCl_6 — бесцветную жидкость с плотностью $2,057$ при 20° , затвердевающую при -60° и кипящую при 70° (давление 13 мм рт. ст.):



Из жидкого аммиака и $GeCl_4$ можно получить имид четырехвалентного германия $Ge(NH)_2$:



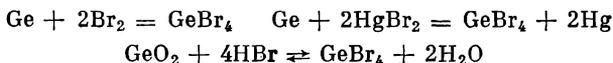
Водород частично восстанавливает $GeCl_4$ до $GeCl_2$.

Известны продукты присоединения тетрахлорида германия с аммиаком, этилендиамином, анилином, пиридином, пиперидином

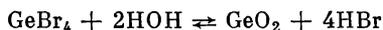
и т. д.: $\text{GeCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{GeCl}_4 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{GeCl}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{GeCl}_4 \cdot 2\text{Pu}$ и т. д.

Если добавить спирт в раствор, полученный обработкой конц. HCl смеси тетраоксида германия с хлоридом цезия, можно выделить кристаллы $\text{Cs}_2[\text{GeCl}_6]$, изоморфные с $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

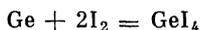
Четырехбромистый германий, GeBr_4 , получают, пропуская пары брома над нагретым до 220° порошком металлического германия, нагревая металлический германий с двухбромистой ртутью и пропуская ток HBr через теплую суспензию GeO_2 в растворе:



GeBr_4 представляет собой октаэдрические бесцветные кристаллы с плотностью $3,13 \text{ г/см}^3$, т. пл. $26,1^\circ$, т. кип. $186,5^\circ$; они растворяются в абсолютном спирте, эфире, CCl_4 , C_6H_6 и других растворителях и гидролизуются водой:



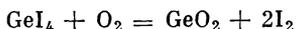
Четырехиодистый германий, GeI_4 , получается в процессе пропускания паров иода над нагретым до $212\text{—}360^\circ$ металлическим германием, а также действием конц. HI на избыток GeO_2 и обработкой GeCl_4 иодистым калием:



Желто-оранжевые (или светло-желтые при -185°) октаэдрические кристаллы GeI_4 с плотностью $4,32 \text{ г/см}^3$ плавятся при 144° , кипят при 375° , разлагаются при 445° ; они растворимы в C_6H_6 , CS_2 , CHCl_3 и гидролизуются водой:

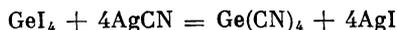


В обычных условиях четырехиодистый германий на воздухе постепенно разлагается на GeO_2 и иод:

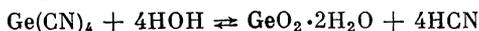


Четырехиодистый германий образует продукты присоединения с аммиаком, толуидином, хинолином и другими органическими молекулами, например $\text{GeI}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

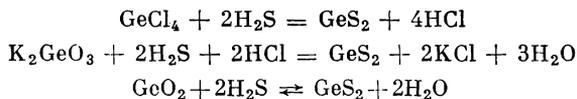
Тетрацианид германия, $\text{Ge}(\text{CN})_4$, образуется при обработке раствора тетраиодида германия в бензоле цианидом серебра AgCN в атмосфере азота (молярное отношение $\text{GeI}_4 : \text{AgCN} = 20 : 16$):



$\text{Ge}(\text{CN})_4$ представляет собой белый порошок, трудно растворимый в бензоле и эфире, разлагающийся водой и этиловым спиртом:



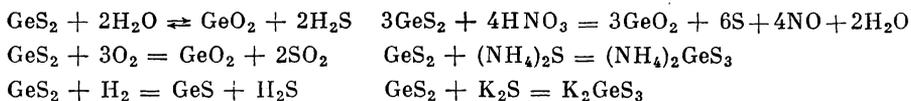
Дисульфид германия, GeS_2 , получают, пропуская сероводород через сильно кислый раствор ($\text{pH} < 2$) какой-либо соли четырехвалентного германия или подкисляя растворы тиогерманатов щелочных металлов. Синтез можно проводить и сухим путем, нагревая GeO_2 в токе H_2S до 800° :



Если нагревать порошок металлического германия в парах серы или в атмосфере сероводорода до $600\text{--}700^\circ$, то образуется дисульфид германия, содержащий примеси моносульфида:



GeS_2 — белый кристаллический порошок с плотностью $3,03 \text{ г/см}^3$. Он мало растворим в воде и медленно гидролизуется. При сильном нагревании возгоняется, нагреванием на воздухе может быть переведен в GeO_2 и SO_2 . Водородом в интервале температур $450\text{--}480^\circ$ восстанавливается до GeS . При нагревании GeS_2 с металлическим германием в токе CO_2 образуется GeS . Нагревание с HNO_3 или H_2SO_4 приводит к замене серы на кислород и превращению в двуокись GeO_2 . Дисульфид легко растворяется в аммиаке, сульфиде аммония, сульфиде и полисульфидах щелочных металлов.

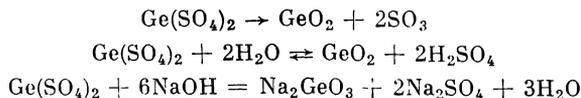


В отношении образования тиосолей германий похож на олово. Известны тиогерманаты $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{S}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, растворы которых с солями тяжелых металлов образуют трудно растворимые тиогерманаты, например Ag_3GeS_6 (аргиродит). Тиогерманаты щелочных металлов неустойчивы на воздухе и легко разлагаются.

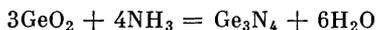
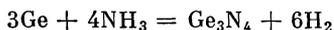
Диселенид германия, GeSe_2 , состоит из желтых ромбических кристаллов с плотностью $4,56 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 707° .

Сульфат четырехвалентного германия, $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, получают нагреванием четыреххлористого германия с трехокисью серы до 160° в стеклянной трубке в течение 12 час.

$\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ — бесцветные кристаллы с плотностью $3,92 \text{ г/см}^3$ при 22° , которые разлагаются при нагревании до 200° и реагируют с водой или разбавленными растворами щелочей:



Нитрид четырехвалентного германия, Ge_3N_4 , получают, нагревая металлический германий или двуокись германия до 700° в атмосфере NH_3 , а также нагревая до 350° имид германия:



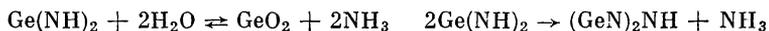
Ge_3N_4 — блестящие коричневые кристаллы с плотностью $5,25 \text{ г/см}^3$, трудно растворимые в воде и обычных растворителях; они термически диссоциируют при температуре выше $900\text{—}1000^\circ$.

Водород при нагревании восстанавливает Ge_3N_4 до металлического германия, а хлор переводит Ge_3N_4 в четыреххлористый германий.

Имид четырехвалентного германия, $\text{Ge}(\text{NH})_2$, получают действием жидкого аммиака на продукт присоединения $\text{GeCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, образующийся из аммиака и тетрахлорида германия:



$\text{Ge}(\text{NH})_2$ — легкий белый порошок, который гидролизуеться водой; нагретый до 150° он переходит в $(\text{GeN})_2\text{NH}$ с выделением аммиака:



Белое устойчивое соединение $(\text{GeN})_2\text{NH}$ разлагается выше 350° на нитрид германия Ge_3N_4 и аммиак, а нитрид выше 1000° разлагается на элементы:



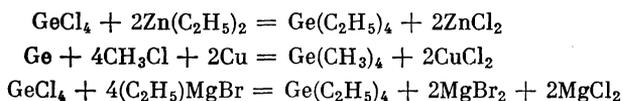
Фосфид германия, GeP , — неустойчивое твердое коричневое вещество, легко гидролизующееся водой. Оно получается при нагревании германия с фосфором в вакууме (700°).

Алкильные и арильные производные

Известны моно-, ди- и триполигерманиевые алкильные и арильные производные, галогениды алкильных и арильных производных, алкильные и арильные производные германия со щелочными металлами, а также производные, содержащие различные алкильные радикалы и производные с алкильными и арильными радикалами одновременно.

Тетраалкильные производные германия представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом, устойчивые на воздухе и в воде, трудно растворимые в воде. Они получаються в результате взаимодействия алкильных соединений цинка с тетрахлоридом германия или нагреванием германия с алкилгалогенидами в при-

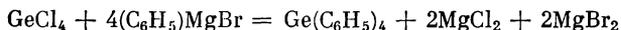
сутствии меди, а также при действии реактивов Гриньяра на тетра-хлорид германия:



$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ — бесцветная жидкость с т. кип. 44° и т. замерз. -88° . Окисляется горячей конц. HNO_3 .

$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — бесцветная жидкость с плотностью $0,991 \text{ г/см}^3$, кипит при 163° , затвердевает при -90° , реагирует со смесью дымящей HNO_3 и конц. H_2SO_4 .

Тетраарильные производные германия получают взаимодействием реактивов Гриньяра в толуоле (вместо эфира) с тетрахлоридом германия:

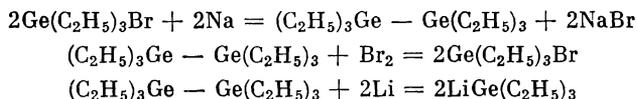


$\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ имеет температуру плавления 233° , возгоняется без разложения, трудно растворяется в воде, реагирует с раствором натрия в жидком аммиаке и не взаимодействует даже с кипящими щелочами.

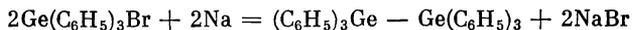
Среди алкильных и арильных производных германия известно и асимметричное соединение $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$.

Полигерманиевые алкильные и арильные производные. Слабая связь Ge — Ge в алкильных и арильных полигерманиевых производных легко может быть разорвана под действием галогенов или щелочных металлов.

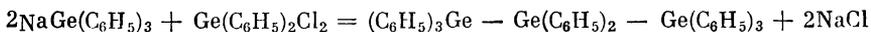
Соединение $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge} - \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ получается при нагревании $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ с металлическим натрием в течение 12 час (210°); это бесцветная, приятно пахнущая жидкость, кипящая при 265° замерзающая при -60° . Она устойчива на воздухе до температуры кипения, реагирует с бромом и литием в растворе этиламина:



$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge} - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ представляет собой твердое вещество с т. пл. 340° , растворимое в бензоле; его получают, нагревая $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ с натрием в ксилоле или тетрахлорид германия с фенилмагнийбромидом в течение 60 час.

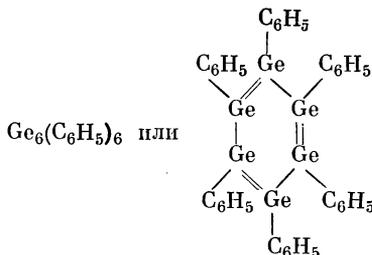


$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge} - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ получается по реакции



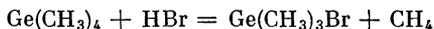
Это твердое вещество, устойчивое на воздухе и в воде с т. пл. 247°. Оно растворяется в бензоле и бромом переводится в $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ и $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$.

$\text{Ge}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8$ — твердое вещество с т. пл. 294°. Реагирует с натрием в жидком аммиаке с образованием $\text{Na}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и может быть получено обработкой $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ натрием в ксилоле.



$\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ обычно получают, действуя калием на трихлорид $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ в кипящем ксилоле (в присутствии двуокиси углерода). Такой неорганический аналог бензола * представляет собой аморфное твердое вещество, растворимое в бензоле; оно устойчиво к окислению и присоединяет 8 атомов брома (шесть атомов брома насыщают двойные связи и два атома разрывают связь Ge — Ge).

Алкилгерманийгалогениды получают действием бромистоводородной кислоты или брома на тетраалкильные производные германия в присутствии бромида алюминия:



Примеры нескольких алкилгерманийгалогенидов: $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ и т. д.

Арилгерманийгалогениды получают взаимодействием брома или бромистоводородной кислоты с тетраалкилпроизводными германия. $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ представляет собой твердое вещество, плавящееся при 111°. Алкильные и арильные производные германия со щелочными металлами [$\text{LiGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{NaGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{KGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{NaGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] получают, действуя щелочными металлами на дигерманиевые арильные и алкильные производные.

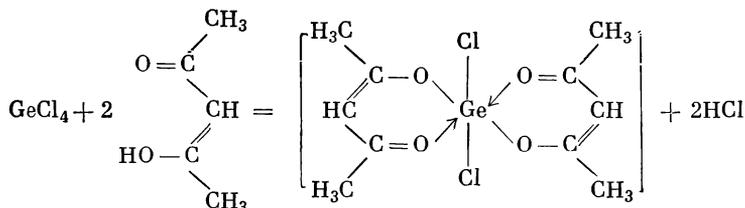
Из приведенных данных видно, что радикалы $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ имеют как бы амфотерный характер и ведут себя аналогично аниону или катиону $\text{NaGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$.

* Такая аналогия в значительной степени формальна, однако в последнее время синтезированы подобные циклы для многих элементов, и их повышенная стабильность вызывает особый интерес. — *Прим. ред.*

Хелатные соединения

Известны хелатные соединения типа неэлектролитов и комплексы с хелатными анионами, в которых германий является гексакоординированным.

В результате обработки тетрахлорида германия растворенным в хлороформе β -дикетоном образуются нейтральные β -дикетонаты, например дихлорацетилацетонат:



Кислота состава $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ может быть получена при взаимодействии GeO_2 с водным раствором щавелевой кислоты, а при растворении двуокиси в оксалате аммония могут образоваться германооксалаты различного состава, например $\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{GeO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и т. д.

ОЛОВО Sn

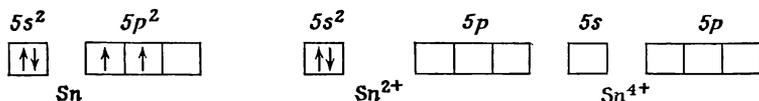
$Z = 50$; ат. вес = 118,70

Валентность II, IV, заряд $2+$ и $4+$

Массовые числа основных природных изотопов
120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114 и 115

Электронная структура атома олова $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2 5p^2$.

Электронная и атомная структура олова и катионов Sn^{2+} и Sn^{4+} для $5s$ - и $5p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Олово относится к первым элементам, ставшим известными человеку. Его получение из касситерита SnO_2 восстановлением углем или органическими веществами — очень простой металлургический процесс; он возник еще на заре цивилизации.

Почти за 6000 лет до н. э., с начала бронзового века, человек умел плавить олово, получать сплав олова с медью — бронзу (от персидского слова «бронтпсион», что означает «сплав»). Из бронзы делали орудия труда, оружие, предметы домашнего обихода и искус-

ства, украшения, а позже из нее стали изготавливать монеты, пушки, статуи и т. д.

В древности олово применяли более ограниченно, чем медь и свинец, так как большинство стран древнего мира не имело богатых залежей олова или эти залежи были далеко от центров цивилизации.

В настоящее время большое количество оловянных руд добывают в Индонезии, в Китае, Японии, Таиланде, Бирме, Лаосе, Боливии, Камеруне, Республике Чад, Родезии, США, Бразилии, Португалии и т. д.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Олово — довольно редкий металл; содержание его в земной коре составляет $8,0 \cdot 10^{-3}$ вес. %. В природе олово встречается в свободном состоянии и в виде соединений (двуокиси, полиметаллических сульфидов и т. д.) в различных рудах.

В чистом состоянии олово встречается редко и в очень малых количествах (СССР, Боливия, Франция и другие страны). Это белые серебристые кристаллы, содержащие платину, осмий, иридий, или желтоватые кристаллы, когда имеются примеси золота или меди.

Наиболее важные минералы олова:

Касситерит, SnO_2 , — основной минерал, из которого получают олово промышленным путем. Он встречается в Индонезии, Китае, Бирме, Лаосе, Таиланде, Индии, Японии, Боливии, Бразилии, Мексике, Чили, Австралии, СССР, Великобритании, Родезии, Конго, Камеруне, Португалии, Финляндии, Италии, Испании, Франции и других странах. Касситерит образует сталактитовые массы или друзы из желтых, красно-коричневых, серых или черных (в зависимости от примесей) тетраэдрических кристаллов. Эти кристаллы преломляют свет, они диамагнитны, имеют плотность $6,8-7,1 \text{ г/см}^3$, твердость 7 по шкале Мооса, прозрачны для ультрафиолетовых лучей, трудно растворяются в воде, кислотах и щелочах. Разновидности бесцветного касситерита встречаются очень редко. Основные примеси в касситерите — Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , MnO , редко ZrO_2 и WO_3 . Так как касситерит изоморфен с рутилом и цирконом ZrSiO_4 , то ему приписывают формулу SnSnO_4 . Касситерит встречается в виде прожилок в гранитных породах или в виде наносных осадков (отложений), образовавшихся при разрушении пород, содержащих минералы олова. В прожилках касситерит ассоциирован с кварцем, полевым шпатом, слюдой, турмалином, топазом, апатитами или металлическими сульфидами (типа свинцового блеска, обманки, висмутина, халькопирита и т. д.).

Касситерит образовался вследствие гидролиза тетрагалогенидов SnF_4 , SnCl_4 и SnBr_4 , которые проникли из глубин земли в виде раскаленных газообразных эманаций. Он мог получиться в результате дегидратации оловянных кислот, образующихся при определенном pH из растворов дисульфидов олова в щелочных растворах.

Станнин (оловянный пирит), $\text{SnS}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ или $\text{Cu}_2\text{Fe}[\text{SnS}_4]$ (иногда загрязнен CdS , PbS , ZnS , Sb_2S_3 , Ag_2S и т. д.), встречается в Боливии, Тасмании, СССР, Чехословакии и других странах. Это серые с зеленоватым оттенком тетрагональные кристаллы с плотностью 4,3—4,52 г/см³ и твердостью 3,5 по шкале Мооса. Залежи станнина встречаются в виде жил; обычно станнину сопутствуют халькопирит, арсенопирит, цинковая обманка, свинцовый блеск, касситерит или вольфрамовые руды.

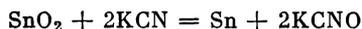
Другие минералы олова: *станнопалладинит* Pd_3Sn_2 , *теаллит* $\text{SnS} \cdot \text{PbS}$, *герценбергит* SnS , *франкеит* $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$, *капфильдит* Ag_8SnS_6 , *цилиндрит* $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$, *торолит* SnTa_2O_7 , *арандизит*, *гульцит* и др.

Спектральным путем было установлено наличие олова в атмосфере Солнца и некоторых звезд. В виде следов олово присутствует в организме человека и в продуктах питания, хранящихся в луженых изнутри консервных банках.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОЛОВА ИЗ РУД

Олово извлекают из концентратов, так как промышленные руды содержат мало металла — 0,1—5 вес.%. Раздробленные и размолотые минералы олова можно концентрировать водой, прокаливанием и с помощью магнитного сепаратора. При промывании минералов олова водой удаляются кремнистые и глинистые вещества. Прокаливанием удаётся отогнать летучие соединения серы, мышьяка, висмута и т. д., а с помощью магнитного сепаратора удаляется большая часть окиси железа и вольфрама. Прокаливание оловянных руд с NaCl переводит соединения вольфрама в вольфрамат натрия, соединения мышьяка, сурьмы и висмута образуют летучие хлориды, а медные соединения переходят в хлорид меди. Из водных растворов соединений, образующихся при прокаливании оловянных руд с NaCl , медь осаждают путем цементации на железе, а вольфрамовую кислоту — хлоридом кальция.

Концентрирование оловянных руд дает концентрат, содержащий 40—60% олова. Мелкий порошок концентратов касситерита обрабатывают разб. HCl и восстанавливают трудно растворимый остаток водородом, углем или окисью углерода; так образуется неочищенное олово. Неочищенное олово можно получить также плавлением концентратов касситерита с цианидом щелочного металла



В результате плавления концентратов оловянных руд (в никелевом или серебряном тигле) с пятикратным количеством Na_2O_2 получают станнат натрия, который под действием кислот переходит в оловянные кислоты; затем их переводят прокаливанием в SnO_2 ,

и восстановление последнего водородом, углем или окисью углерода приводит к образованию неочищенного олова.

Для извлечения олова из его солей (образующихся при химической обработке его концентратов) применяют ионообменную смолу Na-катионит. В результате промывания насыщенного катионита концентрированным раствором NaCl образуется концентрированный элюат, содержащий двуххлористое олово. Под действием разбавленного раствора NaCl двуххлористое олово частично гидролизуется, образуя осадок основной соли, которая уменьшает обменную способность смолы.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА

Металлическое олово получают восстановлением двуокиси олова при нагревании с Al, Zn, C (коксом), Co, H₂ или цементацией из водных растворов соединений олова на таких металлах, как Al, Mg, Zn, Cd, Ni. Применяется также электролиз растворов ди- или тетра-хлорида олова. В промышленности используют рекуперацию олова из отходов изготовления белой жести (луженой оловом).

Восстановление двуокиси олова нагреванием с Al, Zn, C, CO, H₂

В результате алюмо- или цинкотермического восстановления двуокиси олова в тигле из керамического материала получается олово-сырец:

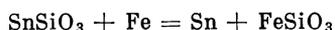
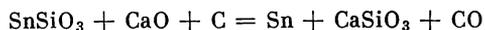


Чтобы поджечь смесь, состоящую из 45 г SnO₂ и 11 г алюминия (или 42 г цинка), ее нагревают до 300—350°, так как выше этой температуры смесь самовоспламеняется. (Метод алюмотермического получения металлов был описан в разделе, посвященном алюминию.)

Промышленное восстановление SnO₂ углем или окисью углерода ведут в пламенной или вертикальной печи. В лабораторных условиях SnO₂ восстанавливают углем (сахарным) в фарфоровом тигле на газовой горелке:

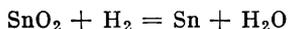


Для получения металлического олова из силикатов смесь силикатов олова, окись кальция и уголь прокаливают при 1200° или силикаты олова прокаливают с железным порошком:



Силикат кальция в виде шлака всплывает на поверхность расплавленного металла.

Восстановление двуокиси олова водородом ведут в фарфоровой лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла или фарфора, которую вводят в электрическую трубчатую печь или просто нагревают горелкой. Этот процесс требует нагрева до 750°:

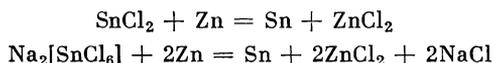


В процессе восстановления концентратов оловянных руд при нагревании с водородом образуется сплав олова со свинцом, висмутом, сурьмой, медью, серебром и другими металлами.

Восстановление соединений олова

Восстановлением соединений двух- и четырехвалентного олова из их водных растворов такими металлами, как алюминий, магний, цинк, кадмий, никель (при обычной температуре), можно получить металлическое олово в виде дендритов черного цвета.

Для примера приведем реакции восстановления солей олова цинком:



Электролиз растворов двух- и четырехвалентного олова

Подвергая электролизу раствор, содержащий 16 г/л SnCl_2 , 4 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40 г/л $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (50°), используют анод из неочищенного олова, катод из нержавеющей стали. Поддерживают плотность тока 0,5 а/дм² (на катоде). Металлическое олово выделяется в виде листочков.

Электролизом раствора, содержащего 20 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 250 г/л NaOH , при обычной температуре и плотности тока 5 а/см² на катоде осаждают порошок металлического олова.

Если подвергнуть электролизу серноокислые растворы (70°, аноды из неочищенного олова, катоды из алюминия; плотность тока 1 а/дм²), удается осадить на катодах дисперсные осадки олова.

Пористые осадки металлического олова получают при электролизе нейтральных или кислых растворов, содержащих двух- и четырехвалентное олово.

Рекуперация олова из отходов белой жести

Из белой жести (отходов или консервных банок) металлическое олово можно извлечь химическими способами (обработкой хлором или щелочами) или электролитическим путем.

Действием сухого газообразного хлора (под давлением) на луженую оловом жечь, нагретую до 500°, получают жидкое четыреххлористое олово.

стое олово:



10%-ный раствор хлора в CCl_4 , воздействуя на белую жечь, переводит олово в хлорид SnCl_4 (растворимый в CCl_4), а железо в FeCl_3 (трудно растворимый в CCl_4).

В результате гидролиза SnCl_4 образуются оловянные кислоты, которые прокаливанием можно перевести в SnO_2 ; окись восстанавливают до металлического олова, нагревая ее с водородом, углем, окисью углерода или смесью $\text{H}_2 + \text{CO}$.

Луженая жечь взаимодействует с теплыми растворами щелочей (в присутствии окислителей), образуя растворимые гексагидроксо-станнаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, которые переводят затем в оловянные кислоты, восстанавливающиеся до металлического олова.

Используют и электролитическую рекуперацию олова. Для этого отходы луженой жести (или консервные банки), хорошо промытые водой и обезжиренные раствором карбоната натрия, укладывают в анодные корзины, которые подвешивают в электролизере с железными катодами. Электролит содержит 2% Sn и 9% NaOH. Во время электролиза поддерживают температуру 60—70°, плотность тока на катоде 107 а/м^2 и напряжение 1,5—2,5 в. На катодах осаждается пористое металлическое олово, которое после промывки и центрифугирования переводят плавлением в компактное состояние.

ОЧИСТКА

Неочищенное олово, полученное восстановлением концентратов оловянных руд, содержит 94—98% металла и в качестве примесей небольшие количества свинца, железа, мышьяка, висмута, сурьмы, серы, меди, серебра, кобальта, вольфрама и молибдена. Примеси железа и серы делают олово хрупким; мышьяк, сурьма и висмут уменьшают ковкость олова, а свинец придает ему серый цвет.

Неочищенное олово можно очистить афинажем (применяя метод зейгерования) и электролитическим или пирометаллургическим рафинированием.

Очистка олова-сырца методом зейгерования основана на разности температур плавления чистого олова и примесей. Нагревая олово-сырец выше 232° (температуры плавления чистого олова), удается перевести большую часть олова и легкоплавкие металлы (свинец и висмут) в расплав, а сплавы олова с Fe, W, Cu, As, Sb, содержащие небольшие количества Pb и Bi, остаются в твердом виде и удаляются.

Очищенное зейгерованием олово в дальнейшем очищают способом пирометаллургического рафинирования; иногда его отливают в виде анодов, которые используют для рафинирования олова электролитическим путем.

В процессе пирометаллургического рафинирования через расплавленное неочищенное олово в печи с реверберацией продувают воздух. В результате такие примеси, как сера, мышьяк, сурьма, железо, свинец, окисляются. Поскольку окислы SO_2 , As_2O_3 и Sb_2O_3 летучи, они выделяются при нагревании, а окислы FeO , Fe_2O_3 , PbO и другие переходят в шлак вместе с SiO_2 (из кислой футеровки печи). После удаления шлака в металлический расплав загружают сырые березовые поленья, которые, сгорая, дают пары воды, водород и окись углерода. Последняя перемешивает расплав (удаляя летучие окислы) и восстанавливает следы окислов металлов в расплаве. Из рафинированного пирометаллургическим методом олова (содержащего 99,75—99,88% Sn) отливают аноды, их применяют для электролитического получения олова со степенью чистоты 99,90—99,96%.

Для электролитического рафинирования олова используют аноды из неочищенного олова (90—99% Sn, остальное Pb, Bi, Cu, As, Sb и т. д.), катоды из железа или бронзы; электролит — щелочные растворы (50 г/л SnCl_2 , 125 г/л NaOH , 75 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или 60 г/л SnCl_2 , 60 г/л NaOH и 1 г/л коллоидной добавки, например желатина или пептона). Применяют и кислые растворы: 35 г/л олова в виде SnSO_4 , 60—120 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 50 г/л H_2SO_4 (или других кислот — гексафторокремниевой, фенолсульфоновой $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\text{SO}_3\text{H}$, крезолсульфоновой $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}\text{SO}_3\text{H}$), с добавкой коллоидного аллоидина. Электролиз проводят при обычной температуре, плотности тока на катоде 1,1 а/дм² и напряжении ~ 0,2 в. Если электролитическая ванна содержит ион SO_4^{2-} , то катион Pb^{2+} остается в виде PbSO_4 в анодном шлаке.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

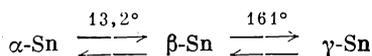
Металлическое олово существует в трех аллотропных модификациях. Модификация β -Sn (белое олово) является парамагнитной, устойчивой в интервале температур 13,2—161°. Это блестящий серебристо-белый металл с тетрагональной структурой (в виде сростков). Плотность 7,29 г/см³ (20°), твердость невысока — 1,5—1,8 по шкале Мооса (мягче золота и тверже свинца). Металл очень тягуч и пластичен; прокаткой удается получить очень тонкие пластинки — толщиной до 0,0025 мм (называемые станиолью, оловянной или серебряной бумагой). Вязкость и механическая прочность малы; ковкость — промежуточная между платиной и медью (лучшая ковкость при 100°, но и в этом случае металл нельзя вытягивать в очень тонкие нити). Если электро- и теплопроводность серебра принять за 100, то электропроводность белого серебристого олова равна 14,01, а теплопроводность 34—42,2. При сгибании оловянного бруска слышится «крик олова», вызванный смещением кристаллов, образующих сростки.

Модификация α -Sn (серое олово) диамагнитна, устойчива ниже 13,2°; представляет собой серый порошок без металлического блеска.

Эта форма имеет кубическую кристаллическую структуру (подобную структуре алмаза), плотность $5,846 \text{ г/см}^3$ и обладает проводимостью, характерной для полупроводников. При низких температурах белое серебристое олово, содержащее примесь серого олова, переходит в серое олово (это явление в средние века называли «оловянной чумой»). Скорость перехода $\beta\text{-Sn}$ в $\alpha\text{-Sn}$ растет с увеличением чистоты металлического олова и с уменьшением частиц металла, достигая максимума при -48° ; с увеличением внешнего давления и количества примесей она уменьшается. Переход $\beta\text{-Sn}$ в $\alpha\text{-Sn}$ сопровождается изменением цвета, плотности, объема, твердости и механической прочности. Добавка 0,5% висмута в олово препятствует переходу $\beta\text{-Sn}$ в $\alpha\text{-Sn}$. Модификация $\alpha\text{-Sn}$ переходит в $\beta\text{-Sn}$ при переплавке, когда разрушаются зародыши серого олова.

Модификация $\gamma\text{-Sn}$ устойчива между 161° и температурой плавления чистого олова ($231,84^\circ$). Белые ромбические кристаллы $\gamma\text{-Sn}$ с плотностью $6,52\text{—}6,56 \text{ г/см}^3$ хрупки (при добавлении модификации $\gamma\text{-Sn}$ образуется порошок металлического олова). В последнее время было установлено, что хрупкость γ -формы обусловлена примесями, с которыми олово образует эвтектику или растворы; последние плавятся ниже температуры плавления чистого олова.

Описанные выше три модификации олова находятся в равновесии:



Металлическое олово имеет т. пл. $231,84^\circ$, т. кип. 2362° , его пары окрашены в голубой или серо-голубой цвет. При температуре плавления теплопроводность и электропроводность олова резко падают. Расплавленное олово диамагнитно. Искровой спектр между двумя оловянными брусками характерен излучением в желтой, зеленой и голубой областях.

Металлическое олово образует сплавы со свинцом, висмутом, сурьмой, мышьяком, медью, магнием, кадмием, марганцем, железом, кобальтом, никелем, титаном и т. д. Наиболее важные сплавы олова — это оловянистые припои, сплавы для подшипников, медные бронзы, латунь с оловом, типографские и легкоплавкие сплавы. (Диаграмма термического равновесия в системе свинец — олово приведена в разделе, посвященном сплавам свинца.)

Сплавы на основе олова для пайки содержат 20—90% Sn (остальное — свинец). Они плавятся при $210\text{—}250^\circ$, их сопротивление на разрыв достигает $5\text{—}7 \text{ кг/мм}^2$. Обычно эти сплавы отливают в виде блоков или прутков длиной 60 см; их применяют для пайки свинца, меди, цинка, легкоплавких металлов, латуни, луженой жести и других металлов, а также в электронике.

Сплавы на основе олова для подшипников готовят на основе олова и сурьмы; они содержат также медь, свинец, кадмий, никель, мышьяк и другие элементы. Эти сплавы представляют собой мягкую пла-

стичную массу, которая является вязким твердым раствором. В нем равномерно распределены твердые интерметаллические компоненты SnSb , SnSb_2 , Sn_3Sb , Sn_4Sb_2 , SnCu , Sn_5Cu_6 . Сплавы для подшипников могут быть такого состава: 83% Sn, 11% Sb, 6% Cu; 80% Sn, 12% Sb, 6% Cu, 2% Pb; 80% Sn, 11% Sb, 9,0% Cu и менее 0,5% Pb.

Сплавы олово — сурьма известны также под названием «английского металла».

Изучая диаграмму термического равновесия системы олово — мышьяк, можно обнаружить наличие интерметаллических соединений Sn_3As_2 , SnAs и Sn_4As_3 . В системе олово — висмут образуется эвтектика, содержащая 58% Bi, которая плавится при $136,5^\circ$.

В компактном состоянии металлическое олово устойчиво на воздухе в обычных условиях, так как оно окисляется очень медленно даже в присутствии влаги, покрываясь тонкой защитной пленкой SnO_2 . В сухом воздухе окисление олова начинается выше температуры 150° ; если нагреть олово почти до температуры кипения, оно воспламеняется и горит ярким пламенем, превращаясь в SnO_2 . Во влажном воздухе окисление олова начинается несколько ниже 150° .

В ряду напряжений Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Ni, $\boxed{\text{Sn}}$, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Pt, Au олово находится между никелем и свинцом. Нормальный потенциал системы Sn/Sn^{2+} (в кислом растворе при 25°) равен $-0,136$ в.

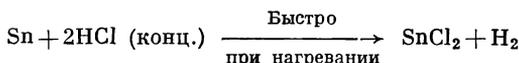
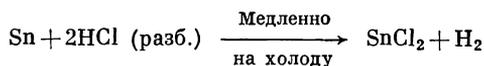
Так как в электрохимическом ряду олово находится вблизи водорода, оно не склонно к ионизации и его химическая активность невысока. На холоду металлическое олово не реагирует с водой; если повысить температуру, то образуется SnO_2 и выделяется водород.

Олово непосредственно реагирует с галогенами (со фтором при 100° , хлором или бромом при обычной температуре и с иодом при 50°), образуя тетрагалогениды олова.

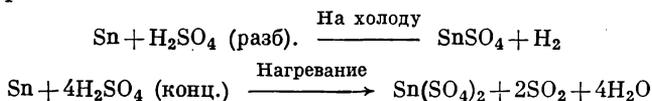
В условиях не очень высоких температур металлическое олово взаимодействует с кислородом, серой, селеном, теллуром и фосфором, образуя соединения SnO_2 , SnS , SnS_2 , SnSe_2 , SnTe_2 , Sn_3P_4 , Sn_3P_2 , SnP_3 .

Выше 100° металлическое олово реагирует с газообразным H_2S . Расплавленный полисульфид натрия и водный раствор SO_2 окисляют олово. Азот, красный фосфор, углерод и кремний непосредственно с металлическим оловом не реагируют.

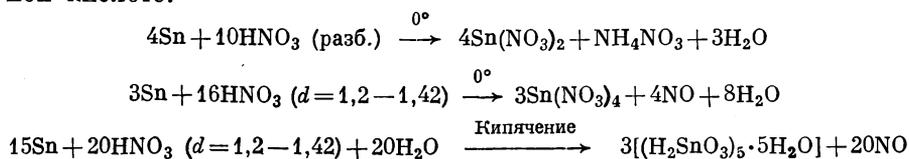
В зависимости от концентрации и температуры, кислоты и щелочи с разной скоростью реагируют с металлическим оловом:



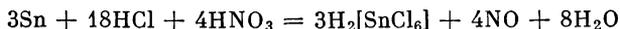
Чтобы проследить скорость растворения металлического олова в HCl, в реакционный сосуд добавляют немного серебра или платины (в виде AgNO₃ или H₂[PtCl₆]) для образования локальных элементов, в которых расходуется олово. В HI металлическое олово растворяется лучше, чем в HCl; во фтористоводородной кислоте не растворяется.



Кислород способствует растворению металлического олова в серной кислоте.

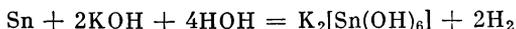


Дымящая HNO₃ пассивирует металлическое олово. В царской водке с избытком HCl металлическое олово растворяется:

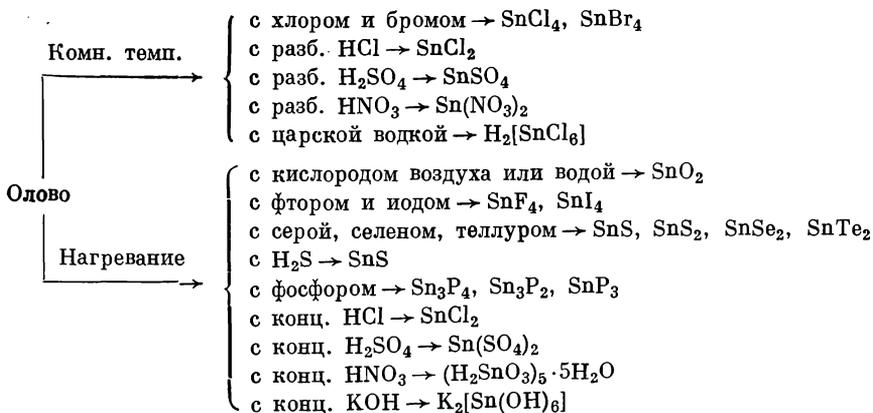


Разбавленные органические кислоты (малеиновая, молочная, щавелевая, винная, лимонная и т. д.) реагируют с оловом в присутствии кислорода воздуха, образуя растворимые соединения, а в отсутствие воздуха не реагирует. Это особенно важно для хранения продуктов питания в консервных банках.

Металлическое олово растворяется в горячих щелочах с образованием гексагидроксостаннатов и выделением водорода, например по реакции



Химическая активность олова иллюстрируется следующей схемой:



Растворимые соединения олова мало токсичны для человека, за исключением очень ядовитых для нервной системы $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ и SnH_4 . В организме человека (печени, желудке, почках, легких, мозге) среди микроэлементов обнаружено и олово.

Растворимые соединения олова токсичны для растений.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря большой ковкости и пластичности, низкой температуре плавления, малой твердости, невысокой химической активности (устойчивости к атмосферной коррозии) и очень незначительной токсичности металлическое олово находит широкое применение. Его применяют в производстве станиоля (для упаковки пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и т. д.), для изготовления труб, коробок (для фармацевтических препаратов), змеевиков (применяемых во многих дистилляционных аппаратах), для лужения жести или изделий из железа и латуни и т. д. Из олова делают также сплавы для пайки, для подшипников, для защиты от коррозии (они легкоплавки и трудно окисляются). Олово входит в состав типографских сплавов, бронз и некоторых видов латуни. Его применяют также в качестве восстановителя (в присутствии кислот) или катализатора в процессе хлорирования многих веществ.

Из луженой оловом жести делают консервные банки, ею покрывают рабочие столы и крыши зданий. Лудят жечь (очищенную от окислов) либо погружением в расплавленное олово, либо гальваническим осаждением металла из щелочных ванн при $60-70^\circ$ и плотности тока $0,5-3 \text{ а/дм}^2$. Электролит содержит $40-140 \text{ г/л Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $10-30 \text{ г/л NaOH}$, $2-4 \text{ г/л H}_2\text{O}_2$ и коллоидную добавку.

Медные бронзы с оловом легко получаются, хорошо отливаются, обладают хорошей механической прочностью и высокой устойчивостью к коррозии. К латуням олово добавляют для увеличения устойчивости к коррозии.

Сплавы олова с серебром и золотом используют в зубоврачебной технике.

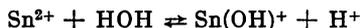
СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения, в которых олово является двухвалентным или четырехвалентным. Как в двух-, так и в четырехвалентном состоянии олово может входить в состав различных анионов или быть катионом. У соединений четырехвалентного олова более четко выражена тенденция к образованию комплексных соединений и к гидролизу.

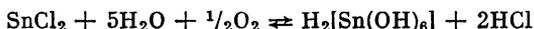
Соединения двухвалентного олова

Двухвалентное электроположительное олово известно в виде катиона Sn^{2+} ; оно может входить в состав различных анионов: $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{SnX}_3]^-$, $[\text{SnX}_4]^{2-}$, $[\text{SnX}_6]^{4-}$ и т. д.

Соединения двухвалентного олова склонны к гидролизу и проявляют восстановительный характер. При гидролизе соединений двухвалентного олова образуются трудно растворимые основные соли:

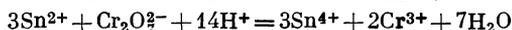
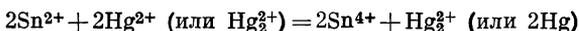
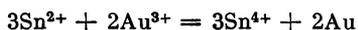
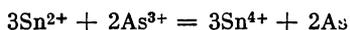


Добавление кислот смещает равновесие реакции влево. Если в гидролизе принимает участие кислород воздуха, то образующийся кислый раствор содержит гексагидроксиоловянную кислоту:



Восстановительный характер соединений двухвалентного олова сильнее проявляется в щелочной среде, так как при рН 0 для системы $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$ $E_0 = 0,15$ в и при рН 13 для системы $[\text{Sn}(\text{ОН})_4]^{2-} + 2\text{ОН}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{ОН})_6]^{2-} + 2e$ $E_0 = -0,96$ в.

В кислой среде соединения двухвалентного олова восстанавливают соли мышьяка, золота, трехвалентного железа, одно- и двухвалентной ртути, бихроматы, броматы, иодаты щелочных металлов, концентрированную азотную кислоту и другие соединения:



В щелочной среде соединения двухвалентного олова восстанавливают соединения висмута до металлического висмута согласно уравнению

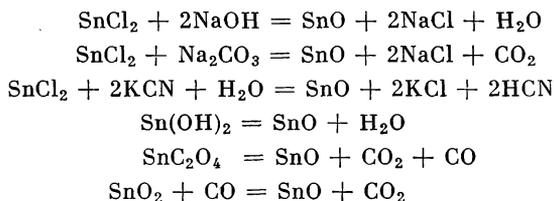


Тенденция к образованию комплексных соединений у двухвалентного олова не особенно сильна, однако известен ряд комплексных соединений, в которых двухвалентное олово имеет координационное число 3 и 4. Некоторые соединения двухвалентного олова окрашены, например, SnO — черного, SnBr_2 — желтого, SnI_2 — красного или желтого, $\text{H}[\text{SnI}_3]$ — желтого, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{SnI}_3]$ — желтоватого, SnS — кирпичевого цвета.

Неорганические соединения

Оксид олова, SnO , получается нагреванием концентрированных водных растворов солей двухвалентного олова с концентрированным раствором щелочи, карбоната или цианида щелочного металла. Она образуется также в результате дегидратации гидроокиси $\text{Sn}(\text{ОН})_2$ (100° в токе CO_2) или кипячения водной суспензии $\text{Sn}(\text{ОН})_2$, содер-

жащей небольшое количество HCl, NH₄Cl или избыток двуххлористого олова. Может быть использовано термическое разложение оксалата олова (250°) без доступа воздуха (в токе CO₂) или восстановление двуокиси олова окисью углерода (450°):

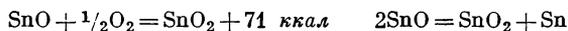


Если растворять Sn(OH)₂ в уксусной кислоте с плотностью 1,06 (50°), выпадают красные кристаллы SnO.

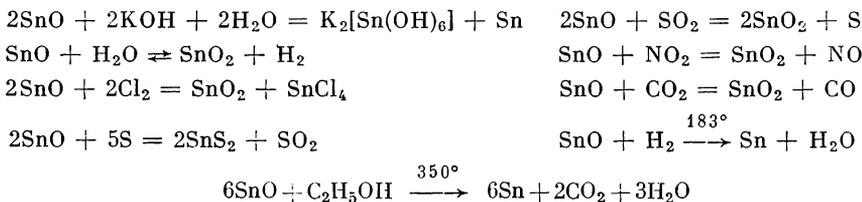
В зависимости от метода получения можно получить черную или голубовато-черную, желтовато-зеленую или красно-коричневую SnO; на свету окись олова становится черной.

SnO устойчива на воздухе при обычной температуре. Она представляет собой либо серовато-черный аморфный порошок, либо черные тетраэдрические (или кубические) кристаллы с плотностью 6,45 г/см³, которые трудно растворяются в воде и разбавленных растворах щелочей, однако растворяются в кислотах с образованием солей.

Нагревание на воздухе до 550° ведет к окислению SnO до SnO₂, а в вакууме или в инертном газе происходит диспропорционирование до SnO₂ и металлического олова:

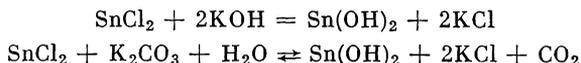


SnO реагирует с горячими концентрированными щелочами, с парами воды, хлором, серой и с газообразными SO₂, NO₂ и CO₂. Ее можно восстановить до металлического олова водородом, углеродом, кремнием, бором и парами этилового спирта:



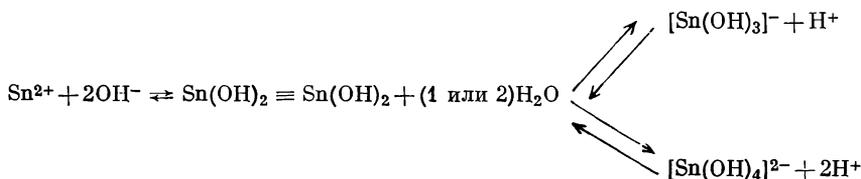
Гидроокись двухвалентного олова, Sn(OH)₂, осаждается в виде гелевидного белого осадка из растворов солей двухвалентного олова (SnCl₂, SnSO₄, Sn(NO₃)₂), обработанных гидроокисью аммония,

щелочами или карбонатами щелочных металлов, начиная с рН ~ 1,7:



В присутствии тартратов Sn(OH)_2 не осаждается, так как образуются растворимые слабо диссоциирующие комплексные соединения.

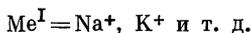
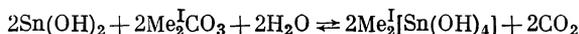
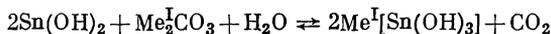
Sn(OH)_2 трудно растворяется в воде, устойчива в интервале рН 2,5—10,5 и имеет амфотерный характер: растворяется как в кислотах, так и в щелочах и карбонатах щелочных металлов:



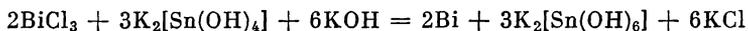
Растворяя Sn(OH)_2 в кислотах, можно получить соли двухвалентного олова:



Если растворять Sn(OH)_2 в концентрированных растворах щелочей или карбонатов щелочных металлов, то образуются растворимые три-, или тетрагидроксостанниты:

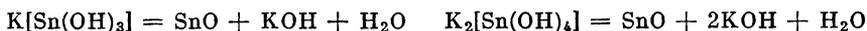


Гидроксостанниты устойчивы в отсутствие воздуха, их стабилизирует небольшой избыток щелочи. Они имеют восстановительный характер, например по отношению к солям висмута, сурьмы, свинца и т. д.:

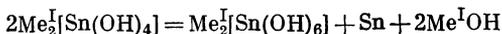
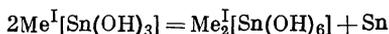


Были получены ди- и тетрагидроксостанниты щелочных и щелочноземельных металлов.

Длительное хранение растворов на холоду или нагревание до кипения три- и тетрагидроксостаннитов сопровождается выделением SnO в виде черного осадка:



В присутствии большого избытка щелочей или с течением времени на воздухе гидроксостанниты диспропорционируют:

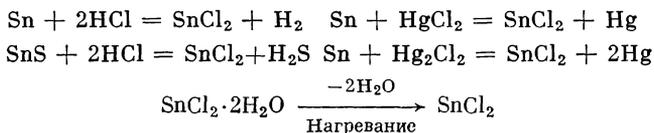


Обезвоживанием гидроксостаннитов получают безводные станниты, например, Na_2SnO_2 , K_2SnO_2 , CaSnO_2 , SrSnO_2 , BaSnO_2 и т. д.

Двухфтористое олово, SnF_2 , выделяется в процессе упаривания растворов SnO или $\text{Sn}(\text{OH})_2$ во фтористоводородной кислоте без доступа воздуха.

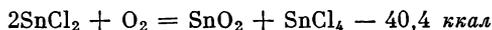
SnF_2 представляет собой моноклинные бесцветные призмы, которые очень легко растворяются в воде. Они неустойчивы в присутствии кислорода (так как превращаются в SnOF_2) и взаимодействуют с фтористоводородной кислотой, образуя $\text{H}_2[\text{SnF}_4]$, для которой известны соли — тетрафторостанниты.

Двуххлористое олово, SnCl_2 , образуется в результате нагревания металлического олова или моносulfида олова в атмосфере газообразного HCl или нагревания избытка металлического олова (или амальгамы олова) с HgCl_2 или Hg_2Cl_2 . Его получают также, дегидратируя дигидрат двуххлористого олова (нагревание без доступа воздуха или в токе газообразного HCl):



SnCl_2 представляет собой белую прозрачную массу (желтую в расплаве или коричневую при высоких температурах). Бесцветные ромбические кристаллы SnCl_2 диамагнитны, имеют плотность 3,95 г/см³, плавятся при 246,8°, кипят при 623° и очень легко растворяются в воде, спирте, эфире, метилацетате, этилацетате, пиридине и т. д. На воздухе SnCl_2 довольно устойчив, он медленно окисляется до желтого оксихлорида состава SnOCl_2 .

Нагревание SnCl_2 в кислороде приводит к образованию двуокиси олова и четыреххлористого олова:

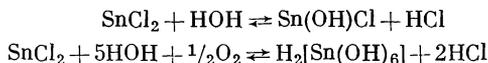


Двуххлористое олово образует продукты присоединения с бромом, иодом, пиридином, аммиаком, например $\text{SnCl}_2 \cdot \text{Br}_2$, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{I}_2$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 1, 4, 9$.

Гидрат двуххлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить, упаривая на водяной бане (35—37°) водный раствор SnCl_2 или раствор металлического олова в 27—30%-ной HCl . Скорость реакции растворения олова в HCl растет, если ввести в реакционный сосуд немного серебра или платины. Чтобы избежать окисления $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до оксихлорида $\text{Sn}_2\text{OCl}_2 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$, выпаривание водного раствора ведут в стеклянных сосудах в атмосфере двуокиси углерода; кристаллы высушивают в темноте.

Кристаллы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяются в виде прозрачных бесцветных моноклильных призм с плотностью 2,65 г/см³; они растворяются

в кристаллизационной воде при 37,7—40,5°, теряют кристаллизационную воду в вакууме над концентрированной H_2SO_4 и при нагревании в атмосфере газообразного HCl (или в отсутствие воздуха). Гидрат растворяется также в спирте, ледяной уксусной кислоте, метилацетате, этилацетате и т. д. В результате гидролиза двуххлористого олова может образоваться основной хлорид олова или гексагидроксооловянная кислота, в зависимости от того, протекает гидролиз в присутствии кислорода или без доступа воздуха.



Нагревание водного раствора двуххлористого олова до 200° или обработка его недостаточным количеством KOH приводит к выпадению желтого осадка оксихлорида олова $\text{Sn}_2\text{OCl}_2 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$.

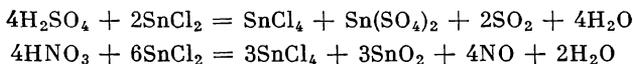
Под действием света кристаллы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поглощают кислород воздуха и переходят в оксихлорид двухвалентного олова.

Галогены образуют с растворами двуххлористого олова соединения четырехвалентного олова; в результате кипячения двуххлористого олова с серой в присутствии соляной кислоты образуется четыреххлористое олово и выделяется H_2S :



Двуххлористое олово восстанавливает соли мышьяка(III), золота(III), железа(III), ртути(II, I), бихроматы, броматы и иодаты щелочных металлов согласно уравнениям, приведенным в описании свойств соединений двухвалентного олова.

Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 восстанавливаются двуххлористым оловом:



Двуххлористое олово может восстанавливать также хромовую кислоту до соединений трехвалентного хрома, молибденовую кислоту до молибденовой сини, пентавалентный ванадий до трехвалентного, нитропроизводные до аминов и т. д.

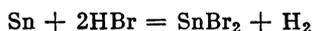
Соляная кислота образует с двуххлористым оловом три- и тетраоловянистые кислоты (их соли — хлоростанниты). Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов образуют с двуххлористым оловом три-, тетра- и гексахлоростанниты с общими формулами $\text{Me}^I[\text{SnCl}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I[\text{SnCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I_2[\text{SnCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$ и т. д.

Некоторые примеры хлоростаннитов: $\text{NH}_4(\text{SnCl}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{SnCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{SnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{SnCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{SnCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{SnCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{SnCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Двуххлористое олово применяют в химических лабораториях как восстановитель, в красильном деле (протрава) и в нефтяной

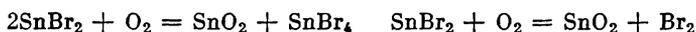
промышленности для обесцвечивания синтетических масел, получаемых крекингом из нефти.

Двухбромистое олово, SnBr_2 , получают, нагревая металлическое олово в атмосфере газообразного HBr или действуя раствором HBr на нагретый порошок олова:



Желтые ромбические кристаллы SnBr_2 немного расплываются на воздухе, имеют плотность $5,12 \text{ г/см}^3$, т. пл. 216° , т. кип. 620° . Они образуют продукты присоединения с 1, 2, 3, 5, 9 молекулами NH_3 , а с бромидами щелочных металлов образуют бромостанниты типа $\text{Me}[\text{SnBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2[\text{SnBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_4[\text{SnBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Нагревание SnBr_2 в сухом воздухе вызывает переход его в SnO_2 и SnBr_4 , а при сильном нагревании SnBr_2 в кислороде образуется SnO_2 и выделяется Br_2 :



Гидролиз SnBr_2 в воде сводится к образованию оксибромида олова Sn_2OBr_2 .

Известен моногидрат двухбромистого олова $\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который выделяется в виде желтых гексагональных призм при упаривании водного раствора SnBr_2 , подкисленного HBr .

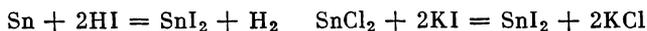
Двухйодистое олово, SnI_2 , получают нагреванием SnI_4 с металлическим оловом до 360° в закрытой трубке:



SnI_2 представляет собой красно-оранжевые моноклинные призмы, устойчивые в сухой атмосфере (во влажном воздухе окисляются), с плотностью $5,28 \text{ г/см}^3$, т. пл. 320° и т. кип. 720° . Двухйодистое олово трудно растворяется в воде, бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. В результате образуются оксиодиды олова переменного состава.

Известны продукты присоединения SnI_2 с 1, 2, 3, 4, 5 и 9 молекулами NH_3 , а именно, $\text{SnI}_2 \cdot \text{NH}_3$ коричневого, $\text{SnI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ — желтого, все остальные — белого цвета.

Если упаривать водный раствор двухйодистого олова, полученного растворением оловянной фольги в горячей концентрированной HI или взаимодействием водного раствора KI с горячим концентрированным раствором двуххлористого олова, можно выделить игольчатые красные кристаллы состава $\text{SnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



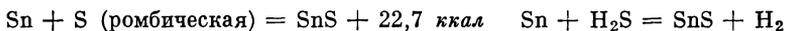
Реакцией избытка KI с двуххлористым оловом, нагретым на водяной бане, выделяют желтую модификацию $\text{SnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая под действием солнечного света переходит в устойчивую красную модификацию.

Моногидрат иодида олова $\text{SnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают обезвоживанием $\text{SnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ над концентрированной серной кислотой или смешиванием холодных концентрированных растворов двуххлористого олова и иодида натрия.

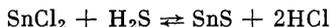
Если насыщать водный раствор иодида олова концентрированной HI (0°), можно выделить желтые игольчатые кристаллы трииодооловянистой кислоты $\text{H}[\text{SnI}_3]$, устойчивые только в конц. HI .

Обработка двухиодистого (двуххлористого) олова иодидами щелочных или щелочноземельных металлов (либо метилиодидом, пропилиодидом и т. д.) ведет к образованию иодостаннидов желтого цвета, которые разлагаются водой. В литературе описаны иодостанниты следующих типов: $\text{Me}^{\text{I}}[\text{SnI}_3]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{SnI}_4]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} , а также $\text{CH}_3[\text{SnI}_3]$, $\text{C}_3\text{H}_7[\text{SnI}_3]$ и т. д.

Моносulfид олова, SnS , получают нагреванием олова с серой до $900\text{--}1000^\circ$ (в фарфоровой трубке). Применяют также нагревание металлического олова в токе H_2S или с пентасulfидом олова, а также взаимодействие серы с расплавленным SnCl_2 :



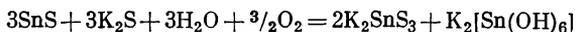
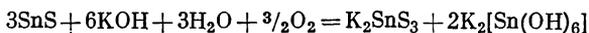
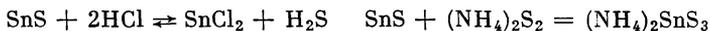
Пропуская сероводород через слегка подкисленные растворы солей двухвалентного олова в отсутствие воздуха, осаждают моносulfид олова:



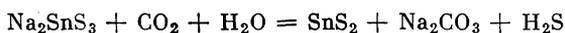
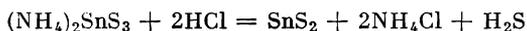
Сухой коричневый осадок в вакууме переходит в порошок состава $3\text{SnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, трудно растворимый в кислотах и переходящий при нагревании в SnS .

Если пропускать газообразный H_2S через концентрированный раствор двуххлористого олова, то вначале выделяется красно-оранжевый кристаллический осадок хлорсulfида олова $\text{Sn}(\text{HS})\text{Cl}$.

SnS представляет собой блестящие коричневые ромбические кристаллы, проявляющие диамагнитные свойства; их плотность $5,22 \text{ г/см}^3$; их т. пл. 882° , т. кип. 1230° . Нагревание на воздухе приводит к окислению до SnO_2 . Моносulfид разлагается при нагревании в вакууме на SnS_2 и Sn , трудно растворяется в воде, аммиаке, карбонате и sulfиде аммония, в разбавленных растворах sulfидов щелочных металлов, однако хорошо растворяется в концентрированных кислотах (например, в HCl), в желтом полисulfиде аммония и в концентрированных щелочах и sulfидах щелочных металлов (в присутствии кислорода):



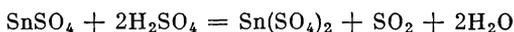
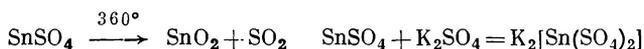
Тиостаннаты (см. SnS_2) окисляются до дисульфида олова:



Сульфат двухвалентного олова, SnSO_4 , получают, растворяя гидроокись $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в H_2SO_4 или нагревая SnCl_2 с конц. H_2SO_4 до $60-90^\circ$; SnSO_4 образуется также при кипячении металлического олова с раствором CuSO_4 , подкисленным H_2SO_4 :

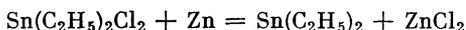
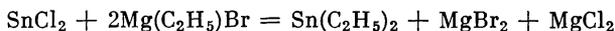


SnSO_4 — парамагнитные бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде с т. разл. 360° . В интервале температуры $130-200^\circ$ эта соль восстанавливает конц. H_2SO_4 ; она образует комплексные сульфаты с сульфатами щелочных металлов и продукты присоединения с аммиаком $\text{SnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 1; 1,5; 2,5; 4$:



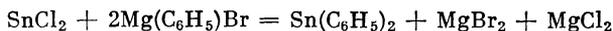
Алкильные и арильные производные

Диэтилолово, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, получают действием этилмагнийбромида на двуххлористое олово или восстановлением двуххлористого диэтилолова цинком:



$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ представляет собой желтую жидкость, трудно растворимую в воде и растворимую в органических растворителях. Она кипит приблизительно при 150° , разлагается на $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и металлическое олово, окисляется на воздухе до $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; взаимодействуя с хлористым этилом, переходит в $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, а с хлором — в $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

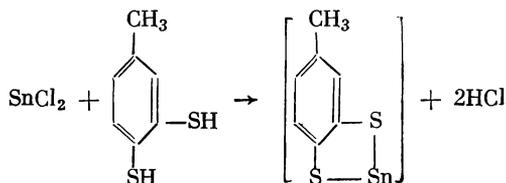
Дифенилолово, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, получают, действуя фенилмагнийбромидом на эфирный раствор двуххлористого олова:



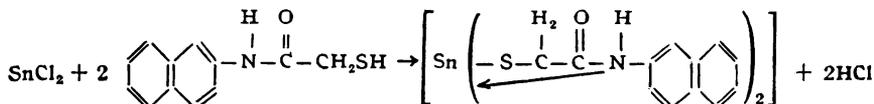
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ представляет собой желтый порошок, который плавится при 130° , превращаясь в красную жидкость; растворяется в бензоле и эфире и реагирует с избытком фенилмагнийбромида, переходя в $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Хелатные соединения

Катион Sn^{2+} в сильно солянокислой среде реагирует с дитиолом (1-метилмеркапто-3,4-бензолом):



Тиоанилид в кислой среде образует с катионом Sn^{2+} белый осадок:



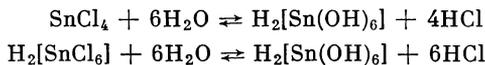
Известны и другие соединения двухвалентного олова, например монотеллурид SnTe , нитрат $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, основной нитрат $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{SnO}$, ортофосфаты состава $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnHPO_4 , $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, тетраметафосфат $\text{Sn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, гексаметафосфат $\text{Sn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, основной карбонат $\text{SnCO}_3 \cdot \text{SnO}$, кислые комплексные карбонаты $\text{Me}_2^I[\text{Sn}(\text{HCO}_3)_4]$, ацетат $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, оксалат SnC_2O_4 , комплексные оксалаты $\text{Me}_2^I[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, имид SnNH и т. д.

Соединения четырехвалентного олова

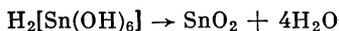
В одних соединениях четырехвалентное олово является катионом, в других входит в состав анионов, например в SnO_3^{2-} , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{SnX}_6]^{2-}$, SnS_3^{2-} , Sn_4^{4-} , $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$.

Соединения четырехвалентного олова характеризуются высокой устойчивостью, склонностью к гидролизу и к образованию комплексных соединений, в которых олово является гексакоординированным.

Вследствие гидролиза водные растворы солей четырехвалентного олова приобретают кислую реакцию:



При нагревании $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ переходит в двуокись олова:



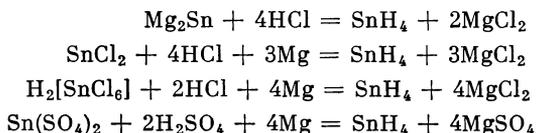
Равновесие реакций гидролиза можно сместить влево, добавляя кислоты. Гидролиз сульфата и нитрата четырехвалентного олова происходит в большей степени, чем в случае SnCl_4 .

Тетрагидрид, тетрагалогениды, алкильные и арильные производные четырехвалентного олова — это ковалентные соединения с полярной связью; у них низкие температуры плавления и кипения.

Методом дифракции электронов было установлено, что у тетрагалогенидов олова тетраэдрическая структура.

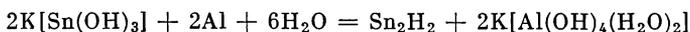
Неорганические соединения

Тетрагидрид олова, SnH_4 , получают действием разбавленной HCl на интерметаллическое соединение Mg_2Sn . Чаще используют восстановление солей олова активным водородом или магнием в кислой среде. Применяют также катодное восстановление очень разбавленного раствора $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, подкисленного H_2SO_4 (электроды — из олова или свинца):

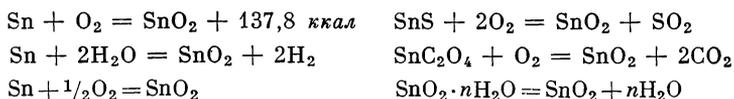


SnH_4 — сильно ядовитый бесцветный газ, который сжижается при -52° и затвердевает при -150° . В обычных условиях он разлагается с выделением металлического олова в течение нескольких дней, выше 150° разлагается мгновенно. Металлическое олово, CaCl_2 , P_2O_5 и некоторые другие реагенты ускоряют процесс разложения. По отношению к AgNO_3 , AuCl_3 , HgCl_2 тетрагидрид олова ведет себя как восстановитель.

В результате взаимодействия раствора $\text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ с листочками алюминия образуются неустойчивый гидрид олова Sn_2H_2 и $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$:



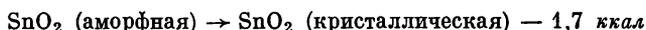
Двуокись олова, SnO_2 , встречается в природе в виде касситерита (см. минералы олова). Ее можно получить, сжигая металлическое олово на воздухе или в кислороде при высокой температуре. Нагревание металлического олова в токе водяного пара также сопровождается образованием двуокиси. Лабораторный способ заключается в прокаливании на воздухе сульфида или оксалата двухвалентного олова или обезвоживании гидратированной двуокиси олова $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($700-800^\circ$):



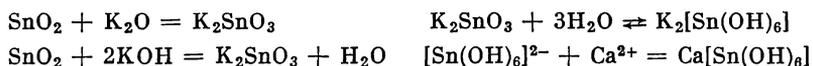
Гидратированную двуокись олова удается получить, нагревая металлическое олово с конц. HNO_3 или подвергая гидролизу соли двухвалентного олова в присутствии кислорода.

SnO_2 представляет собой белый аморфный порошок (плотность $7,036 \text{ г/см}^3$) или бесцветные кристаллы с решеткой типа рутила (ион Sn^{4+} октаэдрически окружен шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружен тремя атомами олова, расположенными в виде треугольника). Плотность кристаллов $6,95 \text{ г/см}^3$, твердость 7 по шкале Мооса, т. пл. 1625° . Они очень устойчивы к действию воздуха и воды, а также к различным химическим реагентам. В воде, кислотах и щелочах растворяются трудно.

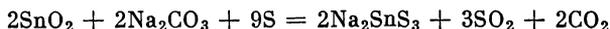
Нагреванием аморфную двуокись SnO_2 переводят в кристаллическую модификацию:



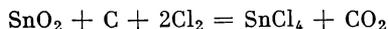
При сплавлении SnO_2 с окислами щелочных металлов или со щелочами получают безводные метастаннаты, которые в воде переходят в гексагидроксостаннаты. Последние осаждаются катионами Ca^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} с образованием трудно растворимых гексагидроксостаннатов:



Сплавлением SnO_2 с серой и карбонатом натрия получают тиостаннат, при этом выделяются SO_2 и CO_2 :



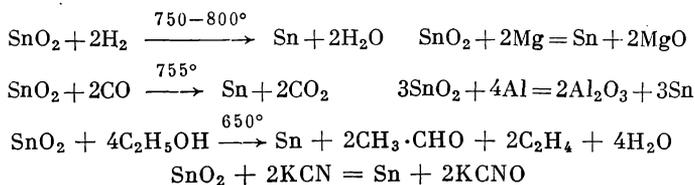
Прокаливание смеси двуокиси олова с углем в токе хлора дает четыреххлористое олово и CO_2 :



Растворяясь в соляной кислоте коллоидная (аморфная) SnO_2 превращается в гексахлорооловянную кислоту:

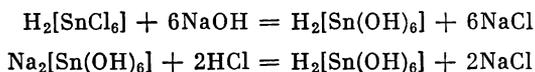


Восстановить двуокись олова можно нагреванием с водородом, окисью углерода, парами спирта, цианидом калия или щелочными металлами, магнием, алюминием:

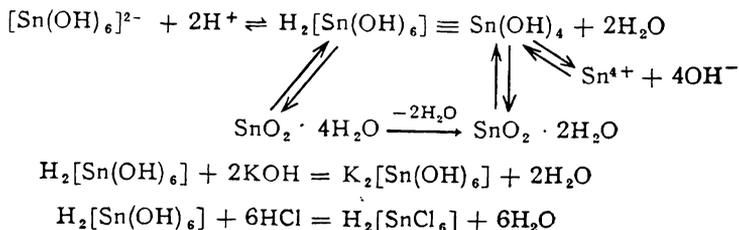


SnO_2 применяют в производстве эмалей и для получения прозрачных и матовых стекол, у которых она увеличивает стойкость к колебаниям температур и химическую стойкость.

Кислоты четырехвалентного олова. Обработывая растворы солей четырехвалентного олова при обычной температуре ограниченным количеством щелочи или аммиака (рН 9) или подкисляя гексагидроксоаннаты щелочных металлов ограниченным количеством кислоты (или даже газообразным CO_2), выделяют в виде необратимого белого геля модификацию оловянной кислоты неопределенного состава, которая содержит переменное количество адсорбированной воды. После фильтрования под низким давлением она имеет состав $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Однако после высушивания на воздухе эта кислота теряет две молекулы воды и переходит в $\text{Sn}(\text{OH})_4$ или $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Соединение $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ выделяется в виде белого геля слабокислого характера (откуда и название — гидроксооловянная кислота). Она амфотерна, так как растворяется и в кислотах, и в щелочах:



Гексагидроксооловянная кислота адсорбирует окрашенные вещества, такие как красный или фиолетовый ализариновый S, образуя лаки, а также положительно заряженный гидрозоль золота с образованием пурпура Кассиуса.

Давно известно, что обработкой солей четырехвалентного олова щелочами, аммиаком, кислым карбонатом натрия или действием кислот на станнаты щелочных элементов можно получить α -оловянную кислоту (ортооловянную кислоту) $\text{Sn}(\text{OH})_4$ или дигидрат двуокиси олова $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Длительное хранение над конц. H_2SO_4 , нагревание (100°) или легкое окисление α -оловянной кислоты приводит к образованию полимеров β -оловянной кислоты (метаоловянной кислоты) $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$. К тому же результату приводит нагревание металлического олова в конц. HNO_3 .

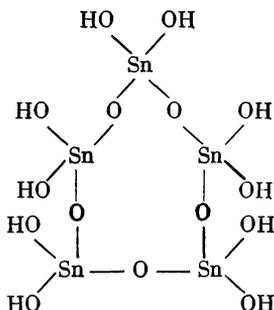
α -Оловянная кислота, как полагали, представляет собой белое коллоидное вещество, образованное из мельчайших частичек. Она очень плохо растворяется в воде и легче — в разбавленных кислотах (HCl , HNO_3), а также и в NaOH , KOH , NH_4OH , K_2CO_3 . Это вещество амфотерного характера с преобладанием кислотных свойств.

β -Оловянная кислота — белое коллоидное вещество, которое, как считали прежде, образовано из относительно крупных частиц. Она трудно растворяется и в воде, и в кислотах (HCl, HNO₃ и H₂SO₄), и в щелочах и обладает повышенной адсорбционной способностью по отношению к H₃PO₄, Fe(OH)₃ и солям двухвалентного олова.

В настоящее время известно, что дегидратацией молекул кислоты H₂[Sn(OH)₆] можно последовательно получить молекулы α -оловянной кислоты, пентамер β -оловянной кислоты (H₂SnO₃)₅ и, наконец, двуокись олова:



Согласно Тредвеллу и Каиншмидту, пентамер β -оловянной кислоты построен таким образом, что атомы олова связаны кислородными мостиками:

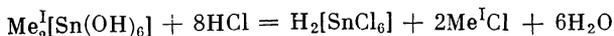


Гексагидроксостаннаты. Сплавлением двуокиси олова с окислами щелочных металлов или со щелочами можно получить безводные метастаннаты, которые в воде переходят в гексагидроксостаннаты общей формулы Me₂[Sn(OH)₆].

Гексагидроксостаннаты щелочных металлов удастся также получить путем нейтрализации H₂[Sn(OH)₆] или α -оловянной кислоты щелочами. Растворы гексагидроксостаннатов щелочных металлов образуют с растворами солей щелочноземельных металлов или свинца трудно растворимые гидроксостаннаты типа Me^{II}[Sn(OH)₆].

Гексагидроксостаннаты имеют октаэдрическую структуру с гексакоординированным оловом. Эти соединения красиво кристаллизуются; они изоморфны с гексагидроксоплатинатами.

Na₂[Sn(OH)₆] и K₂[Sn(OH)₆] — светопреломляющие бесцветные ромбоэдрические кристаллы, легко растворимые в воде и трудно растворимые в щелочах. Подкислением водных растворов гексагидроксостаннатов соляной кислотой получают гексахлорооловянную кислоту:



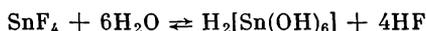
Кроме гексагидроксостаннатов известны и безводные станнаты, например Mg_2SnO_4 и Zn_2SnO_4 , которые, подобно шпинелям, имеют ионную решетку.

Четырехфтористое олово, SnF_4 , получают действием фтора на металлическое олово при 100° или перегонкой при 705° в платиновом сосуде смеси четыреххлористого олова с плавиковой кислотой:



SnF_4 представляет собой очень гигроскопичные, белые, как снег, кристаллы с плотностью $4,78 \text{ г/см}^3$. Они сублимируются при 705° , растворяются в воде (с выделением большого количества тепла и с шипением). SnF_4 можно восстановить алюминием или цинком, оно взаимодействует с $SnCl_4$, SiF_4 и $SiHCl_3$, образуя $SnF_4 \cdot SnCl_4$, $SnF_4 \cdot SiF_4$ и $SnF_4 \cdot SiHF_3$. С фторидами щелочных металлов образует гексафторостаннаты $Me_2[SnF_6]$ и аддукты — с одной или двумя молекулами NH_3 .

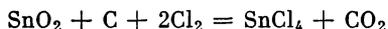
Водные растворы четырехфтористого олова в процессе старения или при кипячении мутнеют вследствие гидролиза:



Известны многочисленные гексафторостаннаты, например $(NH_4)_2[SnF_6]$, $K_2[SnF_6] \cdot H_2O$, $Mg[SnF_6] \cdot 6H_2O$, $Ca[SnF_6] \cdot 2H_2O$, $Ba[SnF_6] \cdot 3H_2O$, $Pb[SnF_6] \cdot 3H_2O$, $Cu[SnF_6] \cdot 4H_2O$, $Ag_2[SnF_6] \cdot 4H_2O$, $Ni[SnF_6] \cdot 6H_2O$, $Zn[SnF_6] \cdot 6H_2O$, $Cd[SnF_6] \cdot 6H_2O$, $Co[SnF_6] \cdot 6H_2O$.

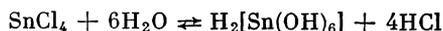
Описано также небольшое число октафторостаннатов, таких как $(NH_4)_4[SnF_8]$ и $K_3H[SnF_8]$.

Четыреххлористое олово, $SnCl_4$, можно получить синтезом из элементов (температура не выше 300°) и нагреванием металлического олова с веществами, способными отдавать хлор, например с $HgCl_2$ и PCl_5 . Оно образуется также при нагревании двуокиси олова с углем в токе хлора или двуокиси олова в смеси хлора с S_2Cl_2 , PCl_3 , CCl_4 :



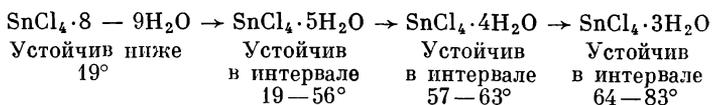
$SnCl_4$ — диамагнитная бесцветная жидкость с плотностью $2,23 \text{ г/см}^3$, дымящая на воздухе. Так как четыреххлористое олово сильно поглощает воду, его хранят в запаянных стеклянных ампулах. Т. замерз. -33° , т. кип. 114° . У $SnCl_4$ высокий показатель преломления, оно смешивается в любых отношениях с неполярными растворителями, гидролизуеться водой, образует продукты присоединения с NH_3 , PH_3 , PCl_5 , $POCl_3$, $NOCl$, SCl_4 , спиртом, эфиром, органическими сульфидами и другими веществами, например $SnCl_4 \cdot 2NH_3$, $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$, $SnCl_4 \cdot PCl_5$, $SnCl_4 \cdot POCl_3$, $SnCl_4 \cdot NOCl$, $SnCl_4 \cdot 2SCl_4$, $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$. С *o*-метоксibenзойной кислотой и с *o*-оксиацетофеноном образует хелатные соединения.

Гидролиз четыреххлористого олова ограничен, так как получающаяся соляная кислота со SnCl_4 образует $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$:



Подвергая осторожному гидролизу (небольшими порциями воды) тетрахлорид олова, можно получить основной трихлорид (оловянный оксихлорид) $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в виде гигроскопичных бесцветных кристаллов, которые плавятся при 160° и разлагаются водой. Нагреванием в атмосфере водорода SnCl_4 можно восстановить до металлического олова.

Известны кристаллогидраты тетрахлорида олова с 8—9, 5, 4 и 3 молекулами воды, устойчивость которых изменяется с температурой:



$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой хорошо растворимые в воде гигроскопичные бесцветные моноклинные кристаллы с т. пл. 60° (переходят в $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

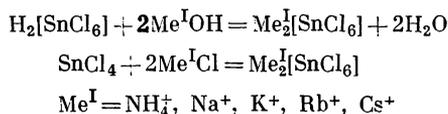
Четыреххлористое олово применяют в качестве агента полимеризации циклопентадиена.

Известны также оксихлориды SnOCl_2 , $\text{Sn}_5\text{O}_9\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и три-, ди- и монохлориды алкил- и арилолова.

Гексахлорооловянная кислота, $\text{H}[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получается действием соляной кислоты на SnCl_4 . Можно также насыщать газообразным HCl концентрированный раствор SnCl_4 или обрабатывать им кристаллы $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$\text{H}_2[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — сильная кислота. Она кристаллизуется в виде бесцветных расплывающихся кристаллов, которые плавятся при $19,2^\circ$ и легко теряют хлористый водород на воздухе, превращаясь в $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Безводные гексахлороостаннаты (соли гексахлорооловянной кислоты) гидратируются, они устойчивы в сухом воздухе, имеют октаэдрическое строение, изоморфны с соответствующими гексахлороплатинатами. Их получают нейтрализацией гексахлорооловянной кислоты или взаимодействием различных хлоридов металлов с четыреххлористым оловом:



Соль Пинка $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ представляет собой сильно преломляющие свет бесцветные кубические кристаллы с плотностью $2,51 \text{ г/см}^3$,

растворимые в воде. Ее применяют в качестве протравы в текстильном производстве.

$\text{Na}_2[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных кубических кристаллов, гидролизующихся водой.

$\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ — бесцветные кубические кристаллы, устойчивые на воздухе, с плотностью $2,70 \text{ г/см}^3$. Они сильно преломляют свет и гидролизуются при растворении в воде.

$\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ — бесцветные кубические кристаллы, менее растворимые, чем гексахлоростаннаты калия и натрия.

$\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ — бесцветные кубические кристаллы с плотностью $3,33 \text{ г/см}^3$; они трудно растворяются в воде и конц. HCl .

Известны также гексахлоростаннаты общей формулы $\text{Me}^{\text{II}}[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, которые представляют собой кубические кристаллы с положительным лучепреломлением.

Известны трихлортригидроксостаннаты общей формулы $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{SnCl}_3(\text{OH})_3]$.

Четырехбромистое олово, SnBr_4 , получают действием жидкого брома на металлическое олово при 59° , взаимодействием раствора брома в CS_2 (или в CHCl_3) с металлическим оловом. Иногда используют реакцию брома с двухбромистым оловом:



SnBr_4 образуется в виде ромбических пирамидальных бесцветных расплывающихся кристаллов с плотностью $3,35 \text{ г/см}^3$, т. пл. 31° , т. кип. 206° . Они слегка дымят на воздухе, гидролизуются в разбавленных растворах и образуют продукты присоединения с аммиаком и эфиром, например $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SnBr}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Изотермическим упариванием концентрированного раствора тетрабромидо олова (над конц. H_2SO_4) можно выделить бесцветные кристаллы состава $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Действием кислорода можно вытеснить и бром, и четырехбромистое олово превращается в двуокись олова.

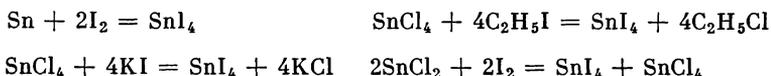
SnBr_4 хранят в запаянных стеклянных ампулах. Известен оксибромид олова состава $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Br}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Гексабромоловянную кислоту, $\text{H}_2[\text{SnBr}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выделяют из концентрированного раствора тетрабромидо олова, насыщенного HBr , в виде триклинных желтых призм, расплывающихся и дымящих на воздухе.

Гексабромостаннаты (соли гексабромоловянной кислоты), $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{SnBr}_6]$ или $\text{M}^{\text{II}}[\text{SnBr}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ или 10), образуются в виде желтых кристаллов при обработке тетрабромидо олова в растворе бромидами различных металлов.

Пример безводных гексабромостаннатов: $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{SnBr}_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. Существуют и гидратированные гексабромостаннаты $\text{Me}^{\text{II}}[\text{SnBr}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, затем $\text{Mg}[\text{SnBr}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}[\text{SnBr}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}[\text{SnBr}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Четырехиодистое олово, SnI_4 , обычно синтезируют сжиганием олова в парах иода. Можно проводить иодирование олова раствором иода в CS_2 . Упоминается способ, заключающийся в действии иодида калия или этилиодида на концентрированный раствор SnCl_4 . Применяют и окисление соединений двухвалентного олова иодом; для этого достаточно смешать раствор двуххлористого олова с иодом:



SnI_4 представляет собой преломляющие монохроматические лучи желто-коричневые октаэдры с плотностью $4,47 \text{ г/см}^3$, т. пл. $143,5^\circ$, т. кип. 346° . Они растворяются в CS_2 , CH_3I , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и C_6H_6 , образуют продукты присоединения с 3, 4, 6 и 8 молекулами NH_3 , гидролизуются водой и диссоциируют на двуиодистое олово и иод:

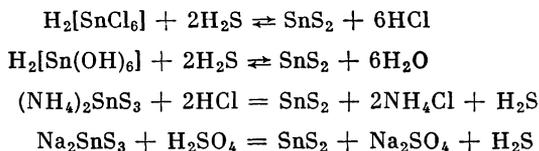


Гексаиодостаннаты $\text{Rb}_2[\text{SnI}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{SnI}_6]$ представляют собой черные кубические кристаллы.

Двухсернистое олово (дисульфид) (оловянная бронза) SnS_2 , получают нагреванием металлического олова, амальгамы олова или двуокиси олова с серой в присутствии хлорида аммония.

Амальгаму олова готовят, смешивая 12 вес. ч. порошка металлического олова с 6 вес. ч. ртути в фарфоровой ступке под тягой.

Если пропускать H_2S через кислый (2,28 н. HCl pH $\sim 0,5$) раствор SnCl_4 или через водную суспензию кислоты $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, то образуется дигидрат дисульфида олова $\text{SnS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он образуется также при подкислении водного раствора тиостанната. Нагреванием до 140° дигидрат можно перевести в $\text{SnS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а до $730-750^\circ$ в токе H_2S — в кристаллическую золотистую модификацию.

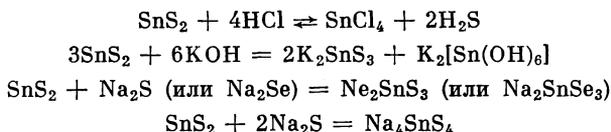


SnS_2 — блестящие золотисто-желтые гексагональные кристаллы со слоистой ионной структурой. Плотность дисульфида олова $4,51 \text{ г/см}^3$, оно трудно растворяется в воде, карбонате аммония и разбавленных кислотах. Его можно очистить возгонкой, однако сильное нагревание вызывает разложение на SnS и серу. В процессе нагревания кристаллы SnS_2 становятся коричневыми и затем черными, а при охлаждении вновь приобретают золотисто-желтый цвет.

SnS_2 в нагретом состоянии реагирует с хлором и иодом, образуя хлоро- и иодосульфиды олова $\text{SnS}_2 \cdot \text{SnCl}_4$ и $\text{SnS}_2 \cdot \text{SnI}_4$.

Если сжигать SnS_2 на воздухе, образуется SnO_2 и SO_2 , а при нагревании в токе сухого газообразного HCl — SnCl_4 .

SnS_2 растворяется в конц. HCl , в царской водке, щелочах, конц. NH_4OH , в селенидах щелочных металлов, в моно- и полисульфидах щелочных металлов:

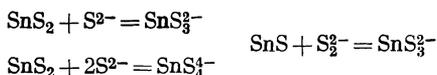


Сплавлением SnS_2 со смесью KOH и KNO_3 получают метастаннат калия:

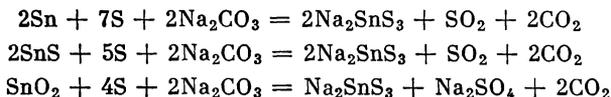


Дисульфид олова применяют в качестве золотистого пигмента в живописи, для золочения дерева, гипса и т. д., так как оно не изменяет цвета даже под действием сероводорода.

Тиостаннаты, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SnS}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{SnS}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+), получают, растворяя при нагревании дисульфид олова в сульфиде щелочного металла (или аммония). Они образуются также в результате взаимодействия моносulfида олова с полисульфидами щелочных металлов или аммония:



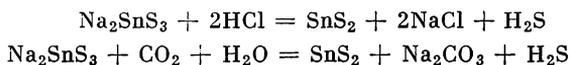
Сплавление металлического олова, моносulfида или двуокиси олова с полисульфидом щелочного металла или со смесью серы и карбоната щелочного металла приводит к образованию безводных тиостаннатов:



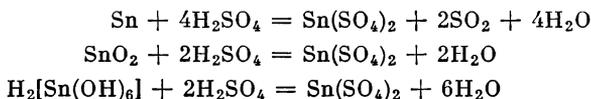
Тиостаннаты тяжелых металлов получают, обрабатывая растворы тиостаннатов щелочных металлов нейтральными растворами солей. Примеры тиостаннатов: $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SnS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{SnS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSnS}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaSnS}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{SnS}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{SnS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Тиостаннаты представляют собой бесцветные или светло-желтые кристаллы, которые растворяются в воде и разлагаются кислотами (даже двуокисью углерода), так как они устойчивы только при

pH > 10:



Сульфат четырехвалентного олова, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают растворением металлического олова, двуокиси олова или кислоты $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ в горячей конц. H_2SO_4 :

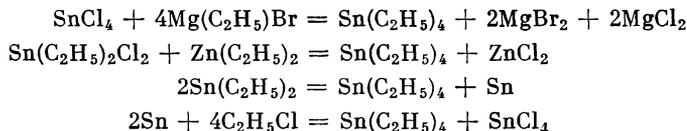


$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается в виде гексагональных бесцветных призм. Это соединение гигроскопично, оно легко гидролизуется и образует двойные соли с сульфатами щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов — серебра, свинца, висмута, лантана, церия, иттрия, тория.

Алкильные и арильные производные

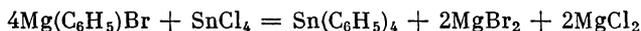
Монооловянные алкильные и арильные производные. Таких соединений известно много; среди них тетраалкильные и тетраарильные соединения олова, алкил- и арилгалогениды олова и производные со щелочными металлами алкил- и арилолова.

Тetraалкильные производные получают действием реактивов Гриньяра на четыреххлористое олово, диалкилцинка — на дихлордиалкилолово. Диспропорционирование (нагревание) диалкилолова и взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим оловом или сплавом олова с натрием также ведет к образованию тетраалкильных производных:



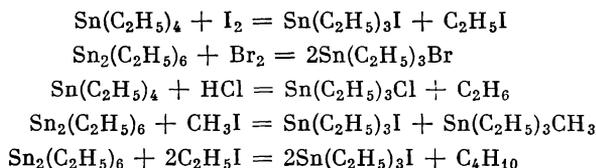
Тetraалкильные производные олова представляют собой бесцветные жидкости, трудно растворимые в воде и растворимые в органических растворителях. Т. кип. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 78° , а $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 175° .

Тetraарильные производные олова получают действием магнийорганических соединений с арильными радикалами на четыреххлористое олово:



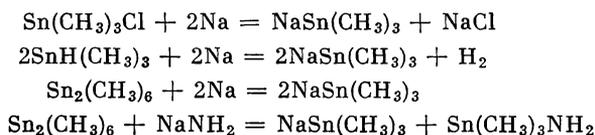
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ — твердое вещество с т. пл. 225° , $\text{SnH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — бесцветная жидкость, которая окисляется на воздухе до $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Хлориды, бромиды и иодиды алкилолова можно получить реакцией галогенов и галогенокислот (HCl, HBr, HI) с монооловянными тетраалкильными производными или с гексаалкильными диоловянными производными, а также взаимодействием алкилгалогенидов с металлическим оловом (сплавом олова с натрием) или с гексаалкильными диоловянными производными:



Для диалкиловогалогенидов приводятся следующие общие формулы: SnAlc_3X , SnAlc_2X_2 и SnAlcX_3 , где Alc = алкильный радикал, а X = Cl⁻, Br⁻, I⁻. Известны и арилгалогениды, например $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$, где X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻.

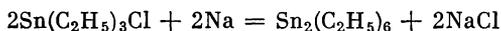
Производные алкил- и арилолова с щелочными металлами получают в жидком аммиаке по реакциям:



$\text{NaSn}(\text{CH}_3)_3$ выделяется из раствора в виде желтых кристаллов.

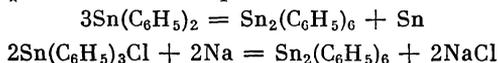
$\text{NaSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ представляет собой аморфный желтый порошок, который растворяется в жидком аммиаке; на воздухе он окисляется.

Диоловянные алкильные и арильные производные. Гексаэтилдистаннат $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ получают действием металлического натрия на $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ в эфире или горячем ксилоле:



$\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ представляет собой бесцветное вещество с т. пл. 23°. Оно смешивается с органическими растворителями, окисляется на воздухе до $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, восстанавливает галогены и двуххлористую ртуть и реагирует с метил- и этилиодидом.

Гексафенилолово, $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, можно получить диспропорционированием дифенилолова или взаимодействием металлического натрия с хлоридом трифенилолова в горячем ксилоле:



$\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ представляет собой устойчивое на воздухе твердое вещество, которое плавится при 233°, восстанавливает AgNO_3 в спирте (−75°) и бром в хлороформе (−30°).

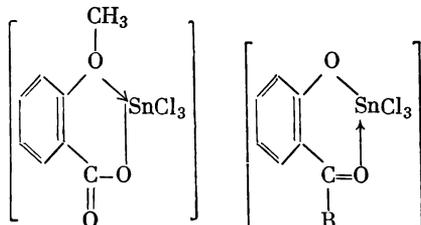
Полиоловянные алкильные производные. В качестве примера полимерных соединений со связью Sn — Sn можно привести $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ — бесцветная жидкость, которая перегоняется в вакууме (100°).

Тетраоловянное соединение $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 - \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ представляет собой вязкую жидкость, а пентаоловянное $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - (\text{CH}_3)_2\text{Sn} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 - \text{Sn}(\text{CH}_3)_2 - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ — уже бесцветное масло.

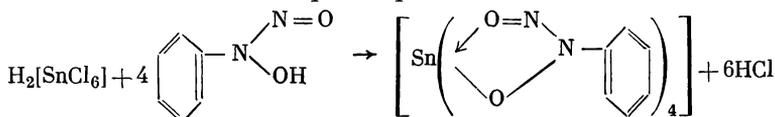
Известны и арильные полиоловянные производные.

Хелатные соединения

o-Метоксибензойная кислота $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ и *o*-оксиацетофенон образуют с SnCl_4 хелатные соединения типа



Известен трудно растворимый купферронат олова, который можно получить из солянокислых растворов:



Описаны и другие соединения четырехвалентного олова, например диселенид SnSe_2 , дителлурид SnTe_2 , нитрид Sn_3N_4 , основные нитраты, фосфид Sn_3P_4 , фосфаты, тиоэфиры $\text{Sn}(\text{SCH}_3)_4$ и $\text{Sn}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$, хромат $\text{Sn}(\text{CrO}_4)_2$, перексооловянные соединения.

СВИНЕЦ Pb

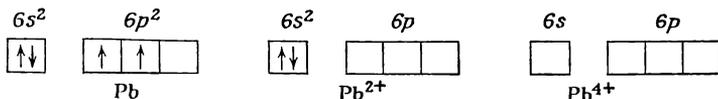
$Z = 82$; ат. вес = 207,19

Валентность (I), II, IV, заряд (1+), 2+ и 4+

Массовые числа природных изотопов 208, 206, 207 и 204

Электронная структура атома свинца $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 4d^{10} \cdot 6s^2 6p^2$.

Электронная структура атома свинца и ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} для 6s- и 6p-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Свинец был известен человеку еще в древние времена. Египтяне пользовались ювелирными изделиями и зеркалами, изготовленными из свинца. Свинцовые руды на Иберийском полуострове, эксплуатировались финикийцами, карфагенянами, а затем римлянами. Большое количество свинца (Плиний называл его, «плумбум нигрум») римляне использовали для строительства водопровода; они извлекали свинец из руд в Испании и Галлии. Старые китайские и японские бронзы содержат свинец.

В средние века сплавы свинца применялись очень широко. Алхимикам было известно свойство свинца растворять металлы и образовывать сплавы; они называли его сагурном.

Минеральные краски на основе глета, сурика и свинцовых белил применяли еще в древности.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В земной коре содержится всего $1,6 \cdot 10^{-3}$ вес. % свинца. Очень редко и в небольшом количестве свинец встречается в чистом состоянии. В основном он присутствует в виде соединений в полиметаллических рудах. Наиболее важные минералы свинца:

Свинцовый блеск, PbS , содержит 86,6% свинца, наиболее распространен в природе, но залежи промышленного значения встречаются редко. PbS представляет собой серые кубические кристаллы с плотностью $7,4-7,7$ г/см³ и твердостью 2,5—2,7 по шкале Мооса.

Почти всегда свинцовый блеск содержит серебро, зачастую в нем находятся примеси соединений цинка, меди, железа, а иногда олова, мышьяка, сурьмы, висмута, молибдена, марганца, селена, урана. В земной коре свинцовому блеску сопутствуют пирит, халькопирит, арсенопирит, обманка, серебряные тиосоли, медь, свинец и т. д. Из свинцового блеска извлекают главным образом свинец, серебро и висмут. В результате изменения в залежах свинцового блеска образуется англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$, пироморфит, миметезит, ванадинит, вульфенит и т. д.

Англезит, $PbSO_4$, содержит 68,3% свинца и встречается в виде ромбических белых прозрачных кристаллов, иногда окрашенных загрязнениями в желтый, коричневый, серый или черный цвет. Плотность англезита $6,1-6,4$ г/см³, твердость 2,5—3 по шкале Мооса. Под действием двуокси углерода англезит переходит в церуссит. Залежам англезита сопутствуют обычно залежи свинцового блеска.

Церуссит, $PbCO_3$, содержит 77,5% свинца. Он встречается в виде ромбических белых кристаллов (или желтых, коричневых, серых и черных из-за примесей) с плотностью $6,4-6,6$ г/см³ и твердостью

3—3,5 по шкале Мооса. Обычно церуссит находят в зонах окисления залежей свинцового блеска, он получается главным образом из англезита.

Красная свинцовая руда, $PbCrO_4$, содержит 64,6% свинца, мало распространена. Оранжево-желтые моноклинные призмы $PbCrO_4$ с плотностью 6 г/см³ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса образуются в зонах окисления залежей ртуты вокруг ультраосновных вулканических пород, так как в этих породах из силикатов и хромовых шпиделей образуется хромовая кислота.

Вульфенит, $PbMoO_4$, содержит 55,8% свинца, встречается в виде желтых тетрагональных кристаллов с плотностью 6,7—7 г/см³ и твердостью 2,75—3 по шкале Мооса. Он образуется при действии инфильтрационных вод, содержащих растворимые соединения молибдена, на окисленные свинцовые руды. Обычно вульфениту сопутствует церуссит, англезит и свинцовый блеск. Переработка вульфенита с целью получения молибдена и свинца приведена при описании получения молибдена из руд.

Пироморфит, $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ или $Pb_5(PO_4)_3Cl$, содержит 75,79% свинца и встречается в виде гексагональных кристаллов, загрязненных соединениями хрома, мышьяка, ванадия и т. д. и поэтому окрашенных в зеленый, желтый, коричневый или красный цвета. Плотность кристаллов 6,7—7,1 г/см³, твердость 3,5—4 по шкале Мооса.

Пироморфит образуется в зонах окисления свинцового блеска в результате действия инфильтрационных вод, содержащих растворимые фосфаты.

Миметезит, $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ или $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ — прозрачные бесцветные гексагональные кристаллы (желтого, коричневого или зеленого цвета) с плотностью 7,19—7,25 г/см³ и твердостью 3,5 по шкале Мооса — образуются под действием арсенатов — продуктов окисления арсенидов, тиоарсенидов или тиоарсенитов — на зоны окисления свинцового блеска.

Ванадинит, $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ или $Pb_5(VO_4)_3Cl$, известен в виде желтых, коричневых, а иногда красных гексагональных кристаллов с плотностью 6,66—7,10 г/см³ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса. Этот минерал образуется в результате действия инфильтрационных вод, содержащих растворимые ванадаты, на зоны окисления свинцового блеска.

Кроме описанных минералов, упоминаются еще алтаит $PbTe$, клаусталит $PbSe$, буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$, галеновисмутит $PbBi_2S_4$, массикот PbO , сурик Pb_3O_4 , гидроцеруссит $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, штольцит $PbWO_4$, ларсенит $PbZnSiO_4$, жамезонит $Pb_4FeSb_6S_{14}$ и т. д.

Свинцовые руды есть в США, СССР, ГДР, ФРГ, Канаде, Австралии, Мексике, Италии, Румынии, Австрии, Бельгии, Болгарии, Франции, Чехословакии, Финляндии, Греции, Великобритании, Испании, Швеции, Афганистане, Бирме, Китае, Японии, Турции, Марокко, Нигерии, Юго-Западной Африке, Родезии, Боливии и в других странах.

Соединения свинца в очень малых количествах присутствуют в организме человека, некоторых животных и растениях, а также в отдельных минеральных водах.

ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦОВЫХ РУД

Переработка концентратов свинцового блеска пирометаллургическими методами

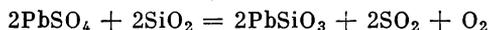
Свинец извлекают в основном из свинцового блеска; меньшее значение имеют англезит, церуссит и красная свинцовая руда.

В пирометаллургическом методе используют концентраты свинцового блеска, полученные селективной флотацией из сложных природных полиметаллических сульфидных руд. Эти руды содержат в качестве породы двуокись кремния, силикаты, кальцит, барит, флюорит и т. д.

Концентраты свинцового блеска, содержащие около 60% свинца, прокаливают вместе с двуокисью кремния во вращающихся печах в токе воздуха. Полное прокаливание свинцового блеска до 600° приводит к образованию окиси свинца и небольшого количества $PbSO_4$:

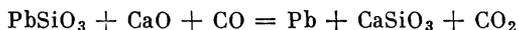


Двуокись кремния в процессе прокаливания реагирует с $PbSO_4$, образуя $PbSiO_3$:

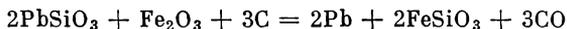
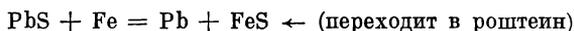


Таким образом, наряду с PbO получается $PbSiO_3$, что препятствует образованию сульфата свинца.

Смесь PbO , $PbSiO_3$, CaO и кокса нагревают до 1400—1500° в вертикальных печах; при этом образуются свинец-сырец и шлак $CaSiO_3$:



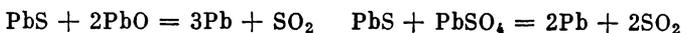
На дне металлоприемника, расположенного в основании печи, собирается свинец; наверх всплывает шлак $CaSiO_3$. В качестве плава наряду с CaO иногда добавляют металлический лом (или окись железа), который взаимодействует с непрореагировавшим сульфидом свинца и с $PbSiO_3$:



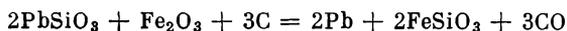
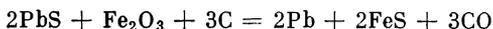
При переработке свинцового блеска или его концентратов, содержащих сульфиды меди и железа, арсениды и т. д., между слоем

свинца и шлака образуется слой (сплав), который состоит из арсенидов железа, свинца и других металлов, и второй слой — рожтсйн (сульфиды меди, железа и свинца).

По устаревшему пирометаллургическому методу частичным прокаливанием концентратов свинцового блеска до 500—600° в пламенной печи с ограниченным доступом воздуха получают PbO и PbSO₄. Нагревание без доступа воздуха до 800—900° частично прокаленного концентрата свинцового блеска дает возможность получить свинец и SO₂. Из сернистого газа получают серную кислоту.



Довольно редко используют прокаливание концентратов свинцового блеска с окисью железа Fe₂O₃ (или металлическим ломом) и коксом в вертикальных печах:



Переработка свинцовых руд гидрометаллургическими методами

Гидрометаллургические методы извлечения свинца применяют для переработки руд, бедных свинцом, если они содержат соединения цинка, серебра и меди.

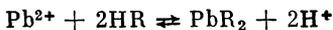
Химической переработкой этих минералов свинец переводят в растворимые соединения, из которых металл извлекают осаждением на более активном металле (Fe или Zn). Можно использовать также электролитический метод или ионообменные смолы.

Чтобы перевести свинец в хлориды, сульфированные минералы обрабатывают при нагревании концентрированным раствором NaCl, подкисленным HCl, или смесью растворов хлорного железа и NaCl.

Иногда бедные свинцовые руды прокаливают, чтобы перевести сульфиды в сульфаты. Затем прокаленный продукт обрабатывают водой для удаления растворимых примесей, а трудно растворимый осадок смешивают с насыщенным раствором NaCl, подкисленным HCl. Если обработать полученный таким образом раствор хлоридом кальция, то сульфат кальция осаждается, и в растворе остаются хлориды.

Из горячего профильтрованного раствора хлоридов свинец извлекают, осаждая его цинком или металлическим железом. Часто используют электролитический метод, применяя электролизеры с диафрагмой, графитовыми анодами и железными катодами. Плотность тока 1360 а/м², напряжение 4,5 в.

Извлечь свинец из растворов, содержащих ионы Pb²⁺, можно с помощью катионообменных смол (типа Н-катионитов):



Из солянокислых растворов свинец извлекают хлор-анионитами в виде комплексного аниона $[\text{PbCl}_3]^-$. Свинец, адсорбированный анионной смолой, затем вымывают водой.

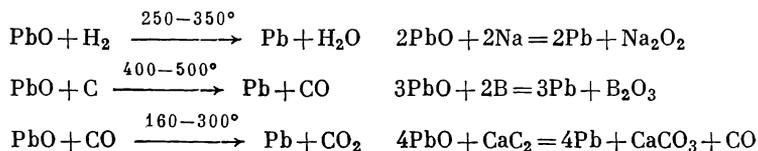
Отделение свинца от меди и цинка из солянокислых растворов с большим содержанием NaCl (или хлорида кальция) проводят на анионообменных смолах вофатит L-150 или вофатит М.Д. Для отделения свинца от других катионов применяют анионообменные смолы (ПЕ-9, ЗДЗ-10 и ЗДЗ-п) в виде RCl , которые образуются, если смолы предварительно обработать 2 н. раствором HCl .

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА (ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ)

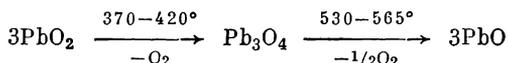
Лабораторным путем свинец получают очень редко, так как металл, изготовленный промышленными методами, достаточно чист. В лаборатории металлический свинец можно получить химическим или электрохимическим восстановлением некоторых соединений двухвалентного свинца.

Восстановление окислов или сульфида свинца при нагревании

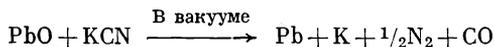
Окислы свинца PbO , PbO_2 и Pb_3O_4 можно восстановить до металлического свинца нагреванием, используя в качестве восстановителей водород, углерод, окись углерода, натрий, калий, бор, карбид кальция и другие вещества:



Все реакции приведены с окисью свинца, так как при нагревании PbO_2 , Pb_2O_3 и Pb_3O_4 переходят в PbO (см. свойства PbO_2 , Pb_2O_3 и Pb_3O_4):

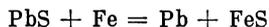
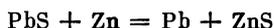


Цианид калия также восстанавливает окись свинца, если их смесь нагреть до плавления:



Нагревание сульфида свинца PbS с алюминием, железом, цинком, марганцем, оловом или другим металлом также дает возможность

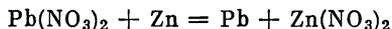
получить металлический свинец:



Этот способ получения металлического свинца в настоящее время не используется.

Восстановление соединений свинца из водных растворов металлами

Когда пластинку или цинковый брусок вносят в раствор какой-либо соли свинца, выделяются мелкие разветвленные кристаллы металлического свинца, напоминающие дерево (в прошлом их называли «деревом Сатурна»).



Металлы, более активные, чем свинец, обычно вводят в растворы солей свинца в виде брусков, пластинок или гранул:



Электролитическое восстановление некоторых соединений свинца

Электролизом раствора, содержащего 38,5 г/л плюмбита натрия, 102 г/л гидроокиси натрия, 29 г/л карбоната натрия с добавкой 10—15 мл/л глицерина, удается осадить металлический свинец в виде хлопьев. Применяют электролизер со свинцовым анодом и горизонтальным вращающимся стальным катодом; плотность тока на аноде 0,6—0,8 а/дм².

В процессе электролиза раствора (62,5 г/л ацетата свинца, 87,5 г/л ацетата натрия, 37,5 г/л буры и 25 г/л уксусной кислоты) с использованием горизонтального вращающегося стального катода (напряжение 0,5—2 в) осаждается порошок металлического свинца. Из раствора, содержащего $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$, $\text{H}[\text{BF}_4]$, H_3BO_3 , желатину или клей, осаждаются пористые осадки металлического свинца. Условия процесса приведены при описании электролитического рафинирования свинца.

ОЧИСТКА

Сырец содержит обычно 92—96% свинца и примеси меди, железа, кобальта, никеля, олова, мышьяка, сурьмы, серебра, золота и цинка. Свинец очищают пирометаллургическими и электролитическими методами. Одни металлы (Fe, Cu, Co, Ni, Sn, Zn, As) удаляют пирометаллургическим способом, другие (Sb, Bi, Ag и Au) — электролитическим.

Висмут — вредная для свинца примесь, так как он резко уменьшает устойчивость свинца к коррозии и ограничивает его применение в аккумуляторной промышленности. Его удаляют химическим методом, основанным на образовании с кальцием интерметаллического соединения. Это соединение поднимается в виде пены на поверхность расплава. Обычными пирометаллургическими способами избавиться от висмута не удается.

Пирометаллургическое рафинирование свинца

Медь, железо, кобальт, никель и их сплавы со свинцом удаляют из свинца-сырца зейгерованием, так как их температура плавления выше, чем у чистого свинца, и если нагревать неочищенный свинец до 330—340°, примеси остаются нерасплавленными. Когда свинец содержит только медь, то ее можно удалить, добавляя серу к нагретому до 340° расплаву.

Для удаления олова, мышьяка и висмута через расплавленный свинец пропускают воздух, и кислород окисляет эти элементы. Окислы поднимаются на поверхность расплава и их несложно отделить. Если свинец, содержащий олово, мышьяк и сурьму, нагреть до 400° со смесью NaOH, NaCl и NaNO₃, то образуются станнаты, арсенаты и антимонаты натрия, которые также поднимаются на поверхность расплава.

Удаление серебра и золота из свинца основано на свойстве цинка образовывать с этими металлами интерметаллические соединения, не растворимые в свинце. К неочищенному расплавленному свинцу добавляют металлический цинк и тщательно размешивают. Интерметаллические соединения удаляются в виде пены.

Если охлаждать содержащий цинк расплав свинца приблизительно до 318°, то растворимость цинка в свинце уменьшается до 0,5%, и таким образом можно удалить большую часть цинка. Остальные 0,5% выделяются в виде ZnO, образующегося при пропускании воздуха и паров воды через расплавленный свинец.

В том случае, когда свинец не содержит серебра, для очистки через расплав пропускают воздух и пары воды; примеси окисляются и поднимаются на поверхность расплава.

Электролитическое рафинирование свинца

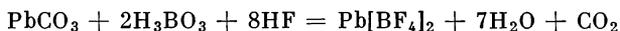
Этим способом трудно удалить примеси железа, олова, мышьяка и меди, так как названные металлы имеют потенциалы выделения из растворов электролитов, близкие к потенциалу свинца.

Для электролитического рафинирования свинца в качестве электролита применяют растворы Pb[B₄F₄]₂ в H[B₄F₄], Pb[SiF₆] в H₂[SiF₆], Pb(ClO₄)₂ в HClO₄ и т. д.

Чаще всего используют раствор $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$ в $\text{H}[\text{BF}_4]$, так как $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$ гидролизуется в меньшей степени, чем $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$, и, следовательно, можно применять менее кислые растворы. Кроме того, $\text{H}[\text{BF}_4]$ — более стойкая кислота, чем H_2SiF_6 ; поэтому висмут удаляется очень хорошо, и в анодном шламе остается меньше свинца.

В электролизеры из армированного бетона, футерованные асфальтом, наливают раствор, содержащий 100 г/л свинца в виде $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$, 50 г/л $\text{H}[\text{BF}_4]$, 10 г/л H_3BO_3 , 0,1—0,2 г/л желатини, и нагревают его до 25—40°. Применяют аноды из неочищенного свинца, содержащего 0,5—1% Sb, и аноды из чистого свинца в виде пластин. Плотность тока 165 а/м² на катоде и 180 а/м² на аноде, напряжение 0,34—0,7 в.

$\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$ получается согласно уравнению

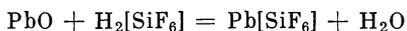


Если аноды из неочищенного свинца содержат 0,5—1% Sb, то анодный шлам остается в виде пористой губки, и не образуется тонкой мути, которая загрязняла бы осажденный на катоде металл. Катодный свинец содержит около 0,1% Sb; сурьму удаляют пирометаллургическим рафинированием.

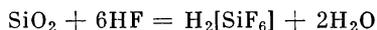
Анодный осадок содержит Sb, Bi, Ag, As, Pb, Cu и перерабатывается с целью рекуперации из них висмута и серебра.

Процесс электролитического рафинирования свинца с применением раствора $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ в $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ используют в промышленных установках благодаря его дешевизне. Раствор электролита содержит 70—160 г/л Pb в виде $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$, 120—150 г/л $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и 0,1—0,2 г/л глицерина.

$\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ получают обработкой окиси или карбоната свинца гексафторокремневой кислотой:



$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ образуется согласно реакции



В результате электролитического рафинирования получают очень чистый (99,99%) свинец.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свинец в свежем срезе имеет голубовато-серый цвет и блестит, однако на воздухе металлический блеск быстро теряется. Металл кристаллизуется в гранецентрированной кубической системе, имеет плотность 11,34 г/см³ при 20°, его механические свойства невысоки, твердость всего 1,5 по шкале Мооса (самый мягкий из тяжелых

металлов). Он оставляет следы на бумаге, царапается ногтем, режется пожом и легко обрабатывается прессованием до 2000 атм. Свинец — очень ковкий металл, он легко прокатывается и расплющивается, но поскольку он хрупок и мало тягуч, его не удастся вытянуть в тонкие нити. Свинец диамагнитен, его температура плавления $327,4^\circ$, температура кипения 1725° . Под давлением 150 атм температура плавления свинца снижается до $326,5^\circ$, под давлением 200 атм повышается до $341,3^\circ$. Плотность расплавленного свинца $10,87 \text{ г/см}^3$. При заполнении стеклянных трубок расплавленным свинцом были получены нити диаметром 10^{-5} мм, прессованием из свинца можно получить как нити, так и трубки.

Электро- и теплопроводность свинца невелики. Охлажденный до $7,5^\circ$, он становится сверхпроводником; при $-258,7^\circ \text{С}$ его сопротивление составляет $0,01311 \text{ ом}\cdot\text{см}$.

Хорошо известно свойство металлического свинца поглощать проникающие излучения — α -, β -, γ -излучения и рентгеновские лучи.

В рядах урана, актиния и тория образуются устойчивые изотопы свинца ^{206}RaG , ^{207}AcD , ^{208}ThD , а также неустойчивые изотопы ^{214}RaB , ^{210}RaD , ^{211}AcB , ^{212}ThB (см. схему на стр. 135).

Металлический свинец может быть получен в компактном состоянии (голубовато-серый), губчатом (серый), коллоидном (коричнево-черный) и в виде серого порошка.

Известны многочисленные сплавы, которые образует свинец с Sb, Sn, Cu, Mg, As, Cd, Ni, Ca, Ba, Hg, Au, Na, Li, Tl, Te, S и т. д.

Легирование очень малыми количествами Sb, As, S и других элементов делает свинец более твердым. Сплавы свинца с Au, Hg, Sn и другими металлами очень легко получить путем диффузии металлического свинца в соответствующие металлы.

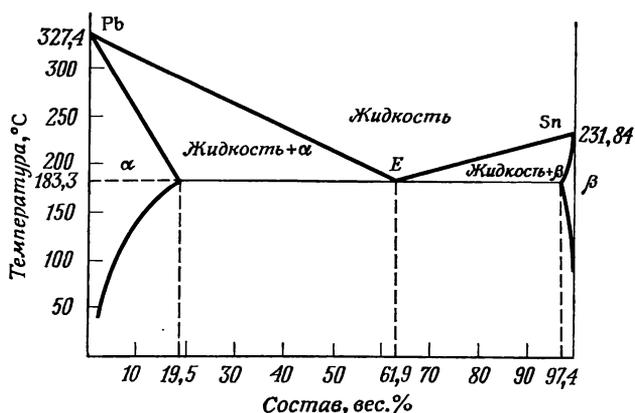
При упаривании окрашенного раствора выделяются интерметаллические соединения Na_4Pb_7 и Na_4Pb_9 .

Сплавы свинца с оловом. На рис. 47 приведена диаграмма плавкости сплавов в системе свинец — олово. Эвтектическая смесь *E* плавится при $183,3^\circ$ и содержит 61,9% по весу Sn (остальное свинец). Твердый раствор α , богатый свинцом, содержит 19,5% Sn (при 100° только 5% Sn), а твердый раствор β , богатый оловом, — 97,4% Sn. Сплав свинца, содержащий от 19,5 до 61,9% олова, затвердевает, выделяя сначала кристаллы α , а в дальнейшем кристаллизуется эвтектика, состоящая из твердых растворов $\alpha + \beta$. Сплавы свинца, содержащие от 61,9 до 97,4% олова, затвердевают с первоначальным выделением кристаллов β , а затем уже кристаллизуется эвтектика $\alpha + \beta$.

Сплавы свинец — олово с добавкой сурьмы, меди и других металлов образуют основу материалов для подшипников и типографских сплавов.

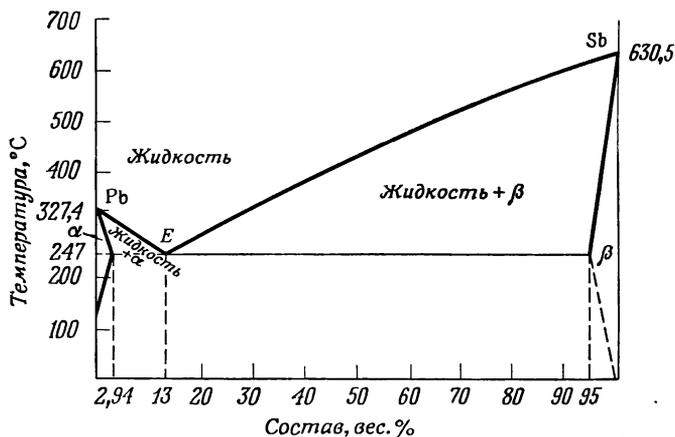
Сплавы свинца с сурьмой. Для того чтобы свинец стал тверже и прочнее, в него вводят сурьму.

На рис. 48 приводится диаграмма состояния сплавов системы свинец — сурьма. Эвтектическая смесь E (т. пл. 247°) содержит 87% (по весу) свинца. При 247° твердый раствор α , богатый свинцом,



Р и с. 47. Диаграмма состояния системы Pb — Sn.

содержит 2,94% Sb (при 25° только 0,24% Sb), а твердый раствор β , богатый сурьмой, содержит 95% Sb. Затвердевая, сплавы свинца с содержанием сурьмы в пределах 2,94—13% сначала выделяют



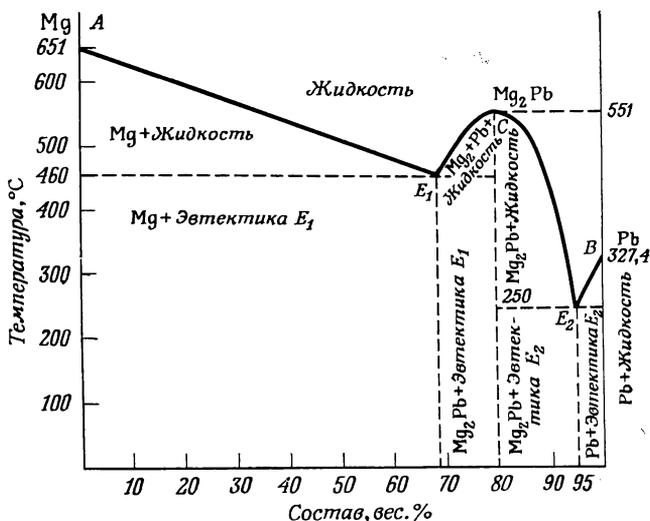
Р и с. 48. Диаграмма состояния системы Pb — Sb.

кристаллы α и затем кристаллизуется эвтектика, состоящая из кристаллов твердых растворов $\alpha + \beta$. Если сплав содержит от 13 до 95% сурьмы, то он затвердевает с первоначальным выделением кристаллов β , а затем кристаллизуется эвтектика $\alpha + \beta$.

Из сплавов свинца с сурьмой изготавливают пластины для аккумуляторов, аноды в ваннах для хромирования, защитные трубки для телефонных и электрических кабелей и т. д. Сплавы свинец — сурьма широко применяются и в химической промышленности.

Типографские сплавы содержат Pb — Sn — Sb (например, 81% Pb, 15,5% Sb и 3,5% Sn или 82% Pb, 15% Sb и 3% Sn). Они очень твердые и имеют высокую износостойкость.

Сплавы свинца с магнием. На диаграмме состояния сплавов свинца с магнием (рис. 49) две эвтектические точки — E_1 и E_2 (для температур 460 и 250° и концентрации 68 и 95% Pb), а также один максимум,



Р и с. 49. Диаграмма состояния системы Pb — Mg.

соответствующий интерметаллическому соединению состава Mg_2Pb (для температуры 551° и концентрации 80% Pb). При 460° выделяется эвтектическая смесь E_1 , образованная магнием и соединением Mg_2Pb , а при 250° выделяется эвтектика E_2 , состоящая из Mg_2Pb и свинца. Охлаждение расплавленного сплава Pb — Mg по линии AE_1 приводит к выделению из сплава магния, по линии BE_2 — свинца и по кривой E_1CE_2 — соединения Mg_2Pb . AE_1C — кривая затвердевания сплавов магния с Mg_2Pb , а CE_2B — кривая затвердевания сплавов Mg_2Pb со свинцом.

В мелкораздробленном состоянии свинец, полученный нагреванием органических соединений до 300—360°, является пироформным; он горит на воздухе, образуя PbO .

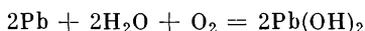
Свинец относится к металлам с малой химической активностью; в электрохимическом ряду напряжений Вольта — Бекетова он рас-

положен между оловом и водородом, его нормальный потенциал $-0,126$ в для системы Pb/Pb^{2+} .

Металлический свинец тем устойчивее к действию химических агентов, чем он чище.

В компактном состоянии и в сухом воздухе при обычной температуре свинец не окисляется, но при нагревании поверхность расплавленного свинца покрывается пленкой PbO . Во влажном воздухе, содержащем CO_2 , на поверхности металла образуется слой основного карбоната свинца $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Без нагревания дистиллированная вода не реагирует со свинцом в отсутствие кислорода, но вместе с O_2 вступает с ним в реакцию:



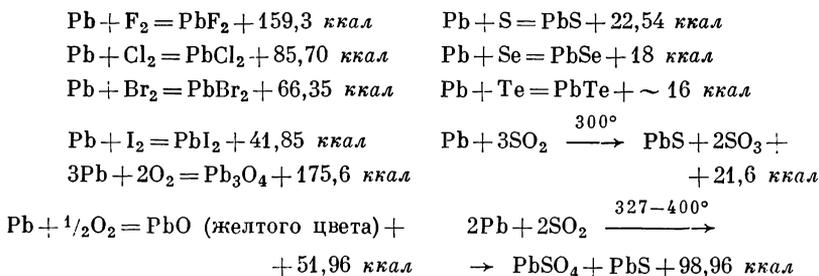
Горячие пары воды реагируют со свинцом:



Если металлический свинец находится в контакте с водой, содержащей незначительное количество растворенного в ней CO_2 , он покрывается в месте контакта защитной пленкой $PbCO_3$, а в случае высокого содержания CO_2 свинец корродирует, превращаясь в растворимый $Pb(HCO_3)_2$. По этой причине, а также из-за того, что вода, содержащая $Pb(HCO_3)_2$, постепенно им отравляется, свинцовые трубы для водопроводов сейчас не применяют.

При значительном содержании карбонатов кальция и магния, а также сульфатов в обычной питьевой воде на поверхности соприкосновения ее со свинцовыми трубами образуется пленка из $PbCO_3$ и $PbSO_4$, которая тормозит растворение свинца; проходящая через такие трубы вода пригодна к употреблению. В то время как карбонаты и сульфаты тормозят растворение свинца в воде, нитраты, нитриты, хлориды, ацетаты, аммиак и т. д. содействуют его растворению.

При обычной температуре свинец медленно реагирует с фтором; при нагревании он вступает в реакцию с остальными галогенами, с кислородом, серой, селеном, теллуrom, двуокисью серы и т. д.:



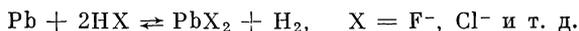
Свинец не взаимодействует непосредственно с водородом, азотом, фосфором, мышьяком, углеродом и бором. В расплавленном состоянии он растворяет кремний, не соединяясь с ним, и поглощает небольшое количество фосфора, который выделяется при затвердевании.

Если свинец растворяется в какой-либо кислоте с образованием соединения, трудно растворимого в этой кислоте, то свинец взаимодействует только на поверхности, так как он покрывается защитной пленкой. Если же продукт взаимодействия кислоты со свинцом растворим в соответствующей кислоте, то металл растворяется легко. Растворению свинца в кислотах способствует наличие окислителей.

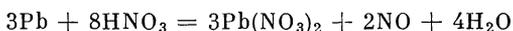
Плавиковая кислота реагирует со свинцом очень слабо, следовательно, ее можно готовить и хранить в свинцовых сосудах. Разбавленная соляная и 80%-ная серная кислоты взаимодействуют со свинцом только с поверхности (он покрывается $PbCl_2$ и $PbSO_4$). Горячие концентрированные соляная и серная кислоты растворяют свинец, так как они разрушают защитные пленки $PbCl_2$ и $PbSO_4$:



При высокой температуре безводные галогеноводороды обратимо взаимодействуют со свинцом:

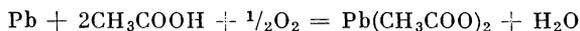


В разбавленной азотной кислоте свинец легко растворяется:

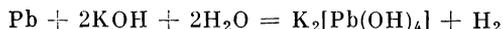


Концентрированная азотная кислота слабо взаимодействует с металлическим свинцом, так как защитная пленка из нитрата двухвалентного свинца мало растворяется в концентрированной азотной кислоте.

Под действием разбавленной уксусной или других органических кислот в присутствии кислорода металлический свинец образует при нагревании соли двухвалентного свинца:

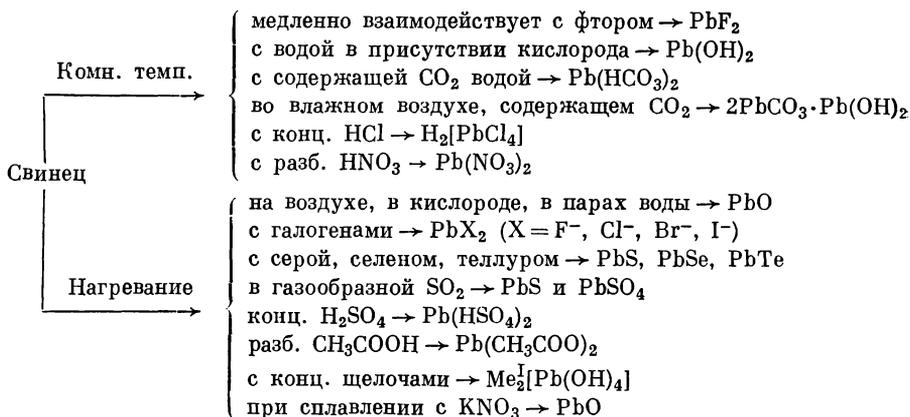


Нагретые концентрированные растворы щелочей растворяют металлический свинец; образуются гидроксоплюмбиты и выделяется водород:



Если сплавлять металлический свинец с нитратом калия, образуются KNO_2 и PbO .

Более наглядно химическая активность свинца показана на схеме.



С физиологической точки зрения свинец и почти все его соединения токсичны для человека и животных. Свинец даже в очень малых дозах накапливается в человеческом организме, и его токсическое действие постепенно усиливается. При отравлении свинцом на деснах появляются серые пятна, нарушаются функции нервной системы, ощущается боль во внутренних органах. Острое отравление приводит к тяжелым поражениям пищевода.

У людей, работающих со свинцом, его сплавами или соединениями (например, у типографских работников), отравление свинцом является профессиональным заболеванием.

Опасная доза для взрослого человека лежит в пределах 30—60 г $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ПРИМЕНЕНИЕ

Из металлического свинца изготавливают экранирующие устройства для поглощения излучений в радиохимии и в рентгенотехнике, а также контейнеры, в которых перевозят и хранят радиоактивные вещества. Из свинца делают защитные оболочки телефонных и электрических кабелей, аккумуляторные пластины. Свинец расходуют в производстве окиси свинца, входящей в состав стекол, эмалей, пигментов для масляных красок. Общеизвестны подшипниковые и типографские сплавы на основе свинца, а также припой и легкоплавкие сплавы.

В химической промышленности из свинца и его сплавов делают трубопроводы и листы; им покрывают (или облицовывают) лабораторные столы, резервуары, емкости (камеры, башни и т. д.), в которых готовят или хранят агрессивные вещества. Пластины из свинца

применяют для предохранения других металлов от коррозии в реакционных средах.

Расплавленный свинец используют в теплообменниках ядерных реакторов.

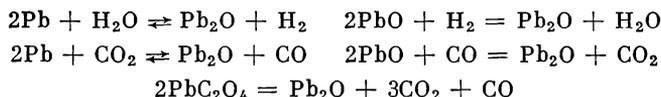
СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны соединения, в которых свинец является одно-, двух- и четырехвалентным. Самые устойчивые — производные двухвалентного свинца, наиболее неустойчивые — соединения одновалентного свинца.

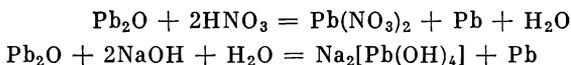
Соединения одновалентного свинца

Таких соединений известно немного, например, Pb_2O , галогениды $PbCl$, $PbBr$, PbI и сульфат Pb_2SO_4 ; все они мало устойчивы.

Закись свинца (субоксид свинца), Pb_2O , образуется при медленном окислении свинца парами воды, воздухом или газообразным CO_2 . Ее можно получить и прокаливанием оксалата свинца до 310° в атмосфере азота или CO_2 , а также восстановлением окиси свинца водородом (температура выше 235°), окисью углерода или фенилгидразином:



Pb_2O представляет собой черные кубические кристаллы или черный аморфный порошок с плотностью $8,342 \text{ г/см}^3$. Вещество устойчиво в вакууме до 375° , разлагается при нагревании на PbO и Pb и растворяется на холоду в кислотах и концентрированных щелочах с выделением металлического свинца:



Нагретая до 300° Pb_2O легко восстанавливается водородом.

Взаимодействие Pb_2O с C_2H_5Cl (311°), C_2H_5Br (261°), CH_3I (262°) или $(CH_3)_3SO_4$ (280°) приводит к образованию галогенидов $PbCl$, $PbBr$, PbI и сульфата одновалентного свинца Pb_2SO_4 черного цвета.

Соединения двухвалентного свинца

Известны многочисленные устойчивые соединения, в которых свинец двухвалентен (катион Pb^{2+} или анионы $[Pb(OH)_3]^-$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$ и $[PbX_4]^{2-}$).

Бесцветный устойчивый катион Pb^{2+} проявляет восстановительные свойства только по отношению к очень энергичным окислителям, обладает выраженной склонностью поляризовать и поляризоваться

(и, следовательно, образует мало растворимые соединения с легко поляризующимися анионами, например с S^{2-} , I^{2-} и т. д., окрашенные соединения с бесцветными анионами O^{2-} , S^{2-} и I^- и мало растворимые комплексные соединения с координационным числом свинца 4 и 6). В результате гидролиза образуются основные соли переменного состава, которые плохо растворяются в воде:



Среди трудно растворимых в воде соединений упоминаются PbO , $Pb(OH)_2$, PbF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 , PbS , $PbSO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbCO_3$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $PbCrO_4$ и т. д.

Соединения двухвалентного свинца растворяются в конц. HCl (с образованием хлоросвинцовых кислот) и в аммонийных солях некоторых органических кислот.

На основании изоморфизма, существующего между $PbSO_4$, $PbCO_3$, $PbCrO_4$ и соответствующими соединениями бария $BaSO_4$, $BaCO_3$ и $BaCrO_4$, считают, что катион Pb^{2+} похож на катионы щелочноземельных элементов.

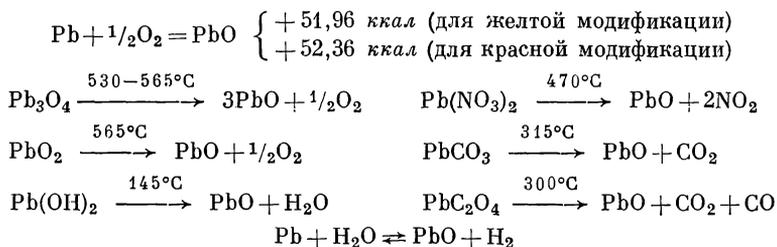
Из ковалентных соединений двухвалентного свинца упоминаются алкильные и арильные соединения, например $Pb(CH_3)_2$, $Pb(C_2H_5)_2$, $Pb(C_6H_5)_2$, и комплексные анионные, катионные и нейтральные соединения.

Некоторые соединения двухвалентного свинца растворимы в холодной воде: гидроксоплюмбиты $Me^I[Pb(OH)_3]$ и $Me^I_2[Pb(OH)_4]$, нитрат $Pb(NO_3)_2$, ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, хлорплюмбиты, иодоплюмбиты и т. д.

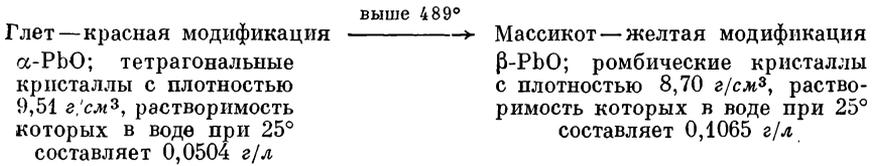
Неорганические соединения

Оксид свинца PbO встречается в природе в виде минерала маассикота.

Ее можно получить, пропуская воздух через расплавленный свинец или разлагая термически окислы (Pb_3O_4 и PbO_2), гидроксид, нитрат, карбонат, оксалат двухвалентного свинца. Действием паров воды на металлический свинец при высокой температуре и электролизом многощелочных растворов с применением свинцовых электродов также удается получить PbO .

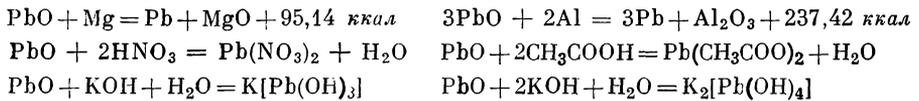


Оксид свинца существует в двух модификациях:



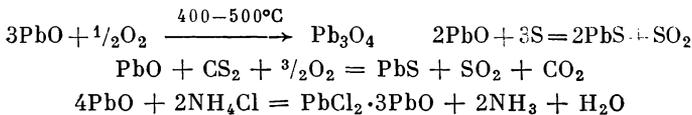
Соединение PbO диамагнитно, устойчиво на воздухе; т. пл. 886°, т. кип. 1475°. PbO разлагается на составляющие элементы при 2075°. Восстанавливается при нагревании с H₂, C, CO, Na, K, Al, В, CaC₂, MgC₂, гидридами металлов, цианидами щелочных металлов и т. д. В воде PbO растворяется трудно. Это вещество с амфотерными свойствами (основные свойства преобладают); оно реагирует с кислотами, образуя соли двухвалентного свинца, и с концентрированными щелочами, образуя гидроксоплюмбиты.

Реакции восстановления окиси свинца H₂, C, CO, Na, В, CaC₂ и KCN приводились при описании получения металлического свинца в лабораторных условиях.



Восстановление PbO магнием или алюминием протекает со взрывом. Хлор и бром реагируют с водной суспензией PbO, и образуется PbO₂.

Оксид свинца взаимодействует при нагревании с кислородом, серой, сероуглеродом, хлористым аммонием и т. д.



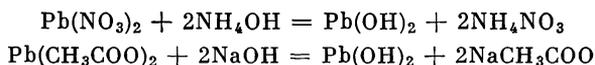
Расплавленная окись свинца взаимодействует со стеклом, образуя с SiO₂, входящей в состав стекла, силикаты свинца.

Смешивая PbO (сухой глет) с безводным глицерином в весовом отношении 5 : 1, получают вязущее вещество для металла, стекла и камня, которое схватывается через 30—40 мин и затвердевает через несколько часов.

Оксид свинца применяют также для изготовления специальных стекол (кристалла, флинта и т. д.), глазурей, масляных красок для живописи и для получения различных солей свинца.

Гидроокись двухвалентного свинца, Pb(OH)₂, получают обработкой растворов солей свинца избытком NH₄OH или стехиометри-

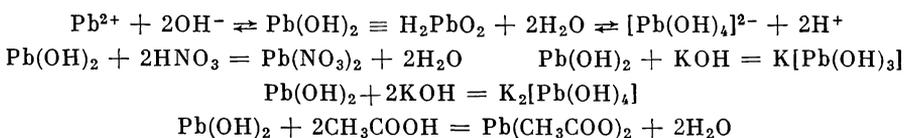
ческим количеством NaOH, KOH, Ba(OH)₂ (рН в пределах 7,2—10,3), а также электролизом растворов солей щелочных металлов с применением свинцовых анодов:



Основные соли (переменного состава), которые содержат катион (PbOH)⁺, образуются в результате обработки солей двухвалентного свинца небольшим количеством NH₄OH или щелочью.

Гидроокись свинца представляет собой либо прозрачные гексагональные призмы, либо белый аморфный порошок, который очень плохо растворяется в аммиаке и воде, может быть частично или полностью дегидратирован при 145° (превращается в PbO) и имеет амфотерный характер (является как слабой кислотой, так и слабым основанием). Основные свойства Pb(OH)₂ выражены слабее, чем у Mg(OH)₂, и сильнее, чем у Zn(OH)₂ или Be(OH)₂. Как кислота Pb(OH)₂ слабее, чем Sn(OH)₂; она растворяется в щелочах при рН ~ 13 с образованием гидроксоплюмбитов.

Константы кислотной и щелочной диссоциации имеют значения: $K_{\text{кисл}} = 1 \cdot 10^{-12}$ и $K_{\text{осн}} = 2 \cdot 10^{-8}$.

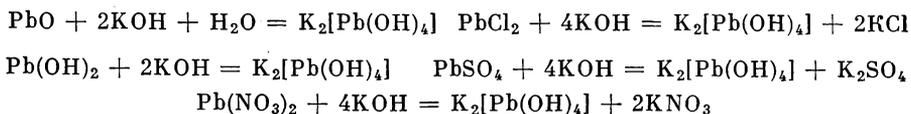


В процессе частичной дегидратации Pb(OH)₂ образуется Pb₂O(OH)₂ или Pb₃O₂(OH)₂:



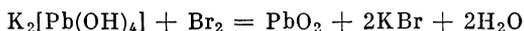
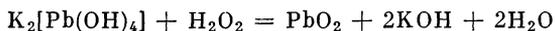
Соединение Pb₃O₂(OH)₂ — микрористаллический белый порошок с плотностью 7,592 г/см³, очень трудно растворимый в воде.

Гидроксоплюмбиты, Me^I[Pb(OH)₃] и Me^I₂[Pb(OH)₄] (Me^I = Na⁺, K⁺ и т. д.), представляют собой растворимые соединения, которые образуются при обработке различных соединений двухвалентного свинца избытком щелочи:

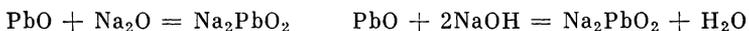


Обработка растворов гидроксоплюмбитов перекисью водорода, бромной или хлорной водой приводит к образованию двуокиси

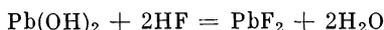
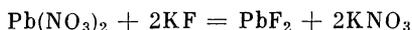
свинца:



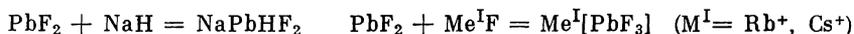
Сплавлением окиси свинца с окислами щелочных металлов, со щелочами или окислами других металлов можно получить безводные плюмбиты:



Фторид свинца, PbF_2 , получают, действуя газообразным фтором на металлический свинец или обрабатывая растворы солей свинца раствором KF . Он образуется также, если гидроокись, карбонат, нитрат или ацетат свинца обработать избытком плавиковой кислоты. Иногда PbF_2 получают электролизом в свинцовых сосудах раствора, насыщенного NH_4F (температура 0°):

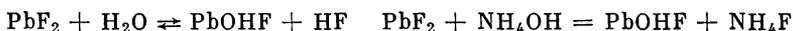


PbF_2 — ионное соединение; это бесцветные кристаллы (или белый аморфный порошок) с решеткой типа $PbCl_2$. Плотность $8,241 \text{ г/см}^3$, т. пл. 855° , т. кип. 1292° . Плохо растворяется в H_2O , HF , HCl , HNO_3 , восстанавливается водородом или гидридом натрия (для этого требуется сильное нагревание) и образует комплексные фториды с фторидами калия, рубидия и цезия:



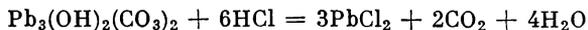
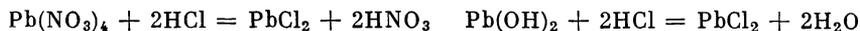
На холоду PbF_2 разлагается серной кислотой, а при нагревании — азотной.

Оксифторид свинца $PbOHF$ образуется в результате сильного нагревания фторида свинца в парах воды, а также взаимодействием аммиака с PbF_2 :

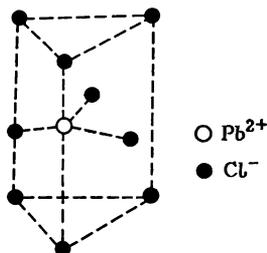


Хлорид свинца, $PbCl_2$, встречается в природе в виде минерала когуннита (в вулканических фумаролах Везувия и в некоторых чилийских рудниках).

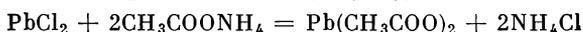
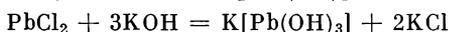
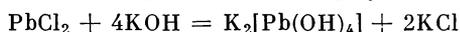
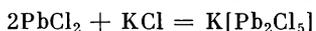
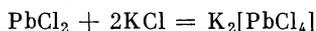
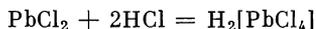
$PbCl_2$ получают, нагревая свинец с хлором, обрабатывая растворы солей свинца соляной кислотой или растворами хлоридов щелочных металлов, а также обработкой окиси, гидроокиси или основного карбоната свинца избытком HCl :



Блестящие бесцветные кристаллы PbCl_2 диамагнитны; в решетке хлорида свинца (рис. 50) ион Pb^{2+} окружен девятью ионами Cl^- . Плотность PbCl_2 $5,85 \text{ г/см}^3$, т. пл. 498° , т. кип. 954° . Они плохо растворяются в воде и спирте на холоду, но хорошо — в горячей воде, конц. HCl , в концентрированных растворах щелочей или солей щелочных металлов и в аммиачных растворах ацетата аммония:



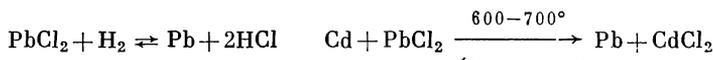
Р и с. 50. Кристаллическая решетка PbCl_2 .



Очищают хлорид свинца перекристаллизацией из горячей воды.

Если пропускать хлор через раствор PbCl_2 в HCl или в хлориде щелочного или щелочноземельного металла, то образуется PbCl_4 .

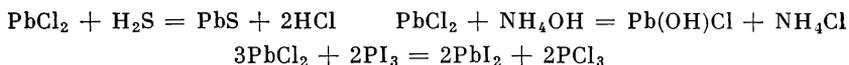
PbCl_2 может быть восстановлен при нагревании H_2 , Ca , Mg , Al , Mn , Cd , Sn , Tl и т. д.:



Для смещения равновесия вправо добавляют хлориды щелочных металлов.

Нагревание PbCl_2 с серой приводит к образованию PbS .

Хлориды щелочных металлов образуют с PbCl_2 комплексные соли следующих общих формул: $\text{Me}^I[\text{PbCl}_3]$, $\text{Me}^I[\text{Pb}_2\text{Cl}_5]$, $\text{Me}_2^I[\text{PbCl}_4]$ и $\text{Me}_4^I[\text{PbCl}_6]$ ($\text{Me}^I = \text{K}^+$, Pb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $1/2 \text{Ca}^{2+}$, $1/2 \text{Mg}^{2+}$ и т. д.). NH_4OH , H_2S и PI_3 реагируют с PbCl_2 согласно уравнениям



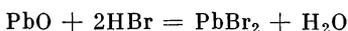
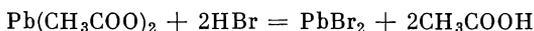
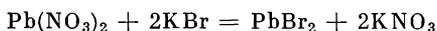
Известен ряд оксихлоридов двухвалентного свинца. Оксихлорид $\text{Pb}_2\text{OCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существует в виде трех разновидностей: матлокита (белые тетраэдрические кристаллы с плотностью $7,21 \text{ г/см}^3$, разлагающиеся при 524°), лаурионита (белые ромбические кристаллы с плотностью $6,24 \text{ г/см}^3$ и т. разл. 142°), паралаурионита (белые моноклинные кристаллы с плотностью $6,05 \text{ г/см}^3$, разлагающиеся при 150°).

Оксихлорид, $Pb_3O_2Cl_2$, названный мандипитом, представляет собой желтые ромбические кристаллы с плотностью $7,08 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 693° .

Оксихлорид, $Pb_4O_3Cl_2$, получается в виде желтых кристаллов.

Известны фторохлориды свинца, например $PbClF$ и $Pb_5Cl_2F_8$.

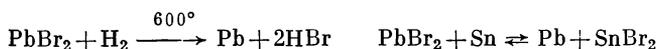
Бромид свинца, $PbBr_2$, образуется в результате нагревания свинца с бромом, а также при обработке растворов солей свинца раствором бромида щелочного металла или HBr . Его можно получить и действием избытка бромистоводородной кислоты на гидроксид или карбонат свинца либо электролизом раствора KBr (аноды — свинцовые):



Бесцветные кристаллы $PbBr_2$ диамагнитны, имеют решетку типа $PbCl_2$, плотность $6,669 \text{ г/см}^3$, т. пл. 373° , т. кип. 916° . $PbBr_2$ трудно растворяется в холодной воде и спирте и хорошо — в горячей воде и концентрированных растворах щелочей и бромидов щелочных металлов.

В процессе охлаждения горячих водных растворов бромида свинца выпадают кристаллы состава $PbBr_2 \cdot 3H_2O$. Бромиды щелочных металлов образуют с $PbBr_2$ комплексные бромиды $Me^I[PbBr_3]$, $Me^I[Pb_2Br_5]$, $Me^I[PbBr_4]$ и $Me^I[PbBr_6]$ ($M^I = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$ и т. д.).

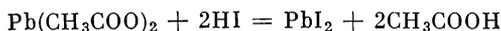
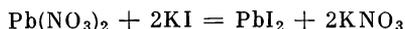
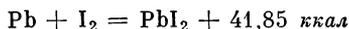
$PbBr_2$ может быть восстановлен при нагревании водородом, металлическим оловом и т. д.



Нагревая бромид свинца на воздухе или в кислороде, получают оксидбромиды свинца.

Известны хлоро-, фторо- и оксидбромиды свинца, например $PbBrF$, $Pb_5Br_2F_8$, $PbBrCl$, $Pb_4Br_2Cl_6$, Pb_2OBr_2 , $Pb_3O_2Br_2$.

Иодид свинца, PbI_2 , получают синтезом из элементов (необходимо нагревание) или обработкой растворов солей свинца раствором иодида щелочного металла (или HI).



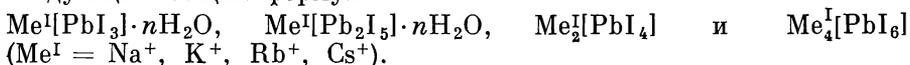
Ковалентное соединение PbI_2 — желтые гексагональные кристаллы (изоморфные с CdI_2), диамагнитные, с плотностью $6,16 \text{ г/см}^3$, т. пл. 402° , т. кип. 954° . PbI_3 трудно растворяется в холодной воде,

растворяется в горячей воде, концентрированной HI и в концентрированных растворах щелочей и иодидов щелочных металлов.

У кристаллов иодида свинца слоистая решетка, в которой каждый ион Pb^{2+} окружен шестью ионами I^- .

В горячей воде PbI_2 образует бесцветный раствор, содержащий ионы Pb^{2+} и I^- ; при охлаждении выделяются золотисто-желтые кристаллы в виде гексагональных листочков.

Иодид свинца PbI_2 более склонен к образованию комплексных соединений, чем $PbCl_2$; растворяя его в концентрированных растворах иодидов щелочных металлов, можно получить иодоплюмбиты следующих общих формул:

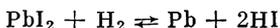


Действуя на $K[PbI_3]$ сухим аммиаком, получают $K[Pb(NH_3)_3I_3]$. Из раствора PbI_2 в конц. HI выделяются кристаллы $H[PbI_3] \cdot 5H_2O$, которые разлагаются водой. С газообразным аммиаком твердая соль PbI_2 образует продукты присоединения $PbI_2 \cdot nNH_3$, где $n = 0,5; 1; 5; 8$.

В жидком аммиаке PbI_2 реагирует с амидом калия, образуя амид свинца:

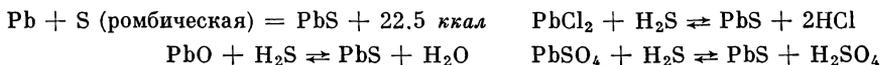


При высокой температуре иодид свинца может быть восстановлен водородом:

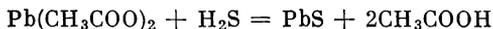


Нагреванием PbI_2 на воздухе или в кислороде получают оксиоиды свинца состава $Pb_2O_{I_2}$, $Pb_3O_2I_2$ и т. д.

Моносulfид свинца, PbS , встречается в природе (свинцовый блеск). Его получают в виде кристаллов, нагревая металлический свинец в парах серы или действуя сероводородом на окись, хлорид или сульфат двухвалентного свинца при сильном нагревании. Он образуется также в результате нагревания аморфного моносulfида свинца до 150° в закрытой трубке с насыщенным раствором H_2S под давлением:

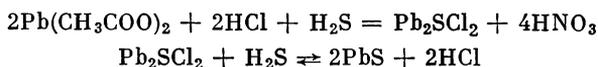


В аморфном состоянии моносulfид свинца можно получить, действуя газообразным H_2S или сульфидом щелочного металла на кислый раствор свинцовой соли:



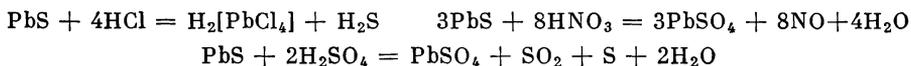
Если сульфид свинца осаждают в подкисленных HCl растворах, то сначала выделяется сульфохлорид свинца $Pb_2S_2Cl_2$ оранжево-

красного цвета, который при продолжительном пропускании сероводорода переходит в черный PbS:



Природный и искусственный моносulfиды свинца могут существовать в виде кубических кристаллов, кубов-октаэдров или серых блестящих октаэдров с плотностью $7,65 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—3 по шкале Мооса. Они легко превращаются в порошок. Кристаллы PbS хорошо проводят тепло и электричество.

PbS, осажденный H_2S , выделяется в виде серовато-черного аморфного порошка с плотностью $7,59 \text{ г/см}^3$. Он плохо проводит тепло и электричество, возгорается в отсутствие воздуха без разложения, трудно растворяется в воде, разб. HCl, sulfидах и полиsulfидах щелочных металлов и растворяется в минеральных концентрированных кислотах:

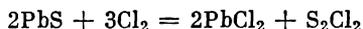


В 2 н. растворе HNO_3 моносulfид свинца растворяется согласно уравнению

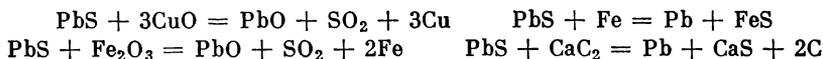


Под действием кислорода воздуха и в присутствии влаги свинцовый блеск медленно переходит в PbSO_4 . Озон переводит моносulfид свинца в PbSO_4 . Нагревание PbS в токе водяного пара ведет к образованию PbO и выделению H_2S .

PbS под действием хлора переходит в PbCl_2 и S_2Cl_2 :



Моносulfид свинца можно окислить нагреванием с оксидами металлов (CuO , Fe_2O_3 , MnO_2 и т. д.) и восстановить металлами (Fe, Sn, Zn, Al, Cu) или CaC_2 :



Известны многочисленные двойные sulfиды, например, $3\text{PbS} \cdot 2\text{SiS}_2$ или $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{S}_7$ (в виде красных блестящих кристаллов, которые плавятся при 737° с разложением), $2\text{PbS} \cdot 3\text{SiS}_2$ или $\text{Pb}_2\text{Si}_3\text{S}_8$ (в виде красно-коричневых кристаллов, плавящихся с разложением при 767°), $\text{PbS} \cdot \text{SnS}$ или PbSnS_2 (в виде серых кристаллов) и т. д.

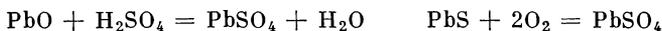
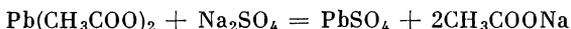
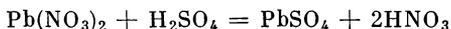
Были изучены диаграммы состояния систем $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{PbS} - \text{CuS}$, $\text{PbS} - \text{FeS}$, $\text{PbS} - \text{ZnS}$ и т. д.

Свинцовый блеск (или кристаллы искусственного моносulfида свинца) иногда применяют в качестве контактных детекторов.

Sulfат двузначного свинца, PbSO_4 , встречается в природе в виде минерала англезита, изоморфного с баритом и целестином.

Он может образоваться в результате превращений свинцового блеска или при окислении соединений Pb^{2+} (например, старых шлаков или труб свинцовых водопроводов древнего Рима).

Аморфный $PbSO_4$ получают действием конц. H_2SO_4 на металлический свинец в присутствии кислорода, обработкой солей двухвалентного свинца H_2SO_4 или растворимым сульфатом, обработкой PbO , $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCO_3$, при нагревании с избытком H_2SO_4 , а также прокаливанием свинцового блеска (600°) и электролизом серной кислоты со свинцовыми анодами:

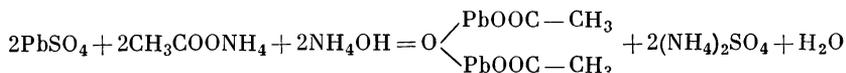
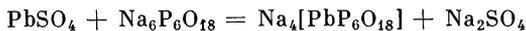
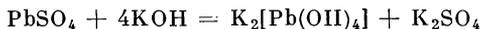
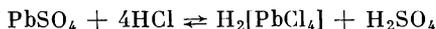


Кристаллический $PbSO_4$ получают плавлением смеси $PbCl_2$ и K_2SO_4 . Вводя по каплям раствор H_2SO_4 в горячий раствор $PbCl_2$, содержащий конц. HCl , или упаривая раствор аморфного $PbSO_4$ в горячей конц. H_2SO_4 , также удается выделить кристаллы $PbSO_4$:



Сульфат двухвалентного свинца представляет собой белый аморфный порошок с плотностью $6,212 \text{ г/см}^3$ или ромбические бесцветные кристаллы (изоморфные с $BaSO_4$, $SrSO_4$, $KClO_3$, $KMnO_4$ и т. д.), которые имеют плотность $6,393 \text{ г/см}^3$ и твердость 2,75 по шкале Мооса. Они обладают двойным положительным лучепреломлением, диамагнитны, плохо проводят электрический ток, плавятся при $900-1000^\circ$ и разлагаются выше 1000° .

$PbSO_4$ трудно растворим в воде, спирте и разбавленных кислотах и растворяется в конц. HCl (в отличие от $BaSO_4$), кипящей конц. H_2SO_4 , в концентрированных щелочах (в отличие от $BaSO_4$), в гексаметафосфате натрия и в аммиачных растворах солей аммония некоторых органических кислот (ацетатов, тартратов, цитратов и т. д.).

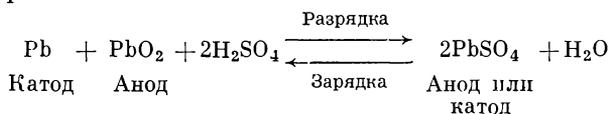


Под действием CH_3COOK PbSO_4 переходит в $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Известны продукты присоединения $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ и т. д.

При сильном нагревании PbSO_4 восстанавливается водородом, цинком, железом и т. д. Алюмотермическое восстановление PbSO_4 проходит очень бурно.

Согласно теории двойного сульфатирования, химический процесс, протекающий в аккумуляторах, может быть выражен следующим уравнением:

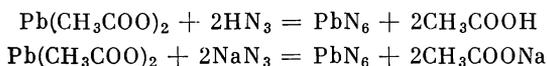


Известен кислый сульфат свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который растворяется в небольшом количестве воды, а добавление большого количества воды вызывает осаждение PbSO_4 .

Упомянуты двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{Me}_2^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и т. д.) и безводные основные сульфаты, например $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$, $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ — бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $6,92 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 977° . Их применяют в живописи вместо свинцовых белил и готовят из них хромат свинца. $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ используют в качестве стабилизатора для некоторых пластмасс.

Азид свинца, PbN_6 , получают обработкой растворов солей свинца HN_3 или азидом щелочного металла:



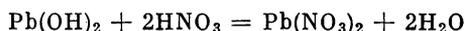
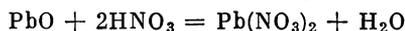
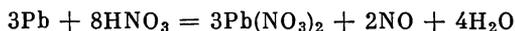
Бесцветные иглы PbN_6 трудно растворяются в холодной воде и аммиаке, хорошо — в уксусной кислоте (с частичным разложением) и в ацетате свинца; они неустойчивы, изменяются на свету, в присутствии воздуха, в горячей воде, влажной двуокиси углерода и растворах карбонатов; разлагаются со взрывом при нагревании до $327\text{—}350^\circ$ или при ударе.

PbN_6 применяют в качестве детонатора вместо гремучей смеси; чувствительность взрывчатого вещества можно уменьшить, если смешать PbN_6 с тринитрорезорцином свинца.

Известен основной азид $\text{PbN}_6 \cdot \text{PbO}$, кристаллизующийся в виде гексагональных пластинок, которые, в отличие от PbN_6 , менее чувствительны к нагреванию и ударам.

Нитрат двухвалентного свинца, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, получают, упаривая концентрированный раствор металлического свинца, окиси, гидро-

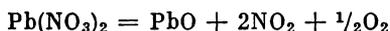
окиси или карбоната двухвалентного свинца в разбавленной HNO_3 :



Конц. HNO_3 не применяют, так как в ней $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяется плохо; предпочитают работать с небольшим избытком разбавленной HNO_3 , чтобы избежать образования основных нитратов.

Соединение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой кубические бесцветные кристаллы (изоморфные с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и т. д.), диамагнитные, с плотностью $4,530 \text{ г/см}^3$. Они обладают сильным двойным лучепреломлением и проявляют пьезоэлектрические свойства. Устойчивы на воздухе до 200° , разлагаются выше 205° , плавятся при $450\text{—}470^\circ$, хорошо растворяются в воде с поглощением тепла и гидролизуются. Сравнительно плохо растворяются в этиловом и метиловом спиртах, пиридине, жидком аммиаке и т. д.

Термическое разложение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ протекает по реакции

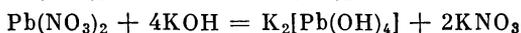
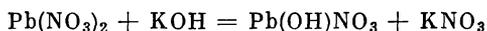


Растворяясь в пиридине или жидком аммиаке, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ образует продукты присоединения, например $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 1, 3, 6$.

Кроме обычной кубической разновидности $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ была получена и моноклинная форма, плохо растворимая даже при нагревании.

Такие металлы, как Al, Mg, Zn, Cd, замещают свинец в водных растворах нитрата свинца (см. Методы получения металлического свинца лабораторным путем).

Обработкой нитрата свинца щелочами, меняя количества взятой щелочи, можно получить основные нитраты, гидроксиды свинца и, наконец, гидроксоплюмбиты:



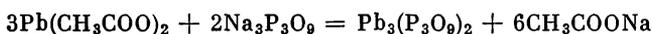
Взаимодействием аммиака или гидроксиды свинца с водным раствором нитрата двухвалентного свинца можно получить основные нитраты свинца переменного состава $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_5\text{NO}_3$ и т. д.

Были изучены диаграммы состояния систем, образованных $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и нитратами щелочных металлов, а также нитратами щелочноземельных элементов.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ применяют для получения многих соединений двухвалентного свинца.

Триметафосфат свинца, $\text{Pb}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется в процессе упаривания растворов, полученных обработкой растворов

солей свинца стехиометрическим количеством триметафосфата натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

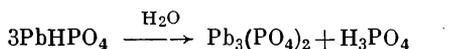
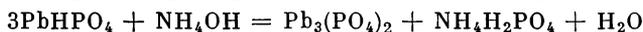
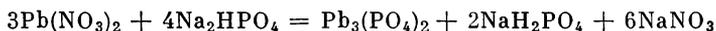


Тетраметафосфат свинца, $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, получают нагреванием до 400° PbO или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с избытком метафосфорной кислоты.

Действуя тетраметафосфатом натрия (взятым в стехиометрическом соотношении) на растворы солей свинца и упаривая образовавшийся раствор, можно выделить $\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Гексаметафосфат свинца, $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, получают нагреванием выше 400° PbO или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с избытком метафосфорной кислоты. Обрабатывая растворы солей свинца стехиометрическим количеством $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяют $\text{Pb}_3\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Было обнаружено, что растворение PbSO_4 в $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ приводит к образованию двойных гексаметафосфатов состава $\text{Na}_4[\text{PbP}_6\text{O}_{18}]$ и $\text{Na}_2[\text{PbP}_6\text{O}_{18}]$.

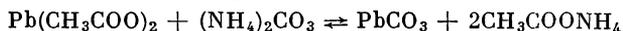
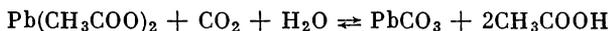
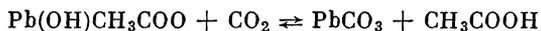
Трехзамещенный ортофосфат свинца, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, получают смешиванием растворов солей двухвалентного свинца и горячего раствора двухзамещенного ортофосфата натрия; его можно выделить, обрабатывая однозамещенный ортофосфат свинца аммиаком или большим избытком воды:



$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ выпадает в виде белого аморфного осадка или бесцветных гексагональных кристаллов с плотностью 6,9—7,3 г/см³ и т. пл. 1014° . Вещество трудно растворяется в воде и органических кислотах (уксусной и винной) и растворяется в конц. HCl и HNO_3 и щелочах.

Известны двойные соли, например $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат двухвалентного свинца, PbCO_3 , встречается в природе в виде минерала церуссита. Искусственно может быть получен пропуском CO_2 через суспензию основного ацетата свинца в воде на холоду, а также обработкой раствора ацетата свинца водой, насыщенной CO_2 или карбонатом аммония:



PbCO_3 — белый аморфный порошок с плотностью 6,427 г/см³. Он может кристаллизоваться в виде бесцветных ромбических кристаллов (изоморфных с арагонитом CaCO_3 , стронционитом SrCO_3 , витеритом BaCO_3), которые имеют плотность 6,53 г/см³, трудно

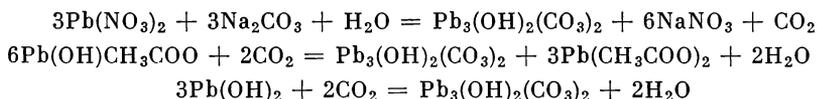
растворяются в воде, растворяются в кислотах и концентрированных щелочах и разлагаются при нагревании, превращаясь в основные карбонаты, а выше 315° — в PbO :



Кипячение $PbCO_3$ в воде или добавление небольшого количества KOH или $NaOH$ к водной суспензии $PbCO_3$ позволяет получить основной карбонат свинца переменного состава.

Известны хлоро-, гидроксо- и сульфатокарбонаты свинца, например $PbCO_3 \cdot PbCl_2$ или $Pb_2CO_3Cl_2$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ или $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $3PbCO_3 \cdot PbSO_4$ или $Pb_4(CO_3)_3SO_4$.

Основной карбонат свинца (свинцовые белила), $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ или $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, встречается в природе в виде минерала гидроцеруссита; это соединение может быть получено обработкой растворов солей свинца карбонатами щелочных металлов, а также взаимодействием двуокиси углерода с ацетатом или гидроокисью свинца:



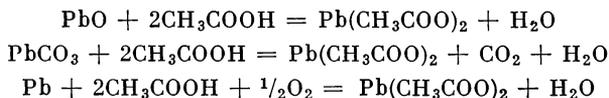
$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ существует в виде порошка или белых гексагональных кристаллов с плотностью $6,14 \text{ г/см}^3$. Он устойчив до $100-105^\circ$, при $120-155^\circ$ дегидратируется и полностью разлагается выше 400° (до PbO). В воде растворяется с трудом, легче в кислотах и в концентрированных растворах щелочей.

В присутствии воды двуокись углерода непрерывно превращает основной карбонат свинца в нейтральный карбонат:



Основной карбонат свинца долгое время применялся в живописи, так как с льняным маслом он образует белые краски с хорошей кроющей способностью. Такие масляные краски были впоследствии заменены другими, содержащими в качестве пигмента окись цинка ZnO или окись титана TiO_2 , поскольку основной карбонат свинца ядовит и в присутствии H_2S переходит в черный сульфид свинца PbS .

Ацетат двухвалентного свинца (свинцовый сахар), $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, выделяется в процессе упаривания ($\sim 75^\circ$) растворов окиси, гидроокиси или карбоната двухвалентного свинца в избытке уксусной кислоты. Его получают также, растворяя металлический свинец в уксусной кислоте при нагревании и в присутствии воздуха (кислорода):

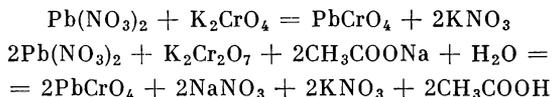


Белые моноклинные кристаллы $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеют плотность $2,55 \text{ г/см}^3$, т. пл. 75° . У них сладковатый вкус, но они очень ядовиты. Хорошо растворяются в воде и трудно — в спирте.

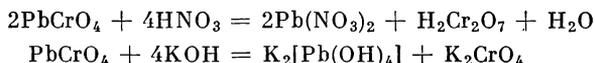
Ацетат двухвалентного свинца используют в текстильной промышленности как протраву. Водные компрессы с ацетатом свинца широко применяются в медицине (свинцовые примочки).

Известны основные и двойные ацетаты двухвалентного свинца, например $\text{Pb}(\text{OH})\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{NaPb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Хромат двухвалентного свинца (или желтый хромовый), PbCrO_4 , встречается в природе (минерал крокоит). Искусственно получается при обработке раствора нитрата свинца хроматом калия K_2CrO_4 или бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетата натрия:



PbCrO_4 представляет собой желтые моноклинные кристаллы с плотностью $6,3 \text{ г/см}^3$, т. пл. 844° . Они трудно растворяются в воде, аммиаке и в уксусной кислоте и растворяются в концентрированных минеральных кислотах и в крепких растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов:



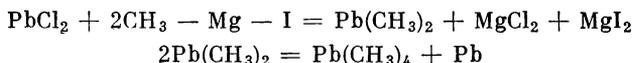
Под действием разбавленных растворов щелочей хромат свинца переходит в основной хромат свинца $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ или $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$.

PbCrO_4 и $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ применяют в качестве пигментов для масляных красок.

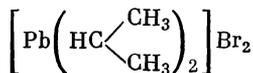
Алкильные и арильные производные двухвалентного свинца

Эти соединения интенсивно окрашены, мало растворимы и легко диспропорционируют на воздухе. В чистом виде они не были выделены, так как окисляются до соединений четырехвалентного свинца.

При действии метилмагнийиодида или метилмагнийбромида на двуххлористый свинец образуется соединение красного цвета, которое представляет собой не диметилсвинец $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$, как это предполагалось, а тетраметилсвинец $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, образовавшийся в результате диспропорционирования:



Если электролитически восстанавливать ацетон со свинцовым катодом, то в катодном пространстве образуется красная жидкость, состоящая из $\text{Pb}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$; она образует с бромом диизопропилдибромидсвинец



Действуя фенилмагниййодидом $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$ на хлорид свинца при 0° в эфире или в бензоле, можно получить соединение $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, которое выпадает в виде красного порошка при добавлении спирта.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ легко окисляется на воздухе (устойчив в отсутствие воздуха), восстанавливает AgNO_3 до металла, присоединяет иод с образованием $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}_2$, а с избытком реактивов Гриньяра образует тетраарил- и гексаарилпроизводные.

Меркаптавы

Этилмеркаптан свинца, $\text{Pb}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, — желтое соединение, плавящееся при 150° и растворимое в хлороформе и бензоле.

Бутилмеркаптан свинца, $\text{Pb}(\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3)_2$, плавится при 80° и также растворяется в хлороформе и бензоле.

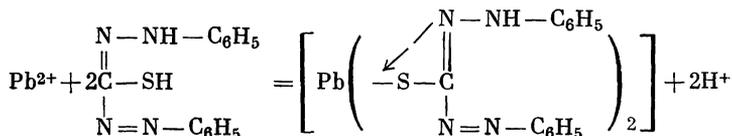
Комплексные соединения

Известны многочисленные соединения, в которых двухвалентный свинец является три-, тетра- или гексакоординированным.

Ранее были приведены комплексные соединения двухвалентного свинца типа гидроксоплюмбитов $\text{Me}^I[\text{Pb}(\text{OH})_3]$, $\text{Me}_2^I[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ и галогеноплюмбитов $\text{Me}^I[\text{PbX}_3]$, $\text{Me}_2^I[\text{PbX}_4]$, $\text{Me}_4^I[\text{PbX}_6]$, $\text{Me}^I[\text{Pb}_2\text{X}_5]$, где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ и т. д., а $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- . Была упомянута также и формула тетраформиатоплюмбита калия $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{HCO}_2)_4]$, тритиосульфатоплюмбита натрия $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ и диоксалатоплюмбита калия $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Среди хелатных соединений-неэлектролитов для двухвалентного свинца известны соединения с дитизоном, пикролоновой кислотой и бензоилацетоном.

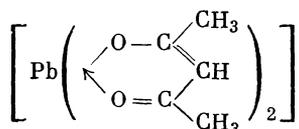
Дифенилтиокарбазон (дитизон) в нейтральной или аммиачной среде с солями двухвалентного свинца дает хелатное соединение красно-кирпичного цвета:



Реакцию ведут при pH 9—11 в присутствии KCN (чтобы перевести в комплексную форму мешающие реакции ионы Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , так как они реагируют с дитизионом); добавляют также сегнетову соль, чтобы предотвратить выпадение основных солей и гидроокисей.

Пикролоновая кислота $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ образует с нейтральными растворами солей свинца белый кристаллический осадок пикролоната свинца $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_2$.

Соли двухвалентного свинца с бензоилацетоном дают бензоилацетонат свинца



Тиомочевина с нитратом свинца в азотнокислой среде образует продукт присоединения $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]_2[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_{11}$ в виде белого кристаллического осадка.

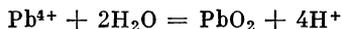
Кроме приведенных соединений известны еще цианид $\text{Pb}(\text{CN})_2$, дитиоцианат $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, хлорит $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, хлорат $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$, перхлорат $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бромат $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, иодат $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, сульфит PbSO_3 , тиосульфат PbS_2O_3 , дитионат $\text{PbS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тритионат PbS_3O_6 , тетратионат $\text{PbS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пентатионат PbS_5O_6 , персульфат PbS_2O_8 , селенид PbSe , селенит PbSeO_3 , селенат PbSeO_4 , теллурид PbTe , имид PbNH , нитрит $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, основные нитриты, фосфиды PbP_3 , Pb_3P_2 , фосфиты, однозамещенный ортофосфат, двухзамещенный ортофосфат PbHPO_4 , апатиты $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbX}_2$ или $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , арсенид Pb_3As_2 , арсениды $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_5$, PbAs_2O_4 , арсенаты $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PbHAsO_4 , $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, соединения с мышьяком типа апатитов состава $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbX}_2$, тиаарсениды PbAs_2S_4 , $\text{Pb}_4\text{As}_6\text{S}_{13}$, $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$, $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{O}_7$, антимониты, антимониды, антимонаты, ванадаты $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Pb}_2(\text{VO}_4)_2$, тетрафтороборат $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бораты, карбид PbC_2 , силицид, гексафторосиликат $\text{Pb}[\text{SiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, силикаты PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, титанат PbTiO_3 , гексафтортитанат $\text{Pb}[\text{TiF}_6]$, цирконат PbZrO_3 , гексафтороцирконат $\text{Pb}[\text{ZrF}_6]$, молибдат PbMoO_4 , вольфрамат PbWO_4 , гексацианоферрат $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, формиат $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$, оксалат PbC_2O_4 , бензоат $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пикрат $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, стеарат $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, гартрат $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Соединения четырехвалентного свинца

Известны многочисленные соединения, в которых четырехвалентный свинец находится в виде катиона Pb^{4+} или анионов $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{PbX}_6]^{2-}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $[\text{PbF}_6]^{4-}$ и т. д.

Соединения четырехвалентного свинца получают окислением соединений двухвалентного свинца. В отличие от последних соединения четырехвалентного свинца менее устойчивы и обладают большей склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

Почти все соединения четырехвалентного свинца ковалентны и похожи на соответствующие соединения олова, германия и кремния. Катион Pb^{4+} неустойчив, имеет окислительный характер, легко гидролизуется и не может существовать в водном растворе:



Окислительные свойства четырехвалентного свинца используются в многочисленных химических реакциях, например протекающих в аккумуляторах, в реакциях получения хлора, марганцевой кислоты и т. д.

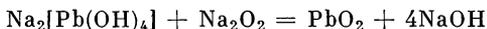
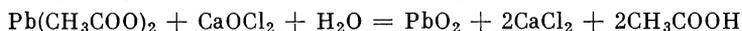
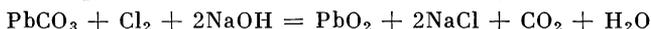
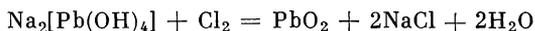
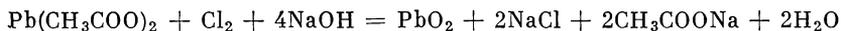
В комплексных соединениях свинец имеет координационное число 6 или 8; многочисленные соединения четырехвалентного свинца аналогичны соответствующим производным олова и платины.

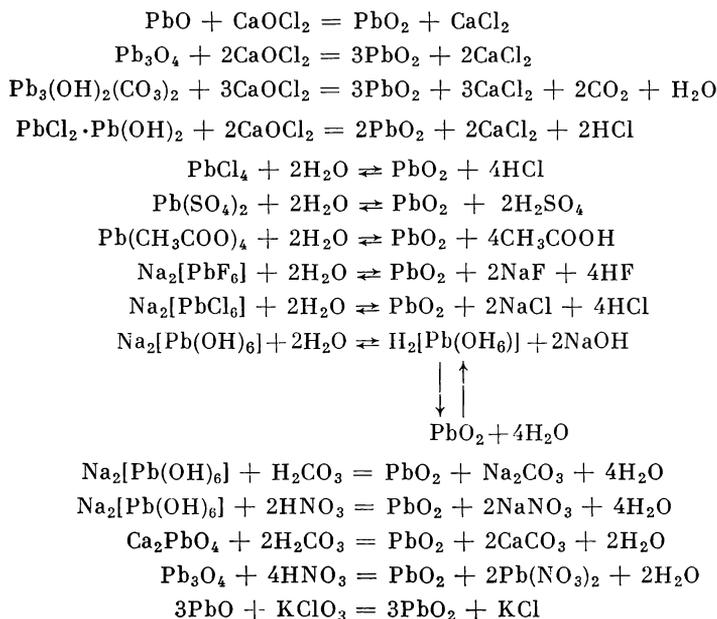
Неорганические соединения

Тетрагидрид свинца, PbH_4 , получается в очень малом количестве в процессе конденсации при температуре жидкого воздуха газов, образованных действием активного водорода на металлический свинец или образовавшихся в результате электрического разряда между двумя свинцовыми электродами в атмосфере водорода.

PbH_4 — бесцветный газ с температурой сжижения -13° . Он очень неустойчив и легко разлагается на свинец и водород.

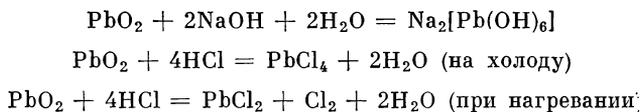
Двуокись свинца, PbO_2 , встречается в природе очень редко в виде минерала платтнерита. Искусственно получается окислением соединений двухвалентного свинца в щелочной среде хлором, бромом, фтором, гипохлоритами, гипобромитами, хлорной известью, перекисью натрия, персульфатом аммония, персульфатом калия (либо анодным окислением), а также взаимодействием раствора хлорной извести с PbO , Pb_3O_4 , $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ при нагревании. Иногда PbO_2 получают гидролизом солей четырехвалентного свинца [$PbCl_4$, $Pb(SO_4)_2$, $Pb(CH_3COO)_4$, фторо-, хлоро- и гидроксиплюмбатов щелочных металлов и т. д.] или действием кислот (даже таких слабых, как угольная) на безводные гидроксиплюмбаты. Используют также обработку сурика Pb_3O_4 горячей разбавленной HNO_3 и сплавление окиси свинца с $KClO_3$ или со смесью $KClO_3$ и KNO_3 :





PbO_2 существует как в виде аморфного коричневого порошка, так и в виде коричневатого-черных тетраэдрических кристаллов (изоморфных с рутилом TiO_2 , касситеритом SnO_2 , пиролюзитом MnO_2 , ZrO_2 , ThO_2 и т. д.). Плотность их $9,36 \text{ г/см}^3$, они трудно растворяются в воде, хорошо — в концентрированной HNO_3 и H_2SO_4 , обладают амфотерным характером (кислотные свойства преобладают), разлагаются при нагревании и являются сильными окислителями.

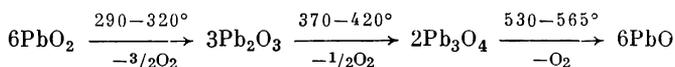
Амфотерный характер проявляется в различных реакциях:



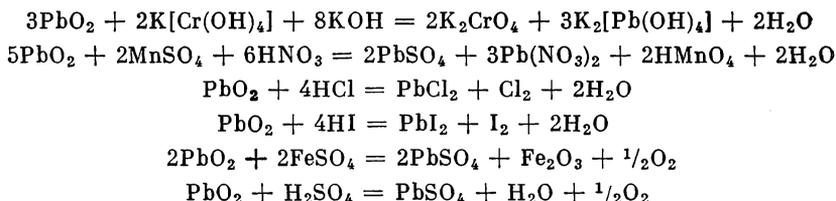
Преобладание кислотных свойств приводит к тому, что в результате сплавления PbO_2 с основными окислами — CaO , BaO и т. д. образуются ортопльмбаты:



При нагревании PbO_2 разлагается:



Окислительный характер двуокиси свинца может быть установлен многочисленными реакциями:



Если окислять основание Арнольда (тетраметилдиаминодифенилметан) в уксуснокислом растворе с помощью PbO_2 , раствор окрашивается в голубой цвет, а если окислять бензидин-(*n, n'*-диаминофенил), то образуется краситель голубой бензидиновый.

Нагреванием двуокись свинца может быть восстановлена до окиси свинца или до металлического свинца (в зависимости от температуры), в качестве восстановителей применяют водород, окись углерода или углерод. Реакции восстановления PbO_2 до металлического свинца алюминием, магнием, молибденом или вольфрамом протекают очень бурно.

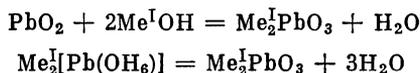
PbO_2 реагирует с галогенами, образуя на холоду с фтором PbF_2 и $\text{PbF}_2 \cdot \text{PbO}$, с хлором при нагревании PbCl_2 и $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$, с бромом при нагревании только $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbO}$.

В интервале температур 260—280° двуокись свинца реагирует с соляной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотами с образованием галогенидов двухвалентного свинца и с выделением галогенов.

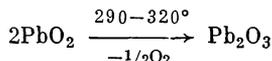
Порошок серы или красного фосфора, растертый с PbO_2 , загорается. Двуокись серы взаимодействует с PbO_2 в обычных условиях, образуя PbSO_4 .

PbO_2 применяют в производстве спичек.

Металлюмбаты, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{PbO}_3$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ и т. д.). Металлюмбаты натрия и калия представляют собой белые вещества, которые получают сплавлением двуокиси свинца с NaOH или KOH в серебряном тигле или дегидратацией гексагидроксоплюмбатов щелочных металлов в вакууме (250—320°):



Металлюмбат свинца PbPbO_3 или Pb_2O_3 получают термическим разложением двуокиси свинца при 290—320°.



PbPbO_3 — красновато-желтое аморфное вещество, устойчивое до $\sim 370^\circ$, так как между 370 и 420° оно переходит в Pb_3O_4 с выделением кислорода, а при 530 — 550° — в PbO . С горячими щелочами PbPbO_3 взаимодействует с образованием $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ и PbO_2 :



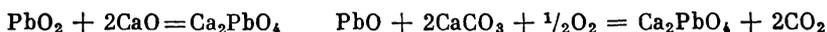
Тригидрат метаплюмбата свинца $\text{PbPbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ считается гексагидроксоплюмбатом свинца $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Известны также метаплюмбаты Ag_2PbO_3 — черного цвета, CuPbO_3 — черного цвета, ZnPbO_3 — коричневатого-красного цвета, CaPbO_3 — белого цвета и т. д.

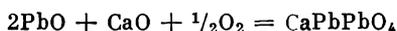
Ортоплюмбаты, $\text{Me}^{\text{II}}\text{PbO}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ и т. д.).

Ортоплюмбаты щелочноземельных металлов представляют собой белые устойчивые на воздухе (в отсутствие двуокиси углерода) вещества, которые можно разложить нагреванием, действием водяного пара или теплых растворов карбонатов щелочных металлов. Кислоты (даже угольная) разлагают их уже при комнатной температуре с образованием PbO_2 , $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3$ и воды.

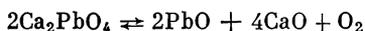
Ортоплюмбат кальция, Ca_2PbO_4 , получают, нагревая PbO_2 с CaO на воздухе или прокаливая PbO с CaCO_3 :



Нагретая до 450 — 480° смесь окиси свинца с CaO образует на воздухе ортоплюмбат свинца и кальция CaPbPbO_4 :



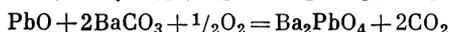
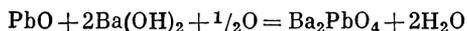
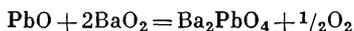
Ортоплюмбат кальция разлагается при нагревании



Известен кристаллогидрат состава $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который после длительного нагревания переходит в $\text{CaPbO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$:



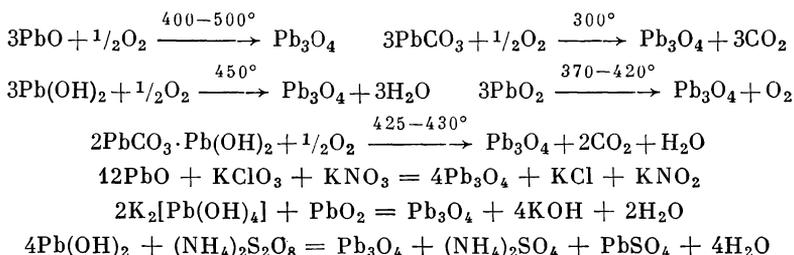
Ортоплюмбат бария, Ba_2PbO_4 , образуется в результате нагревания выше 500° окиси свинца с BaO_2 , с гидроокисью или карбонатом бария:



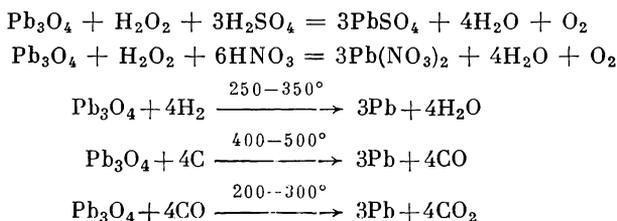
Аналогичным методом получают и Sr_2PbO_4 .

Ортоплюмбат свинца (свинцовый сурик), Pb_2PbO_4 или Pb_3O_4 , встречается в природе в очень малых количествах. Искусственно его получают прокаливанием на воздухе окиси, гидроокиси, нейтрального или основного карбоната свинца или нагреванием смеси из PbO , KClO_3 и KNO_3 . Применяют термическое разложение PbO_2

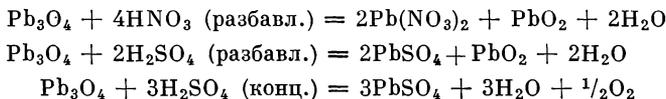
или Pb_2O_3 , кипячение в течение 1—2 час раствора тетрагидроксоплюмбита щелочного металла с мелким порошком PbO_2 , а также нагревание $\text{Pb}(\text{OH})_2$ с персульфатом аммония:



Pb_3O_4 представляет собой либо красный порошок, либо оранжево-желтые призмы (при нагревании черно-фиолетовые) с плотностью $9,16 \text{ г/см}^3$. Ортоплюмбат свинца ядовит. Он трудно растворяется в воде, разлагается на воздухе выше 565° с образованием PbO и выделением кислорода (или при 550° и давлении 150 мм). Восстанавливается перекусью водорода в присутствии серной и азотной кислот или в результате нагревания с водородом, углеродом, окисью углерода и т. д.:



Свинцовый сурик реагирует с разбавленными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4) и с конц. H_2SO_4 при нагревании:

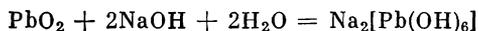


В кислой среде Pb_3O_4 является сильным окислителем по отношению к солям двухвалентного железа и к некоторым органическим соединениям (спирту, формалину, щавелевой и молочной кислотам и т. д.).

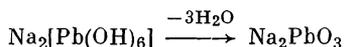
Сурик Pb_3O_4 применяют в производстве хрусталя, глазури, эмалей, линолиума, как оранжево-красный пигмент в масляных красках (как декоративных, так и предохраняющих металлические изделия от коррозии). Его используют также в литейном деле, резиновой промышленности и в металлургии.

Гексагидроксоплюмбаты, $\text{Me}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ($\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$ и т. д.). Фреми и Зайдель считали, что эти соединения представляют собой тригидраты метаплюмбатов $\text{Me}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Позже было установлено, что ромбоэдрические кристаллы $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ изоморфны с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Гексагидроксоплюмбат натрия, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, выделяют упариванием в вакууме раствора, полученного при растворении в воде охлажденного сплава PbO_2 с избытком NaOH . Он может быть получен и растворением PbO_4 в горячем 8—10 н. растворе NaOH или электролизом 9—12 н. раствора NaOH с использованием свинцовых электродов и постоянного тока высокой плотности:

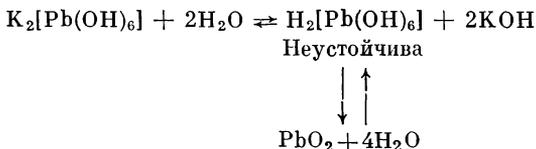


Бесцветные ромбоэдрические кристаллы $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ разлагаются на воздухе и гидролизуются большим количеством воды с выделением PbO_2 ; нагретые до 110° они переходят в метаплюмбат натрия:

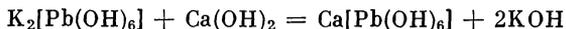


Гексагидроксоплюмбат калия, $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, выделяется в процессе упаривания в вакууме раствора, полученного смешением горячей водной суспензии PbO_2 с концентрированным кипящим раствором KOH .

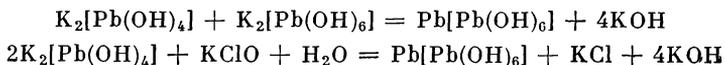
$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ образует бесцветные ромбоэдрические кристаллы, которые устойчивы в концентрированных растворах KOH , изменяются на воздухе и гидролитически разлагаются в большом количестве воды:



Кипячение растворов $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ с растворами гидроокисей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ведет к образованию трудно растворимых гексагидроксоплюмбатов:



Гексагидроксоплюмбат свинца, $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, получают, смешивая концентрированные растворы гексагидроксоплюмбата и тетра- или тригидроксоплюмбата калия, а также действуя гипохлоритом щелочного металла на избыток гидроксоплюмбата:



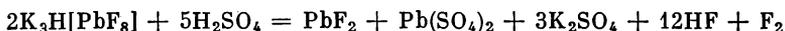
$\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ представляет собой желто-коричневое аморфное вещество, которое при сильном нагревании разлагается:



Тетрафторид свинца, PbF_4 , получают действием фтора (250°) на соль двухвалентного свинца в кислом растворе или растворением $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в конц. HF:

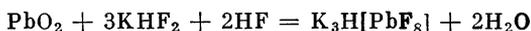


Если нагревать до $100-110^\circ$ гелеподобную желтую эмульсию, образующуюся в результате реакции конц. H_2SO_4 с $\text{K}_3\text{H}[\text{PbF}_8]$, образуется не PbF_4 , а PbF_2 :

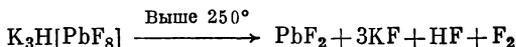


Бесцветные тетрагональные игольчатые кристаллы PbF_4 имеют плотность $6,7 \text{ г/см}^3$, разлагаются в воде и при нагревании; это соединение используют как фторирующий агент.

Октафтороплюмбаты, $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{H}[\text{PbF}_8]$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ и NH_4^+). $\text{K}_3\text{H}[\text{PbF}_8]$ выкристаллизовывается из концентрированной фтористоводородной кислоты при растворении сплава PbO_2 с KHF_2 или KOH (взятых в весовых отношениях $1\text{PbO}_2 : 3\text{KOH}$). Его получают также, добавляя KHF_2 к раствору $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в конц. HF:

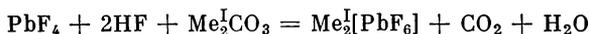


Трехзамещенный кислый октафтороплюмбат калия представляет собой моноклинные призмы, устойчивые в сухом воздухе, но разлагающиеся во влажном воздухе и воде, а также при нагревании



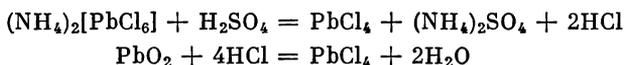
Аммонийную соль $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{PbF}_8]$ можно выделить, добавляя NH_4HF_2 к раствору $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ в конц. HF.

Гексафтороплюмбаты, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PbF}_6]$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, Rb^+ , Cs^+ и т. д.), получают обработкой раствора PbF_4 в HF соответствующим карбонатом щелочного металла или растворением в 50%-ной фтористоводородной кислоте холодного сплава соответствующей щелочи с PbO_2 :



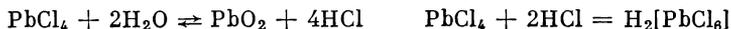
Гексафтороплюмбаты представляют собой бесцветные ромбоэдрические кристаллы.

Тетрахлорид свинца, $PbCl_4$, получают, обрабатывая $(NH_4)_2[PbCl_6]$ конц. H_2SO_4 на холоду или действуя конц. HCl на двуокись свинца:



$PbCl_4$ — это желтая маслянистая жидкость с плотностью 3,18 г/см³ (0° С), которая устойчива только на холоду, быстро разлагается в обычных условиях и со взрывом — при 105° на хлорид свинца и хлор. На воздухе дымит вследствие гидролиза, затвердевает при —15°, трудно растворима в конц. H_2SO_4 и растворяется в бензоле и в галогенозамещенных производных бензола.

$PbCl_4$ гидролитически разлагается водой, с HCl на холоду образует $H_2[PbCl_6]$, а с галогенидами щелочных металлов дает устойчивые гексап्लомбаты, изоморфные с соответствующими гексахлороплатинатами:

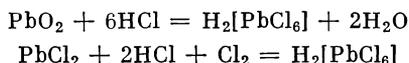


Аммиак взаимодействует с $PbCl_4$ в хлороформе, образуя продукты присоединения $PbCl_4 \cdot 2NH_3$ и $PbCl_4 \cdot 4NH_3$, которые разлагаются водой и при нагревании.

Известен желтый блестящий очень неустойчивый продукт присоединения состава $PbCl_4 \cdot 2NOCl$.

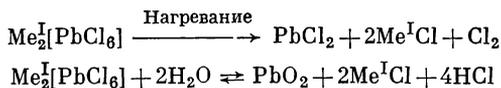
Тетрахлорид свинца образует с рядом алкалоидов кристаллические осадки, цвет которых изменяется от желтого до оранжевого.

Гексахлоросвинцовая кислота, $H_2[PbCl_6]$, выделяется из солянокислых растворов тетрахлорида свинца, полученных действием HCl на PbO_2 или окислением $PbCl_2$ хлором в присутствии соляной кислоты:



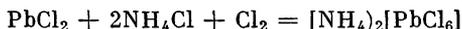
$H_2[PbCl_6]$ — малоустойчивая кислота, она легко разлагается.

Гексахлороп्लомбаты (соли гексахлоросвинцовой кислоты), $Me_2^I[PbCl_6]$ ($Me^I = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$), кристаллизуются обычно в виде желтых октаэдров, изоморфных с гексахлороплатинатами и гексахлоростаннатами. Большинство из них устойчивы на воздухе, разлагаются в воде и при нагревании, растворимость их в присутствии соляной кислоты, хлорида свинца и хлоридов щелочных металлов уменьшается:



$K_2[PbCl_6]$ получают действием KCl на раствор $Pb(SO_4)_2$ в конц. HCl .

$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ осаждается при добавлении NH_4Cl к раствору, полученному при пропускании хлора через суспензию PbCl_2 в HCl :



Тетрабромид и тетраиодид свинца не известны, а известны только производные гексабromo- и гексаиодосвинцовых кислот с хиолином: $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{PbBr}_6]$ и $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{PbI}_6]$.

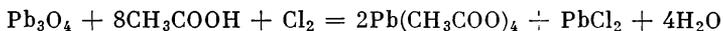
Сульфат четырехвалентного свинца, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, получают продолжительным нагреванием до 100° раствора PbF_4 в H_2SO_4 , действием серной кислоты на $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и электролизом при температуре ниже 30° серной кислоты с плотностью 1,7—1,8 (свинцовые электроды; плотность тока 2—6 $\text{a}/\text{дм}^2$); он образуется также при зарядке аккумуляторов, когда применяют очень высокую плотность тока.

$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ образуется в виде желтовато-белого порошка, который трудно растворяется в H_2SO_4 , гидролизуеться водой, растворяется в HCl , CH_3COOH и в 20%-ных растворах щелочей. $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ — сильный окислитель, окисляет иод до HIO_3 , соли двухвалентного железа — до солей трехвалентного железа, спирт до альдегида, щавелевую кислоту до CO_2 .

Известны двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Pb}(\text{SO}_4)_3]$. $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_3]$ представляет собой желтые кристаллы, трудно растворимые в конц. H_2SO_4 .

Однозамещенный ортофосфат четырехвалентного свинца, $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, — белая устойчивая соль с окислительными свойствами. Это соединение получают действием ортофосфорной кислоты на ацетат четырехвалентного свинца или электролизом раствора ортофосфорной кислоты с плотностью 1,75 (электроды свинцовые, на аноде ток 1 a).

Тетраацетат свинца, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, получают, нагревая Pb_3O_4 с уксусной кислотой и хлором:



$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ выделяется в виде игольчатых белых кристаллов с т. пл. 175° , т. разл. 190° . Соединение гидролизуеться водой; оно применяется в качестве окислителя в различных химических реакциях.

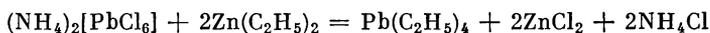
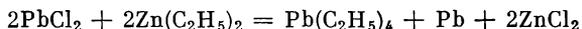
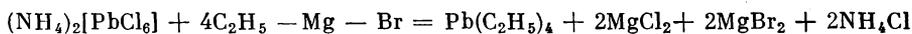
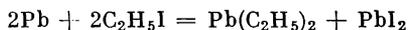
Алкильные и арильные производные четырехвалентного свинца

Известны арильные и алкильные моносвинцовые производные (такие как тетраалкильные и тетраарильные соединения, алкил- и арилгалогениды свинца, производные щелочных металлов с алкил- и арилсвинцом) и дисвинцовые (такие как гексаалкил- и гексаарилдисвинцовые соединения).

Алкильные и арильные производные четырехвалентного свинца — это ковалентные соединения, большинство которых неустой-

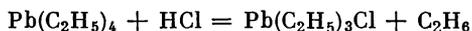
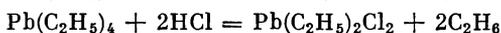
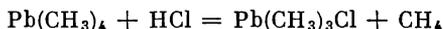
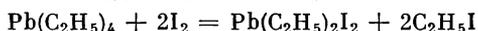
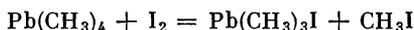
чивы, разлагаются при нагревании, очищаются перегонкой в вакууме; они имеют большое практическое значение.

Тетраалкильные производные свинца получают действием галоидалкилов на металлический свинец (или на сплав свинца с 6—10% натрия) в присутствии диэтиланилина или пиридина, которые играют роль катализатора. Их можно получить также действием реактивов Гриньяра на $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ и диалкилпроизводных цинка — на PbCl_2 или на $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$:



После отгонки избытка $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (140—150°) остаток обрабатывают водой и разб. HCl , а затем выделяют маслянистые капли $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Тетраалкильные производные легко реагируют с хлором, бромом, иодом и концентрированными растворами или газообразными HCl , HBr , HI :

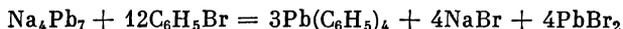
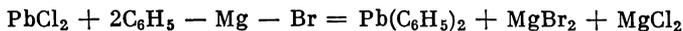


Тетраметилсвинец, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, получается в виде бесцветной жидкости с плотностью $2,034 \text{ г/см}^3$, затвердевающей при $-27,5^\circ$, кипящей при 110° . Сильно нагретый тетраметилсвинец термически разлагается; он реагирует с иодом, хлором и с концентрированными растворами или газообразными HCl , HBr .

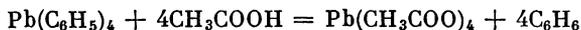
Тетраэтилсвинец, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, представляет собой очень ядовитую бесцветную маслянистую жидкость с плотностью $1,62 \text{ г/см}^3$, т. кип. 82° (давление 133 мм рт. ст.). Выше 200° разлагается на мелкодисперсный свинец. Не гидролизуется, не является окислителем, реагирует с хлором, иодом, с концентрированными растворами или газообразными HCl и HBr . Применяется в качестве антидетонирующей добавки к бензину, так как препятствует самовоспламенению горючего в двигателях внутреннего сгорания.

Тетраарильные производные свинца получают действием дихлорида свинца на фенилмагнийбромид в эфирном растворе или действием бромбензола на сплав свинца с натрием в присутствии небольшо-

го количества уксусного эфира:

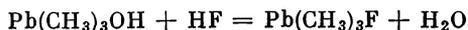


$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ — белые тетрагональные кристаллы с плотностью 1,5298 г/см³, т. пл. 225°, т. кип. 240° (давление 15 мм рт. ст.). Разлагаются при 270°, растворяются в многочисленных органических растворителях и реагируют с ледяной уксусной кислотой:



Алкил- и арилгалогениды свинца менее устойчивы, чем соответствующие производные олова.

Монофториды триалкилсвинца — самые устойчивые кристаллические галогениды триалкилсвинца; они ядовиты, бесцветны, более растворимы в воде, чем в бензоле, и получают обработкой гидроксидом триалкилсвинца разб. HF:

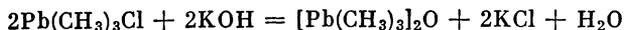


Соединения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ и $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ имеют очень неприятный запах.

Монохлориды, монобромиды и моноиодиды триалкилсвинца получают действием хлора, брома, иода и концентрированных растворов (или газообразных) HCl, HBr, HI на тетраалкилсвинцовые производные или на гексаалкилдисвинцовые производные.

Монохлориды триалкилсвинца имеют неприятный запах и действуют на слизистую оболочку глаз.

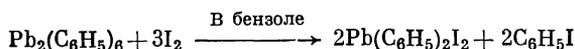
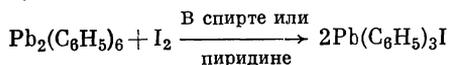
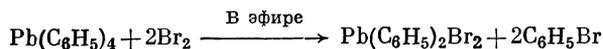
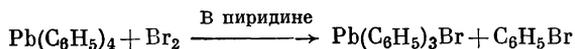
Перегонкой моногалогенидов триалкилсвинца над KOH или Ag₂O можно получить окиси триалкилсвинца, которые имеют основной характер и образуют хорошо кристаллизующиеся соли с кислотами:



Известны дигалогениды и тригалогениды алкилсвинца.

Тригалогениды моноалкилсвинца — чрезвычайно неустойчивые желтые вещества.

Моногалогениды трифенилсвинца получают, действуя галогенами на производные тетрафенилсвинца или гексафенилдисвинца:



Для реакций получения галогенидов арилсвинца очень важен выбор растворителя.

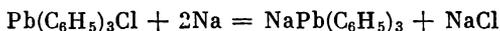
В результате реакции KF или KI с $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ образуется $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{F}$ или $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ плавится при 206° , а $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ — при 106° .

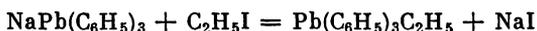
Известны дигалогениды и тригалогениды арилсвинца, а также производные дигалогенидов диарилсвинца с пиридином и аммиаком, например $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{Py}$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{Py}$, и $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

Производные арилсвинца с натрием

Натрийтрифенилсвинец, $\text{NaPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получают взаимодействием металлического натрия с галогенидами трифенилсвинца в жидком аммиаке:

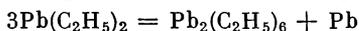
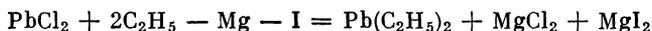
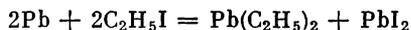


Из желтого раствора выделяются кристаллы, имеющие кремовый оттенок, устойчивые при комнатной температуре и образующие с этилиодидом в жидком аммиаке соединение состава $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5$:

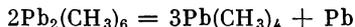


Гексаалкильные и гексаарильные дисвинцовые производные

Дисвинцовые гексаалкильные производные получают, обрабатывая сплав свинца с натрием алкилиодидом при низкой температуре, а также взаимодействием реактивов Гриньяра с дихлоридом свинца:



Если алкильной группировкой является этил, пропил, бутил и т. д., то гексаалкилдисвинцовые соединения устойчивы в обычных условиях. $\text{Pb}_2(\text{CH}_3)_6$ плавится при 38° и диспропорционирует при нагревании:



$\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ представляет собой маслянистое желтое вещество с температурой застывания 36° и температурой кипения 100° (давление 2 мм рт. ст.).

Гексаалкилдисвинцовые производные легко окисляются и реагируют с галогенами и концентрированными растворами или газообразными HCl, HBr, HI.

Желтые кристаллы $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ получают взаимодействием дихлорида свинца с соединением $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (в эфире);



ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В главной подгруппе V группы периодической системы находятся элементы азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi).

Электронная структура атомов элементов главной подгруппы V группы приведена в табл. 56.

Таблица 56

Элемент	Z	K		L			M			N			O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	
N	7	2	2	3														2s ² 2p ³
P	15	2	2	6	2	3												3s ² 3p ³
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3									4s ² 4p ³
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3					5s ² 5p ³
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3		6s ² 6p ³

В атомах этих элементов имеется по пять электронов на последнем электронном уровне, два занимают *s*-орбиталь, а остальные три — по одной *p*-орбитали.



На предпоследнем электронном уровне у азота 2 электрона, у фосфора — 8, у мышьяка, сурьмы и висмута — по 18 электронов.

В соответствии с изменением электроотрицательности по мере увеличения атомного номера азот и фосфор являются неметаллами, мышьяк и сурьма — полуметаллами (обладают промежуточными свойствами между металлами и неметаллами) и висмут — металлом.

Стремление к заполнению валентного слоя до 8 электронов (и каждой *p*-орбитали внешнего слоя одним электроном) путем присоединения электронов и образования отрицательных ионов у сурьмы и висмута очень мало. Сурьма и висмут имеют четко выраженную тенденцию к образованию положительных ионов в кислой среде. Основные константы сурьмы и висмута приведены в табл. 57.

Таблица 57

	Сурьма Sb	Висмут Bi
Цвет в компактном виде	Серебристо-белый с голубоватым оттенком	Серебристо-белый с красноватым оттенком
Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая гексагональная	Ромбоэдрическая гексагональная
Атомный номер	51	83
Атомный вес	121,76	208,98
Атомный радиус, А	1,61	1,82
Радиус иона Me^{5+} , А по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	—; 0,62; 0,62	—; 0,74; 0,74
Атомный объем при 20°, $см^3/г-атом$	18,20	21,24
Плотность при 20°, $г/см^3$	6,62	9,84
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	30	9
Твердость по шкале Мооса	3,0—3,3	2,1—2,5
Температура плавления, °С	630,5	271,5
Температура кипения, °С	1380	1560
Удельная теплоемкость при 20°, $кал/г-град$	0,050	0,0294
Коэффициент теплопроводности λ при 0°, $кал-см^{-1}-сек^{-1}-град^{-1}$	0,55	0,0177
Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ при 0°, $ом-см$	38,6	101
Электропроводность ($Hg=1$)	2,4	0,9
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ при 18°, эл.-магн. ед.	-1,346	-1,35
Теплота образования атомов в газообразном состоянии (при 25°), $ккал$	60,8	49,7
Потенциал ионизации, эв	$Me \rightarrow Me^+ + e$ 8,64 $Me^+ \rightarrow Me^{2+} + e$ 17,0 $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e$ 24,9 $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + e$ 44,2 $Me^{4+} \rightarrow Me^{5+} + e$ 55,7 $Me^{5+} \rightarrow Me^{6+} + e$ 107,7	7,25 16,72 26,60 45,46 55,70 88,10
Потенциал ионизации, $ккал/моль$	$Me \rightarrow Me^+ + e$ 199,2	185
Нормальные потенциалы для Me/Me^{3+} (при 25°), в	+0,20	+0,23
Валентность	III, (IV), (V)	(I), (II), III, (IV), (V)
Массовые числа природных изотопов	121, 123	209
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

В компактном состоянии сурьма и металлический висмут — блестящие серебристо-белые металлы с ромбической гексагональной структурой; диамагнитны, имеют плотность выше 5 г/см^3 , плавятся до 700° и кипят приблизительно при 1600° .

В электрохимическом ряду напряжений сурьма и висмут располагаются после водорода, их химическая активность мала, и поэтому они встречаются в природе в свободном состоянии. Эти два элемента устойчивы на воздухе и в сухом кислороде при обычной температуре, в нагретом состоянии окисляются на воздухе, при нагревании взаимодействуют также с галогенами, серой, селеном и растворяются в конц. H_2SO_4 и HNO_3 и в царской водке.

Сурьму и висмут получают в основном восстановлением окислов, образующихся при прокаливании природных сульфидов, или восстановлением их соединений цинком, железом и т. д.

В большинстве устойчивых соединений сурьма и висмут трехвалентны. Для соединений сурьмы и висмута характерна тенденция к образованию вследствие гидролиза трудно растворимых основных солей. По этой же причине трехвалентные катионы сурьмы Sb^{3+} и висмута Bi^{3+} существуют только в сильно кислых растворах.

В результате гидролиза солей трехвалентных сурьмы и висмута образуются основные соли переменного состава — соли радикала антимонила SbO^+ и висмутила BiO^+ и т. д.

Таблица 58

	Sb_2O_5	Bi_2O_5	SbF_5	BiF_5
Вид	Желтый порошок	Красный или коричневый порошок	Бесцветная маслянистая жидкость	Белые ромбические кристаллы
Молекулярный вес	323,497	497,957	216,742	303,972
Плотность при 20° , г/см^3	3,78	5,10	2,99	—
Температура плавления, $^\circ\text{C}$		150	7	—
Температура кипения, $^\circ\text{C}$		—	149,5	—
Теплота образования, ккал/моль	230,8	—	49	—

В табл. 58—61 приведены наиболее важные константы пятиокисей, пентафторидов, сульфидов и тригалогенидов сурьмы и висмута.

Таблица 59

Вид	Sb ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃		BiS ₃
	Белые октаэдрические кристаллы	Белые ромбические кристаллы (валентинит)		Оранжево-желтые орторомбические кристаллы	Аморфный красный, черный или желтый порошок	
Молекулярный вес		291,498		339,692	514,152	
Плотность при 20°, г/см ³	5,2	5,67	465,958	4,65	7,6	—
Температура плавления, °С		656	8,9		685	
Температура кипения, °С		1456	820	4180		
Теплота образования, ккал/моль		167,4	Сублимируется при 1010	35,84		Сублимируется в вакууме при 300
			137,1		43,8	

Таблица 60

Вид	SbF ₃		BiF ₃	SbCl ₃		BiCl ₃
	Октаэдрические расплывающиеся кристаллы	Белые ромбические кристаллы		Белые ромбические расплывающиеся кристаллы	Бесцветные пирамидальные расплывающиеся кристаллы	
Молекулярный вес		178,745		228,109	315,339	
Плотность при 20°, г/см ³		4,38	265,975	3,14	4,75	
Температура плавления, °С		291	5,32	73,4	224	
Температура кипения, °С		318	730	223	447	
Теплота образования, ккал/моль		246,6	—	94,39	90,6	
Гидролизуется до		SbOF, Sb ₂ O ₃	BiOF	SbOCl, Sb ₂ O ₅ Cl ₂ , Sb ₂ O ₃	BiOCl	
Ацидокомплексы		MeI[SbF ₄] MeI[SbF ₅]	MeI[BiF ₄]	MeI[SbCl ₄] MeI[SbCl ₅] MeI[SbCl ₆]	MeI[BiCl ₄] MeI[Bi ₂ Cl ₇] MeI[BiCl ₅] MeI[BiCl ₆]	

Таблица 61

	SbBr ₃	BiBr ₃	SbI ₃		BiI ₃
Вид	Бесцветные расплывающиеся ромбические кристаллы	Желтые расплывающиеся кристаллы	Красные гексагональные призмы	Желтые орторомбические кристаллы	Зеленовато-желтые моноклинные призмы
Молекулярный вес	361,477	448,707	502,463	—	589,963
Плотность при 20°, г/см ³	4,148	5,65	5,01	—	5,78
Температура плавления, °С	96,6	218	168	—	439
Температура кипения, °С	288	453	—	401	500
Теплота образования, ккал/моль	61,41	—	—	44,20	—
Гидролизуется до	SbOBr, Sb ₄ O ₃ Br ₂ , Sb ₂ O ₃	BiOBr, Bi ₈ O ₁₅ Br ₆	SbOI, Sb ₄ O ₅ I ₂ , Sb ₂ O ₃		BiOI
Ацидокомплекс	Me[SbBr ₄] Me[SbBr ₃ (SCN)] Me[SbBr ₃ (NO ₃)]	Me[BiBr ₄]	Me[SbI ₄]·nH ₂ O Me ₂ [Sb ₄ I ₁₅]·nH ₂ O		MeI[BiI ₄]

Хотя висмут и имеет металлический характер, он обладает некоторыми неметаллическими свойствами и, подобно сурьме, полуметаллическими (например, кристаллические решетки с координационным числом $8 - n = 3$, где n — номер группы периодической системы элементов).

В комплексных соединениях сурьма и висмут могут иметь координационные числа 4, 5, 6 и 7.

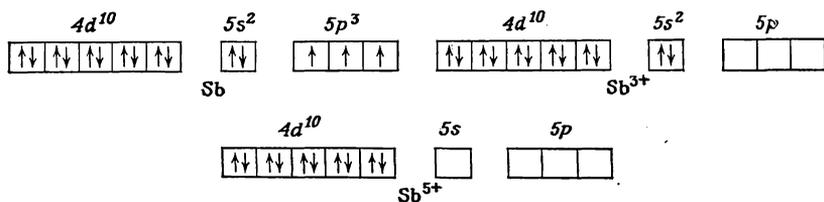
СУРЬМА Sb

$Z = 51$; ат. вес = 121,76

Валентность III, (IV), (V), заряд $3+$, $(4+)$ и $(5+)$

Массовые числа основных природных изотопов 121 и 123

Электронная структура атома сурьмы $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2 5p^3$.
Электронная структура атома сурьмы и катионов Sb^{3+} и Sb^{5+} для $4d$ -, $5s$ - и $5p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Металлическая сурьма была известна и применялась еще в древние времена, так как этот элемент достаточно распространен в природе и очень легко выделяется в чистом состоянии. Римляне умели получать металлическую сурьму из природного сульфида (сурьмяного блеска). Самое широкое применение имела сурьма во времена алхимиков. Бертоле отметил, что в одном арабском трактате времен крестовых походов указывается на использование сурьмы для получения золота. Некоторые соединения сурьмы (например, сурьмяный блеск) применяли в древности в качестве медикаментов. В XV в. бенедиктинский монах Василий Валентин в своем сочинении «Триумфальная карета антимония» описал применение соединений сурьмы. В 1700 г. Лемери опубликовал научный трактат о сурьме.

В результате технического прогресса металлическая сурьма была постепенно заменена другими металлами с лучшими механическими свойствами.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Сурьма — достаточно распространенный в природе элемент, в земной коре ее содержится $1,0 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Она встречается в чистом виде и в виде соединений (сульфида, полиметаллических сульфидов, антимонитов, тиоантимонитов, окислов, кремнийантимонитов и т. д.).

Чистая природная сурьма встречается довольно редко (во Франции, Чехословакии, Швеции, Мексике, Чили и некоторых других странах) в виде ромбоэдрических или гексагональных кристаллов (иногда в виде чешуек), которые содержат 96—99,8% сурьмы и в качестве примесей мышьяк, железо и серебро. Зачастую природной сурьме сопутствует арсенид сурьмы As_3Sb , называемый аломонитом. Сурьма присутствует и в некоторых природных залежах угля.

Сурьмяный блеск (или антимонит), Sb_2S_3 , встречается в виде игольчатых призматических кристаллов длиной 15—20 см (часто расположенных радиально), непрозрачных, серовато-свинцового цвета. Их плотность $4,6 \text{ г/см}^3$, твердость 2—2,5 по шкале Мооса. Этот минерал встречается в виде отдельных жил; ему часто сопутствуют сульфид ртуты, флюорит, кварц, известковый шпат, каолин, барит, залежи свинца и цинка и т. д.

Сурьмяный блеск — основной источник получения сурьмы; его залежи есть в СССР, Японии, Индии, Австралии, Боливии, Мексике, Чехословакии, США, Канаде, Китае, Перу, Южной Африке, Италии, Португалии, Испании, Румынии и др.

Тетраэдрит, Cu_3SbS_3 или $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, встречается в Чехословакии в виде серых тетраэдрических кристаллов с плотностью $4,4—5,4 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3—4 по шкале Мооса. Известны следующие разновидности: фрайбергит (богатый серебром), зандбергит (богатый цинком), ферротетраэдрит (содержащий железо), ферротеннантит и т. д. Залежи тетраэдрита встречаются редко (главным образом в СССР) и используются наряду с другими сульфидами для получения меди.

Буланжерит, $Pb_5Sb_4S_{11}$ или $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$, кристаллизуется в виде серых моноклинных призм с плотностью $6,23 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса. Этому минералу сопутствуют цинковая обманка и свинцовый блеск.

Жамесонит, $Pb_4FeSb_6S_{14}$ или $4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$, встречается в виде серых моноклинных кристаллов с плотностью $5,5—6 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—3 по шкале Мооса. Этот минерал находится в залежах свинцовых и цинковых руд вместе со свинцовым блеском, цинковой обманкой, кварцем и другими минералами.

Сенармонит, Sb_2O_3 , встречается в виде белых октаэдрических кристаллов. Известна разновидность Sb_2O_3 — белые ромбические кристаллы под названием валентинит.

Другие минералы сурьмы: сервантит Sb_2O_4 , кермезит Sb_2OS_2 , аломонит As_3Sb , брестаптит $NiSb$, дискразит Ag_3Sb , ульманит $NiSbS$, шпираргирит Ag_3SbS_3 ,

гудmundит FeSbS , фаматинит Cu_3SbS_4 , бурнонит CuPbSbS_3 , ливингстонит HgSb_4S_7 , стефанит $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SbS}_3$, полибазит $9(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, стибикоколумбит состава SbNbO_4 , стибитангалит SbTaO_4 , сурьмяная охра (Sb_2O_4 , $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. д.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ

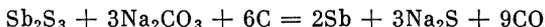
Металлическую сурьму получают восстановлением антимонита Sb_2S_3 , продуктов прокаливания антимонита или соединений трех- либо пятивалентной сурьмы (полученных гидрометаллургической переработкой руд, бедных сурьмой), а также катодным восстановлением различных соединений сурьмы.

Наиболее важные минералы для получения сурьмы — антимонит и сурьмяная охра. Для обогащения сурьмяной руды применяют ручное обогащение, отбор и флотацию.

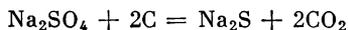
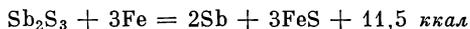
Действием гидросульфита натрия на слегка подкисленный винной кислотой раствор антимоната калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или восстановлением водной суспензии SbCl_3 с помощью TiCl_2 , а также электролитическими методами можно получить коллоидную сурьму.

Восстановление антимонита или продукта, полученного при его прокаливании

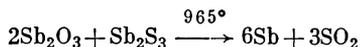
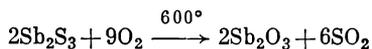
Сплавляя в тигле смесь антимонита, карбоната натрия (или нитрата калия) и угля, получают два жидких слоя, из которых нижний представляет собой металлическую сурьму:



Если восстановить нагреванием антимонит с железом в присутствии сульфата натрия и угля, то выделяется металлическая сурьма, сверху которой плавает слой из сульфидов железа и натрия:

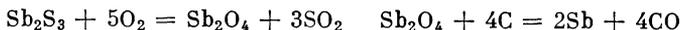


По старому методу природный сульфид сурьмы прокаливали только частично, а затем образовавшуюся окись Sb_2O_3 восстанавливали неокисленным сульфидом:



По современным методам сульфид сурьмы прокаливают полностью при 900° в специальных печах, и полученную окись восстанавливают в реверберационной печи древесным углем в присутствии

карбоната натрия:

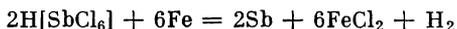
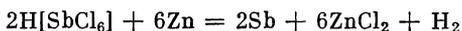


Оксид сурьмы можно восстановить также сплавлением с цианистым калием в токе водорода.

Восстановление соединений сурьмы металлическим цинком или железом

В результате химической переработки бедных сурьмой руд (с помощью HCl , Na_2S , FeCl_3 , цианидов щелочных металлов и т. д.) сурьма в виде различных химических соединений переходит в раствор. Эти соединения восстанавливают затем металлическим цинком или железом.

В солянокислых растворах трех- и пятивалентная сурьма восстанавливается цинком или железом до металлической сурьмы:



Электролитическое получение металлической сурьмы

Для электролитического получения металлической сурьмы в качестве католита используют раствор, полученный обработкой Sb_2S_3 10%-ным раствором NaOH в присутствии 0,13% KCN , а в качестве анолита — насыщенный водный раствор карбоната натрия.

Электролиз ведут в диафрагменном керамическом электролизере. Рабочая температура 0—65°, плотность тока на катоде 2—2,5 $\text{a}/\text{дм}^2$. Катоды — стальные стержни, аноды — свинцовые. Выделившуюся при электролизе металлическую сурьму удаляют с катода механически. Электролитическим методом получают металлическую сурьму высокой чистоты, с очень малыми примесями железа, меди, свинца, мышьяка и серы.

Электролиз соединений сурьмы в сильно кислой среде, равно как и электролиз хлорида (17—33%-ный раствор в HCl с плотностью 1,12), бромиды или иодида сурьмы с применением тока высокой плотности позволяет осадить на катоде белую серебристую сурьму, которая является взрывчатой. Порошкообразная сурьма как взрывчатое вещество практического применения не имеет.

Металлическая сурьма осаждается на катоде и при электролизе окиси Sb_2O_3 или сульфида Sb_2S_3 (700°), растворенных в расплавленном метафосфате натрия, хлориде натрия или расплавленном борате (с фторидом натрия).

РАФИНИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА

Состав металлической сурьмы во многом зависит от условий ее получения.

Металлическая сурьма, полученная цементацией на цинке или железе, содержит 84—94,5% чистого металла, а сурьма, полученная восстановлением окиси сурьмы, содержит 95—97% чистого металла. Полученная электролитическим путем сурьма наиболее чиста. Самые распространенные примеси в металлической сурьме — это железо, мышьяк, свинец, медь, цинк и сера.

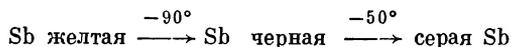
Сурьму можно очистить фракционной кристаллизацией из расплава, различными химическими методами или электролитическим рафинированием. При плавлении сурьмы со смесью нитрата и карбоната калия или карбоната и сульфида натрия примеси переходят в шлак.

Когда основной целью является получение чистой сурьмы, то обычно для восстановления применяют следующие чистые вещества: SbCl_3 , SbCl_5 , SbOCl , Sb_2S_3 , $\text{K}(\text{SbOH}_2)\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Известны четыре аллотропические формы сурьмы, из которых одна неметаллическая (желтая сурьма) и три металлических (две из них неустойчивы — черная сурьма и взрывчатая сурьма; одна — устойчивая форма представляет собой серый порошок).

Желтая сурьма может быть получена действием чистого или слегка озонированного кислорода на сурьмянистый водород (-90°) или действием хлора на сурьмянистый водород, охлажденный жидким воздухом. Эта неметаллическая модификация прозрачна и имеет желтый цвет. Она растворяется в CS_2 и устойчива только при низких температурах, а при нагревании или под действием солнечного света легко переходит в черную или серую модификацию.



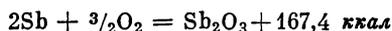
Взрывчатую сурьму получают электролитически (как металлическую сурьму). Эта черная аморфная модификация диамагнитна, имеет плотность 5,64—5,97 г/см³, взрывается при ударе, нагревании до 125° , от электрической искры. Она легко воспламеняется в хлоре при обычной температуре, в парах брома и иода, медленно взаимодействует с HNO_3 , быстро реагирует с царской водкой и покрывается окисной пленкой во влажном воздухе. Взрывчатая неустойчивая форма сурьмы со временем превращается в устойчивую серую модификацию. Электролитическая сурьма взрывает, потому что во время осаждения на катоде в кристаллическую решетку металла проникает хлор и образует взрывчатые соединения.

Черную сурьму получают окислением сурьмянистого водорода при -90° , быстрой конденсацией паров сурьмы в вакууме, нагреванием белой сурьмы выше -50° или при действии света на желтую сурьму. Эта черная аморфная модификация имеет плотность $5,3 \text{ г/см}^3$ и легко переходит при нагревании в серую форму.

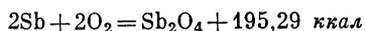
Серая сурьма — аморфный или серебристо-белый блестящий порошок с голубоватым оттенком (структура гексагональная, компактная). Это устойчивая форма, похожая на металлическую сурьму. Плотность $6,62 \text{ г/см}^3$, твердость 3 по шкале Мооса (серая сурьма хрупкая, ее нельзя обрабатывать давлением), т. пл. $630,5^\circ$, т. кип. 1380° . Серая модификация диамагнитна, слабо проводит электрический ток, обладает фотоэлектрическими свойствами.

Сурьма химически мало активна и поэтому встречается в природе и в свободном состоянии.

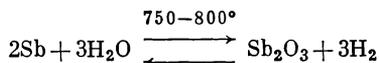
В сухом воздухе (или кислороде) при обычной температуре металлическая сурьма устойчива и не окисляется. На свету или во влажном воздухе при обычной температуре сурьма теряет металлический блеск, становится матовой. Нагретая в сухом воздухе или кислороде до 800° металлическая сурьма воспламеняется и сгорает до Sb_2O_3 :



При сжигании сурьмы в избытке кислорода образуется Sb_2O_4 :



Сурьма реагирует с парами воды:



Под действием окислителей — озон, озонированный скипидар, эфир — сурьма превращается в Sb_2O_5 .

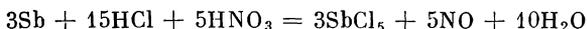
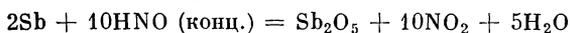
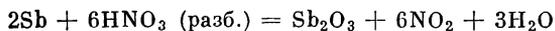
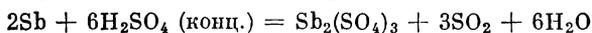
При обычной температуре сурьма легко взаимодействует с галогенами. Если сжигать порошок сурьмы в хлоре или в парах брома при обычной температуре, образуются соответствующие пентагалогениды.

Будучи нагретой, металлическая сурьма взаимодействует с серой, мышьяком и фосфором.

Металлическая сурьма образует сплавы с Pb, Sn, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Cr, Ga, Al, Bi, Mg, Ca, Li, Na, K и т. д. Известны сурьмяные сплавы типа интерметаллических соединений (AlSb , GaSb , CrSb , CoSb , FeSb_2 , Fe_3Sb_2 , Ni_2Sb_3 , NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_4Sb , Ag_3Sb , Mg_3Sb_2 , SnSb и т. д.), эвтектические сплавы (см. диаграмму состояния Pb — Sb в разделе, посвященном свойствам свинца) и сплавы типа твердых растворов (сплавы Sb — Bi). Щелочные и щелочноземельные металлы энергично реагируют с сурьмой, образуя антимиды: Li_3Sb , Na_3Sb , K_3Sb , Mg_3Sb_2 , Ca_3Sb_2 и т. д.

В электрохимическом ряду напряжений сурьма расположена между водородом и медью и имеет нормальный потенциал $+0,24$ в для системы Sb^{3+}/Sb .

Металлическая сурьма не растворяется в соляной (в отличие от олова) и в разбавленной серной кислотах. Однако растворяется в конц. H_2SO_4 , нагретой до $80-95^\circ$, растворяется в HNO_3 , царской водке и растворах щелочей при нагревании и под давлением:

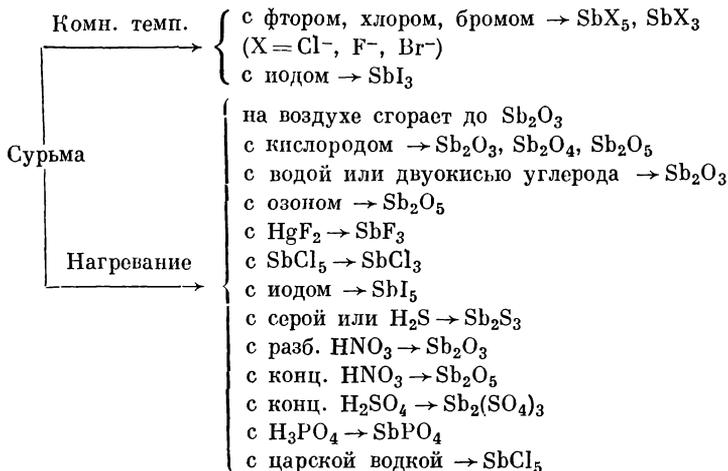


Металлическая сурьма реагирует при $360-400^\circ$ с сероводородом, а при $830-1100^\circ$ — с двуокисью углерода:



Электроположительный характер у сурьмы выражен слабо; она обнаруживает тенденцию к образованию комплексных соединений, алкильных и арильных производных.

Химическая активность металлической сурьмы более наглядно иллюстрируется следующей схемой:



Металлическая сурьма не ядовита для человеческого организма, но ее соединения, особенно трехвалентные, очень токсичны, в качестве противоядия рекомендуются настойки таннина или других вяжущих веществ (чай, дубовая кора, галловая кислота и т. д.).

Несмотря на ядовитость многие органические производные сурьмы применяются в производстве фармацевтических препаратов для лечения ряда серьезных болезней (например, проказы).

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлическая сурьма применяется главным образом в сплавах. Ее добавки к мягким металлам (олову и свинцу) повышают их твердость и устойчивость к кислотам. В разделе, посвященном сплавам свинца, упоминалась система свинец — сурьма, названная твердым или сурьмянистым свинцом. Хорошо известны содержащие сурьму оловянные бронзы. Они применяются в качестве кислотоупорных и антифрикционных сплавов (для втулок подшипников, шестерен, поршневых колец, деталей насосов, кранов и т. д.).

Металлическая сурьма используется как катализатор галогенирования. Из металлической сурьмы готовят электроды, применяемые в измерении рН растворов.

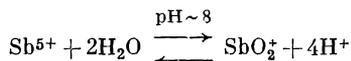
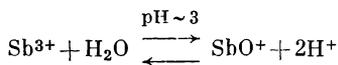
В современной технике металлическая сурьма применяется также в качестве полупроводникового материала.

Соединения сурьмы используют в производстве спичек, красителей, стекла, керамики, резины, в фармацевтической промышленности. Хорошо известны пигменты белый сурьмянистый Sb_2O_3 , желтый сурьмянистый (антимонат свинца) и черный сурьмянистый.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

С химической точки зрения сурьма обладает и металлическими и неметаллическими свойствами, образуя катионы Sb^{3+} , SbO^+ , Sb^{5+} , SbO_2^+ и анионы $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbX}_5]^{2-}$, $[\text{SbX}_4]^-$, $[\text{Sb}_2\text{X}_7]^-$, $[\text{SbX}_6]^{3-}$, $[\text{SbX}_5]^-$, $[\text{SbX}_6]^{2-}$, $[\text{SbX}_7]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{SbX}_6]^-$, где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , а в некоторых случаях $1/2\text{S}^{2-}$.

На внешнем электронном слое катион трехвалентной сурьмы имеет $(18 + 2)$ электронов, а катион пятивалентной сурьмы 18 электронов. Оба катиона бесцветны и обладают способностью образовывать кислородсодержащие катионы:



Благодаря тенденции к гидролизу катионы Sb^{3+} и Sb^{5+} существуют только в сильно кислых растворах кислот HF , HCl и т. д., а для продуктов взаимодействия с комплексными кислотами, образующихся по реакциям между галогенидами сурьмы и галогенокислотами, характерны следующие общие формулы: $\text{H}[\text{SbX}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\text{Sb}_2\text{X}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3[\text{SbX}_6]$ и $\text{H}[\text{SbX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-). Существование в растворе катиона Sb^{3+} или аниона $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$

определяется концентрацией ионов водорода. В сильно кислых растворах находятся свободные катионы Sb^{3+} , а в сильно основных растворах ($pH > 10$) присутствуют ионы $[Sb(OH)_4]^-$. В водном растворе между катионом Sb^{3+} и анионом $[Sb(OH)_4]^-$ устанавливается равновесие:



При разбавлении растворов, содержащих катион Sb^{3+} , выделяются основные соли радикала SbO^+ , называемого антимономом. Дальнейший гидролиз приводит к образованию Sb_2O_3 .

Некоторые соединения сурьмы обладают амфотерным характером. Окислы сурьмы имеют кислотный характер и являются ангидридами.

Из водных растворов солей (образующихся при гидрометаллургической переработке концентратов сурьмяных руд) сурьма переводится в комплексы 6%-ным раствором тиоцианата аммония, подкисленного H_2SO_4 , и затем сорбируется на Н-катионной смоле, откуда посредством ионного обмена выделяются различные соединения сурьмы.

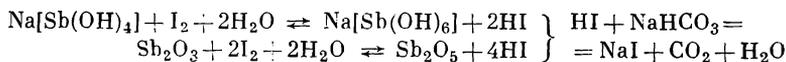
Наряду с многочисленными соединениями трех- и пентавалентной сурьмы существует и небольшое количество соединений четырехвалентной сурьмы.

Соединения трехвалентной сурьмы

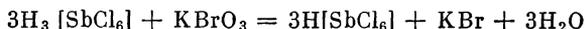
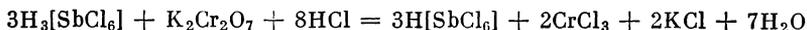
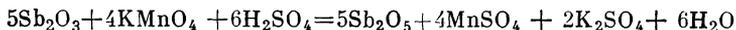
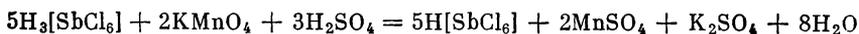
Известно очень большое число устойчивых соединений трехвалентной сурьмы, которые содержат катионы Sb^{3+} , SbO^+ или анионы $[Sb(OH)_4]^-$, SbO_2^- , $[SbX_4]^-$, $[Sb_2X_7]^-$, $[SbX_5]^{2-}$ и $[SbX_6]^{3-}$.

В трехвалентном состоянии металлические свойства сурьмы выражены ярче, чем в пентавалентном состоянии. Кроме нормальных солей трехвалентной сурьмы (галогениды, сульфид, сульфат, нитрат и т. д.), известны многие основные соли (оксигалогениды, окисульфиды, соли антимомила и т. д.); для них характерна меньшая растворимость в воде.

Соединения трехвалентной сурьмы имеют восстановительный характер и могут быть окислены сильными окислителями в различных средах. Растворы гидроксоантимоцитов восстанавливают ион серебра Ag^+ в аммиачной среде и элементарный иод в слабо щелочной среде (в присутствии бикарбоната щелочного металла).

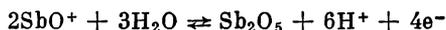


KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KBrO_3 окисляют соединения трехвалентной сурьмы:



Соединения трехвалентной сурьмы могут восстановить также и фосфорномолибденовую кислоту, концентрированную HNO_3 , нитраты щелочных металлов в расплаве и перекись водорода в щелочной среде.

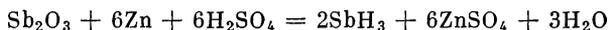
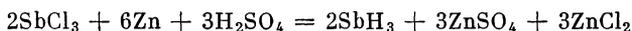
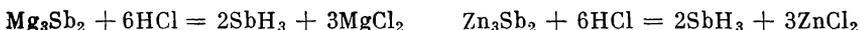
Окислительно-восстановительный потенциал перехода сурьмы от трехвалентного к пятивалентному состоянию в кислой среде равен примерно 0,581 в. Он зависит от природы и концентрации кислоты, находящейся в системе:



Катионы Sb^{3+} и Sb^{5+} можно разделить путем экстракции смесью изопропилового эфира с раствором соляной кислоты: около 98% ионов Sb^{3+} переходят в водную фазу и около 98% ионов Sb^{5+} остается в эфире.

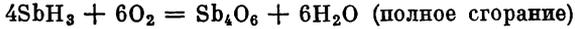
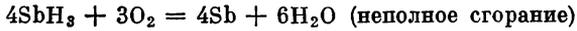
Неорганические соединения

Сурьмянистый водород, SbH_3 , получают следующими способами: восстановлением соединений трехвалентной сурьмы водородом в момент выделения (действие разбавленной соляной кислоты на сплавы сурьма — магний, сурьма — цинк или действие серной кислоты на цинк вместе с соединением сурьмы или действие амальгамы натрия на щелочной раствор окиси сурьмы); электролизом (при низкой температуре) 4 н. раствора H_2SO_4 на катоде из металлической сурьмы; непосредственным синтезом из элементов:



Сурьмянистый водород представляет собой очень токсичный бесцветный с неприятным запахом и вкусом газ, который затвердевает при $-88,5^\circ$ (образуя бесцветные кристаллы), кипит при -17° , в 4,32 раза тяжелее воздуха, плохо растворяется в воде и несколько лучше — в эфире и бензоле, неустойчив, легко разлагается при нагревании или действии света, горит зеленоватым пламенем, образуя белый дым Sb_2O_3 .

Полное и неполное сгорание сурьмянистого водорода идет по реакциям:



Когда пламя горящего сурьмянистого водорода соприкасается с холодными предметами, сгорание получается неполным, и металлическая сурьма осаждается в виде черного сублимата.

Смесь 4 объемов SbH_3 и трех объемов O_2 взрывается от искры или при нагревании до 200° .

В интервале между $-88,5^\circ$ и -17° сурьмянистый водород представляет собой бесцветную жидкость с плотностью $2,26 \text{ г/см}^3$.

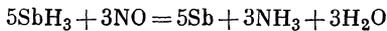
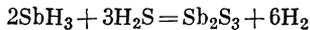
При нагревании сухого сурьмянистого водорода (высушенного над CaCl_2 или P_2O_5) в трубке происходит термическая диссоциация на водород и металлическую сурьму, которая осаждается в виде зеркала, растворимого в хлорной воде и концентрированной HNO_3 и нерастворимого в NaClO :



Медленное разложение SbH_3 при обычной температуре приводит к осаждению металлической сурьмы на стенках сосуда.

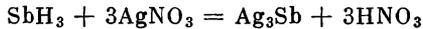
При обычной температуре сурьмянистый водород SbH_3 разрушается влагой воздуха, аммиаком, соляной кислотой, галогенами, серой, селеном, перманганатом калия и т. д.

Сероводород и окись азота реагируют с сурьмянистым водородом:

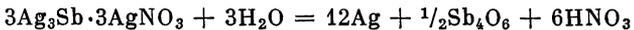


20%-ная азотистая кислота и 30%-ная азотная кислота легко окисляют сурьмянистый водород.

При пропускании сурьмянистого водорода через раствор нитрата серебра образуется черный осадок антимолида серебра:

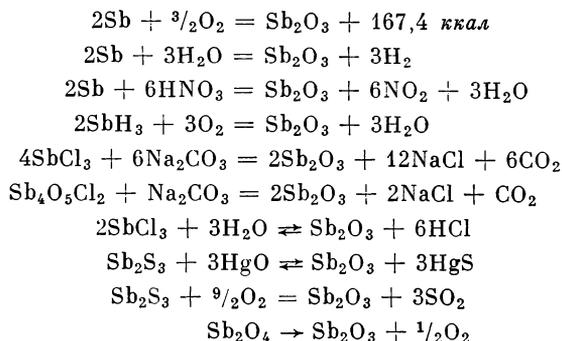


Если сурьмянистый водород попадает на пропитанную AgNO_3 фильтровальную бумагу, на ней образуется желтое пятно, которое затем чернеет — выделяется металлическое серебро:

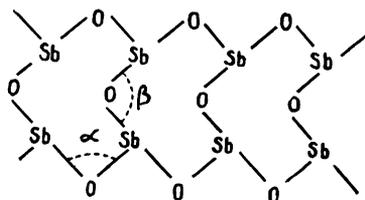


Окись трехвалентной сурьмы, Sb_2O_3 или Sb_4O_6 , встречается в природе в виде минералов. Это соединение получают окислением металлической сурьмы, нагретой до красного каления, в неплотно закрытом тигле воздухом, действием перегретого пара на металличе-

скую сурьму при 750—800°, действием разбавленной азотной кислоты на металлическую сурьму, полным сжиганием сурьмянистого водорода SbH_3 , взаимодействием треххлористой сурьмы или порошка Алгарота с горячим раствором Na_2CO_3 , полным гидролизом соединений трехвалентной сурьмы, нагреванием до 200° сульфида сурьмы Sb_2S_3 с окисью ртути, прокаливанием Sb_2S_3 , нагреванием окиси Sb_2O_4 до 1030°:



Соединение Sb_2O_3 представляет собой октаэдрические (сенармонтит) или ромбические (валентинит) белые, как снег, кристаллы,



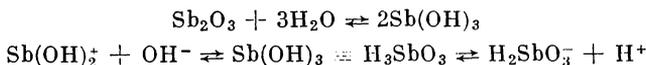
Р и с. 51. Макромолекулярная структура $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$.

которые желтеют при нагревании, имеют плотность 5,2 г/см³ (сенармонтит) и 5,67 г/см³ (валентинит), плавятся при 656° и кипят при 1456°.

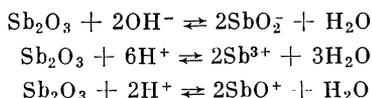
Согласно молекулярному весу трехоксида сурьмы в парообразном состоянии соответствует формула Sb_4O_6 . С помощью рентгеновских лучей было установлено, что у ромбической разновидности (валентинита) кристаллы образованы из одномерных макромолекул $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$ с двойными бесконечными цепями из атомов сурьмы (рис. 51). В этой структуре каждый атом сурьмы находится на расстоянии 2,0 А от трех атомов кислорода. Для октаэдрической разновидности рентгенографическим методом была установлена аналогичная алмазу структура, где атомы углерода заменены отдельными группами Sb_4O_6 .

В воде Sb_2O_3 растворяется трудно. Вследствие обратимой реакции между Sb_2O_3 и H_2O получается небольшое количество $\text{Sb}(\text{OH})_3$,

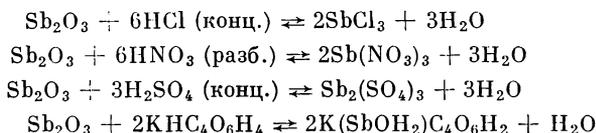
которая имеет амфотерный характер:



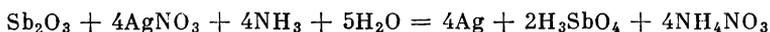
Окись трехвалентной сурьмы амфотерна, растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Примеры реакций растворения окиси сурьмы:

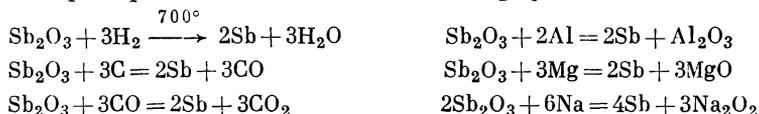


Если Sb_2O_3 увлажнить раствором AgNO_3 , а затем подвергнуть действию паров аммиака, образуется черное пятно металлического серебра:



При нагревании водород, углерод, окись углерода, алюминий, магний, щелочные металлы, цианиды и формиаты щелочных металлов восстанавливают окись трехвалентной сурьмы до элементарной сурьмы.

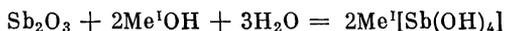
Некоторые реакции восстановления Sb_2O_3 :



Под действием сильных кислот антимоныты (или гидроксоантимоныты) щелочных металлов образуют гидратированную окись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Окись трехвалентной сурьмы применяется в качестве белого пигмента, для производства эмалей, в керамической промышленности для получения прозрачных глазурей и в текстильной промышленности для окраски тканей.

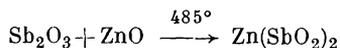
Тетрагидроксоантимоныты, $\text{Me}^I[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ ($\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ и т. д.), получают путем растворения трехокси сурьмы в растворах щелочей:



Тетрагидроксоантимоныты щелочных металлов сильно гидролизуются водой (образуют прозрачные растворы в присутствии избытка щелочи), имеют восстановительный характер (восстанавливают

хроматы до хромитов, нитрат серебра до металлического серебра и т. д.) и довольно слабо растворяются в воде.

При нагревании в вакууме или в инертном газе смеси (1 : 1) Sb_2O_3 с окисью другого металла (ZnO , MgO , MnO , FeO , CoO , NiO и т. д.) образуются безводные антимониты общей формулы $\text{Me}^{\text{II}}(\text{SbO}_2)_2$:



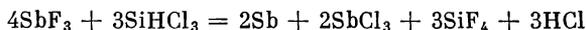
Трехфтористая сурьма, SbF_3 , получается действием плавиковой кислоты на окись Sb_2O_3 или перегонкой смеси металлической сурьмы и фторида ртути:



SbF_3 — бесцветные диамагнитные октаэдрические кристаллы с плотностью 4,38 г/см³. Они расплываются на воздухе (хранят без доступа влаги); т. пл. 291°, т. кип. 318°. Очищаются сублимацией в платиновых сосудах, растворяются в воде и гидролизуются, растворяются в спирте и плохо растворяются в аммиаке.

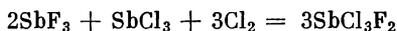
SbF_3 гидролизуется во влажном воздухе (с образованием SbOF), медленно действует на стекло, реагирует с силикохлороформом SiHCl_3 , образует продукты присоединения с жидким аммиаком ($\text{SbF}_3 \cdot n\text{NH}_3$, $n = 6, 4, 3$ и 2) и комплексные соединения с фторидами, хлоридами и сульфатами некоторых элементов: $\text{Me}^{\text{I}}[\text{SbF}_4]$ и $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SbF}_5]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ и NH_4^+ .

Реакция трехфтористой сурьмы с силикохлороформом протекает по уравнению



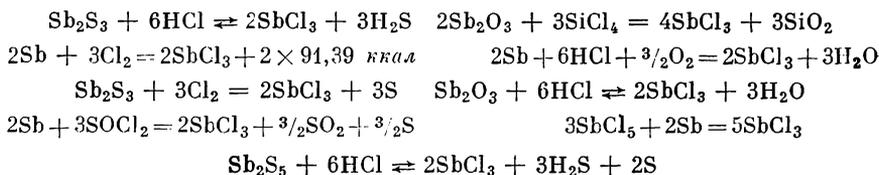
Действуя галогенами на трехфтористую сурьму, получают производные пятивалентной сурьмы: SbF_3Cl_2 , SbF_3Br_2 и SbF_3I_2 .

Под действием SbF_3 треххлористая сурьма в присутствии избытка хлора образует смешанный галогенид сурьмы SbCl_3F_2 в виде желтых кристаллов с т. пл. 55°:

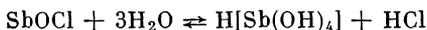
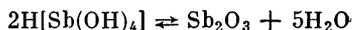


Треххлористую сурьму (раньше ее называли антимонитным маслом), SbCl_3 , получают перегонкой раствора, образующегося при обработке сульфида сурьмы Sb_2S_3 конц. HCl (необходимо нагревание). Другие способы получения: синтез из элементов, взятых в стехиометрическом отношении (действие хлора на суспензию металлической сурьмы в органическом растворителе); действие хлора на суспензию Sb_2S_3 в хлороформе; действие хлоридов (например, HgCl_2) на нагретую металлическую сурьму; действие тетрахлорида кремния на трехокись сурьмы при 370°; действие соляной кислоты в присутствии воздуха или хлора на металлическую сурьму (или на окись Sb_2O_3); восстановление пентахлорида сурьмы металлической сурь-

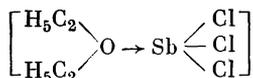
мой; нагревание Sb_2S_5 с конц. HCl :



SbCl_3 представляет собой белые прозрачные ромбические кристаллы. Они диамагнитны, мягки, очень гигроскопичны (вызывают даже ожоги на коже), имеют плотность $3,14 \text{ г/см}^3$, плавятся при $73,4^\circ$, кипят при 223° (очищаются перегонкой), растворяются в подкисленных водных растворах и в абсолютном спирте, эфире, сероводороде, хлороформе, ацетоне, плохо растворяются в жидком хлоре, четыреххлористом углероде, легко гидролизуются:



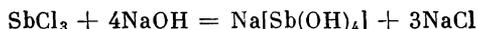
Треххлористая сурьма образует с органическими растворителями, содержащими донорные группы, соединения с ковалентными связями, например:



При введении газообразного хлора в расплавленную треххлористую сурьму образуется пентахлорид сурьмы:



Обработывая треххлористую сурьму избытком щелочи ($\text{pH} \sim 10$), выделяют гидроксоантимониты щелочных металлов, которые плохо растворяются в воде:



С серной кислотой SbCl_3 реагирует по уравнению



Треххлористая сурьма образует продукты присоединения с аммиаком, соляной кислотой, эфиром, хлористым гидразином, меркаптанами, анилином и т. д.

Пропуская газообразный NH_3 через раствор SbCl_3 в ацетоне, можно получить аддукты $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, которые при нагревании теряют аммиак. Пропуская газообразный

HCl через раствор $SbCl_3$, можно получить мало устойчивые соединения $H_3[SbCl_6]$ и $H[Sb_2Cl_7] \cdot 2H_2O$, которые разлагаются при нагревании.

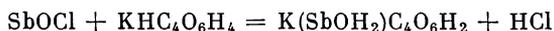
Треххлористая сурьма образует с хлоридами металлов (щелочных, щелочноземельных, меди, ртути, олова и т. д.) комплексные соли типа $Me^I[SbCl_4]$, $Me^II[SbCl_5]$, $Me^III[SbCl_6]$ и $Me^{IV}[SbCl_5]$. Хлориды рубидия и цезия образуют с треххлористой сурьмой соли $Rb_3[Sb_2Cl_9]$ и $Cs_3[Sb_2Cl_9]$, в которых на две молекулы $SbCl_3$ приходится по три молекулы $RbCl$ или $CsCl$. Соединения общей формулы $Me^I_3[SbCl_6]$ представляют собой соли комплексной кислоты $H_3[SbCl_6]$, которая образуется, вероятно, и в солянокислом растворе $SbCl_3$.

Известен целый ряд оксихлоридов сурьмы типа $SbOCl$ и $Sb_4O_5Cl_2$.

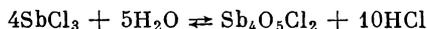
Хлористый антимонил, $SbOCl$, получают гидролизом $SbCl_3$ в определенных условиях, нагреванием до 200° (в течение 2 час) смеси Sb_2O_3 и $HgCl_2$, действием треххлористой сурьмы на абсолютный спирт при 150° :



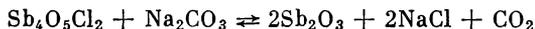
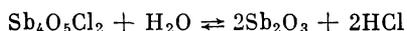
Ромбоэдрические бесцветные кристаллы $SbOCl$ разлагаются при нагревании выше 170° , трудно растворяются в воде и растворяются в сероуглероде, ацетоне, винной кислоте, тартратах щелочных металлов и т. д. При растворении хлористого антимонила в кислом тартрате калия образуется рвотный камень (см. хелатные соединения сурьмы):



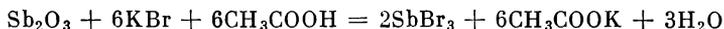
Оксихлорид сурьмы, $Sb_4O_5Cl_2$, известный под названием «порошка Алгарота», получают гидролизом треххлористой сурьмы на холоду или нагреванием $SbCl_3$ до 50° в конц. HCl в течение 5—10 дней:



$Sb_4O_5Cl_2$ образуется либо в виде белого аморфного порошка, либо в виде бесцветных моноклинных призм, которые гидролизуются в горячей воде, растворяются в соляной и винной кислотах и реагируют с карбонатом натрия:



Трехбромистую сурьму, $SbBr_3$, получают синтезом из элементов, перегонкой смеси сульфата сурьмы и бромида калия или смеси Sb_2O_3 , Sb_2S_3 и брома, а также действием бромида калия на Sb_2O_3 в уксусной кислоте при 100° :



Ромбические бесцветные кристаллы SbBr_3 гигроскопичны, диамагнитны. Их плотность $4,148 \text{ г/см}^3$, т. пл. $96,6^\circ$, т. кип. 288° . Они растворяются в эфире и сероуглероде, гидролизуются водой с образованием оксидбромидов SbOBr и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, а с бромидами, тиоцианатами, нитратами щелочных металлов или с бромидами щелочноземельных элементов образуют комплексные соединения, например $\text{K}[\text{SbBr}_4]$, $\text{K}[\text{SbBr}_3(\text{SCN})]$, $\text{K}[\text{SbBr}_3(\text{NO}_3)]$ и т. д.

При добавлении к раствору бромида калия трехбромистой сурьмы и брома можно получить соединения $\text{K}[\text{SbBr}_6]$, $\text{K}[\text{SbBr}_7]$, $\text{K}[\text{SbBr}_9]$, которые имеют черный или фиолетово-коричневый цвет.

Оксидбромид сурьмы, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, получается при нагревании окиси Sb_2O_3 с HBr до 180° и представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $5,20 \text{ г/см}^3$.

Трехиодистая сурьма, SbI_3 , может быть получена взаимодействием металлической сурьмы с раствором иода в сероуглероде, толуоле или бензоле, обработкой треххлористой сурьмы (или сульфата трехвалентной сурьмы) раствором в ацетоне иодидом калия:



Трехиодистая сурьма существует в виде трех кристаллических модификаций: красных гексагональных призм (они диамагнитны, имеют плотность $5,01 \text{ г/см}^3$, плавятся при 168° , кипят при 401° , растворяются в спирте, бензоле, хлороформе, сероуглероде), желтых орторомбических кристаллов (растворимы в сероуглероде), моноклинных призм зеленовато-желтого цвета (плотность $4,768 \text{ г/см}^3$, т. пл. 172°); конденсацией паров этой модификации можно получить гексагональные кристаллы.

Трехиодистую сурьму очищают возгонкой в атмосфере двуокиси углерода, водорода или в вакууме. При гидролизе SbI_3 образуется смесь SbOI и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{I}_2$, а во влажном воздухе SbI_3 переходит в основные соли.

Трехиодистая сурьма образует с газообразным HI в присутствии небольшого количества воды желтые призматические кристаллы тетраиодосурьмянистой кислоты $\text{H}[\text{SbI}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которые разлагаются на воздухе.

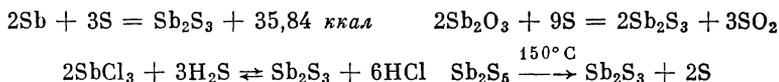
Иодиды некоторых металлов образуют с SbI_3 гидратированные комплексные соли, например $\text{K}[\text{SbI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Sb}_4\text{I}_{15}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Действуя бромидами металлов на трииодиды сурьмы в уксусной кислоте или в кислоте, получают красные соли, в состав которых входит анион $[\text{SbBrI}_3]^-$.

Известны смешанные галогениды общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{SbI}_3\text{Br}]$.

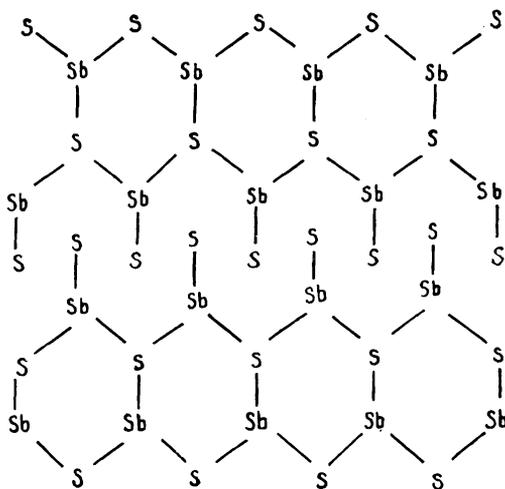
Сульфид трехвалентной сурьмы, Sb_2S_3 , встречается в природе в виде минерала стибнита (или антимонита). Его можно приготовить в кристаллическом, аморфном или коллоидном состоянии.

Кристаллический сульфид сурьмы, Sb_2S_3 , получают синтезом из элементов при нагревании, действием хлористого сульфурала

на металлическую сурьму, действием сероводорода на пары SbCl_3 , взаимодействием окиси трехвалентной сурьмы или антимонитов с серой, взятой в избытке (при нагревании), действием тиосульфата натрия на SbCl_3 при 150° , электролизом тиосульфата натрия с применением электродов из металлической сурьмы и переменного электрического тока, восстановлением взвеси или растворов Sb_2S_5 ; накоплением, разложением Sb_2S_5 при 220° в токе CO_2 :



Соединение Sb_2S_3 , полученное указанными методами, представляет собой диамагнитные, оранжево-желтые орторомбические кристаллы с плотностью $4,65 \text{ г/см}^3$, т. пл. 550° , температурой возгонки

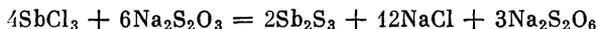


Р и с. 52. Структура Sb_2S_3 .

917° , т. кип. 1180° . Они плохо проводят электрический ток. Кристаллический сульфид сурьмы Sb_2S_3 применяется в фотоэлектрических элементах.

На рис. 52 показана структура сульфида трехвалентной сурьмы, образованная из одной пары цепей.

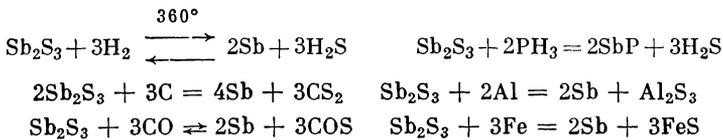
Аморфный сульфид сурьмы, Sb_2S_3 , получается в виде красного осадка, если пропускать сероводород через кислый раствор соли трех- или пентавалентной сурьмы, а также добавлением тиосульфата натрия к растворам соли сурьмы:



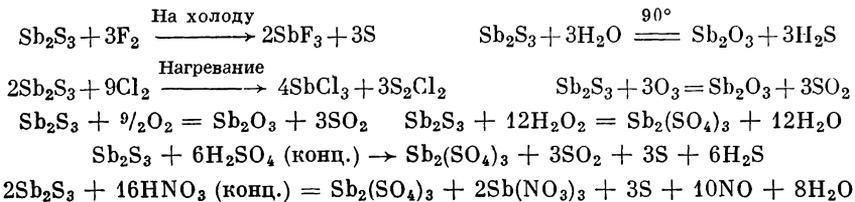
Аморфный Sb_2S_3 — красный, черный или желтый порошок с плотностью $4,28 \text{ г/см}^3$. Различие в цвете зависит от размеров частиц сульфида, который в высокодисперсном состоянии желтого цвета. При нагревании красной аморфной модификации до $75-115^\circ$ образуется более устойчивая черная модификация.

Коллоидный сульфид сурьмы, Sb_2S_3 , получают следующими способами: пропуская сероводород через разбавленный раствор какой-либо соли сурьмы, насыщая газообразным H_2S водную суспензию Sb_2O_3 , пропуская H_2S через 0,5%-ный раствор рвотного камня, пропуская H_2S через разбавленный раствор антимоноата калия в присутствии 2% желатины. Цвет дисперсной фазы зависит от размера частиц и изменяется от красного до светло-желтого в интервале от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-7} см .

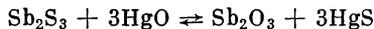
Сульфид трехвалентной сурьмы можно восстановить водородом, углеродом, окисью углерода, PH_3 и щелочными металлами, алюминием, цинком, железом, медью и т. д. (при нагревании):



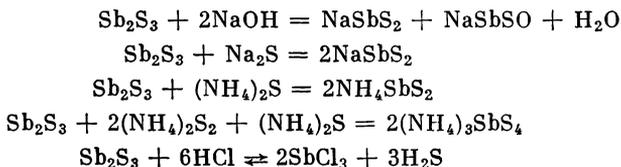
Галогены, влажный воздух, кислород, озон, перекись водорода, концентрированные серная и азотная кислоты, царская водка и т. д. окисляют сульфид сурьмы:



При нагревании сульфида трехвалентной сурьмы с красной окисью ртути до 200° в закрытой трубке образуется трехокись сурьмы и сульфид ртути:



Сульфид трехвалентной сурьмы растворяется в щелочах, сульфидах и полисульфидах щелочных металлов, в концентрированных галогеноводородных кислотах:



Sb_2S_3 применяется в производстве спичек и в промышленности синтетического каучука (для вулканизации).

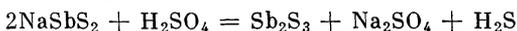
Известны хлор-, бром-, иод- и окисульфиды трехвалентной сурьмы, например $SbSCl$, $Sb_4S_5Cl_2$, $Sb_5S_6Cl_3$, $Sb_8S_{11}Cl_2$, $SbSBr$, $SbSI$, Sb_2S_2O , Sb_4S_5O и т. д.

Тиоантимониты получают действием гидроокисей, сульфидов и полисульфидов щелочных металлов на сульфид трехвалентной сурьмы, сплавлением смеси сульфида трехвалентной сурьмы с сульфидами или хлоридами других металлов, электролизом раствора тиосульфата натрия на электродах из металлической сурьмы (требуются большие плотности тока).

Тиоантимониты можно считать производными следующих тиокислот: H_3SbS_3 , $HSbS_2$, $H_4Sb_2S_5$, $H_6Sb_4S_9$, $H_2Sb_4S_7$, $H_{10}Sb_8S_{17}$, $H_2Sb_8S_{13}$ и т. д.

Известны тиоантимониты меди, серебра, кальция, стронция, бария, цинка, свинца, ртути и щелочных металлов.

Тиоантимониты щелочных металлов представляют собой твердые вещества желтого, красного или коричневого цвета, которые в отсутствие воздуха плавятся без разложения. Они гигроскопичны, растворяются в воде и разлагаются минеральными кислотами с осаждением сульфида:



Нейтральный сульфат сурьмы, $Sb_2(SO_4)_3$, выделяют охлаждением раствора, полученного при действии концентрированной H_2SO_4 на Sb_2S_3 (300°), или растворением Sb_2S_3 в конц. H_2SO_4 .

$Sb_2(SO_4)_3$ — бесцветные кристаллы с плотностью $3,62 \text{ г/см}^3$. Они гигроскопичны, восстанавливаются водородом при нагревании и под давлением, гидролизуются водой, образуя основные сульфаты сурьмы переменного состава, дают двойные сульфаты с сульфатами других металлов и кислые сульфаты с серной кислотой.

Известны многочисленные двойные сульфаты сурьмы общей формулы $Me[Sb(SO_4)_2]$ и сульфат антимонила $(SbO)_2SO_4$.

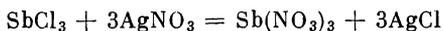
При действии дымящей H_2SO_4 на Sb_2O_3 образуется соединение $Sb_2(SO_4)_3 \cdot SO_3$.

Селенид трехвалентной сурьмы, Sb_2Se_3 , получают непосредственно нагреванием сурьмы с селеном или действием селеноводорода на раствор рвотного камня. Sb_2Se_3 представляет собой черные кристаллы с плотностью $5,93 \text{ г/см}^3$. Если их восстанавливать водородом при высокой температуре, образуются низшие селениды Sb_3Se_4 , Sb_4Se_5 и $SbSe$.

Селенид трехвалентной сурьмы благодаря своим полупроводниковым свойствам применяется для изготовления термисторов.

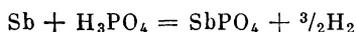
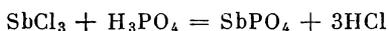
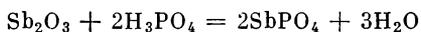
Нитрат трехвалентной сурьмы, $Sb(NO_3)_3$, получается при обработке $AgNO_3$ ацетонового раствора $SbCl_3$. Это бесцветные кристаллы,

которые гидролизуются в водном растворе, образуя неустойчивые основные соли.

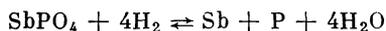


Обработывая металлическую сурьму или окись Sb_2O_3 дымящей HNO_3 на холоду, получают неустойчивое соединение состава $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, которое разлагается водой.

Ортофосфат трехвалентной сурьмы, $5\text{SbPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяют, упаривая раствор, образующийся путем растворения окиси Sb_2O_3 в ортофосфорной кислоте, или действуя ортофосфорной кислотой на порошок металлической сурьмы или на SbCl_3 при 330° :



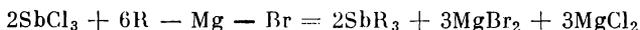
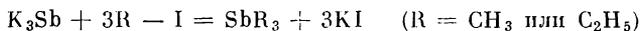
$5\text{SbPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой мелкие призматические бесцветные кристаллы, которые гидролизуются водой до основных солей, а при нагревании восстанавливаются водородом:



Алкильные и арильные производные

Известны многочисленные моно- и дисурьмянистые алкильные и арильные производные.

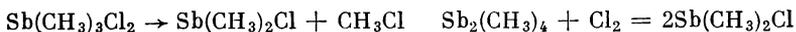
Триалкилсурьмянистые производные получают действием алкилиодида на антимоид калия K_3Sb , действием трихлорида сурьмы на алкильный реактив Гриньяра, а также при перегонке двубромистой триалкилсурьмы с цинком:



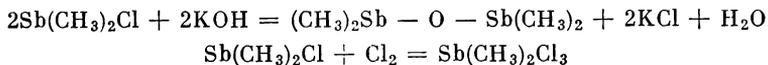
Триметил- и триэтилсурьма представляют собой бесцветные жидкости; $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ кипит при $78,5^\circ$, а $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — при $158,5^\circ$. Обе жидкости растворяются в бензоле, плохо растворимы в воде, самовоспламеняются на воздухе, образуя при этом окислы SbR_3O , дают продукты присоединения с галогенами — типа SbR_3X_2 , с серой — SbR_3S , селеном — SbR_3Se , взаимодействуют с алкилгалогенидами с образованием галогенидов типа $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ и $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$.

Известны окиси и хлориды алкилсурьмы: SbCH_3O , $\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и т. д.

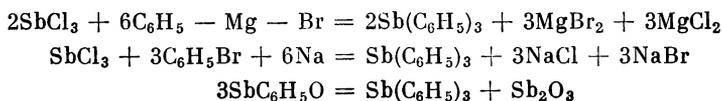
Хлорид диметилсурьмы получают нагреванием дихлорида диметилсурьмы в атмосфере CO_2 или действием хлора на двухсурьмянистый тетраметил:



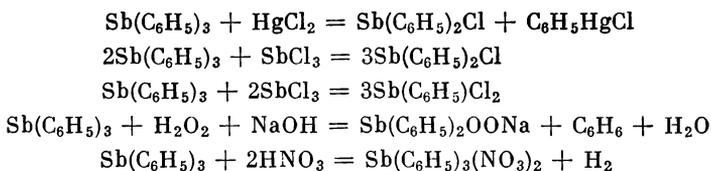
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ реагирует с KOH и Cl_2 :



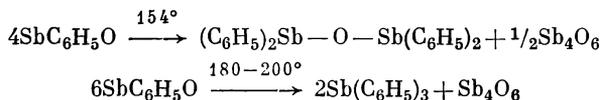
Трифенилсурьму $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ получают следующими методами: действием фенилмагнийбромида на треххлористую сурьму, металлического натрия — на смесь треххлористой сурьмы и бромистого фенила, восстановлением двуххлористой трифенилсурьмы, нагреванием окиси фенилсурьмы:



Трифенилсурьма $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ плавится при $48-50^\circ$, устойчива на воздухе, реагирует с HgCl_2 , SbCl_3 , CuCl_2 , TiCl_3 , FeCl_3 , с перекисью водорода в щелочной среде, с HNO_3 , H_2SO_4 и с KMnO_4 в кислой и щелочной средах:



Окись монофенилсурьмы $\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}$ образуется при восстановлении кислоты $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{OH})_2$. Представляет собой твердое аморфное вещество, трудно растворимое в воде и щелочах, растворимое в кислотах с образованием солей. $\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}$ разлагается при нагревании:

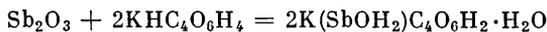


Известны дисурьмянистые тетраалкильные и тетраарильные производные: $\text{Sb}_2(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sb}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$, $\text{Sb}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb} - \text{O} - \text{O} - \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

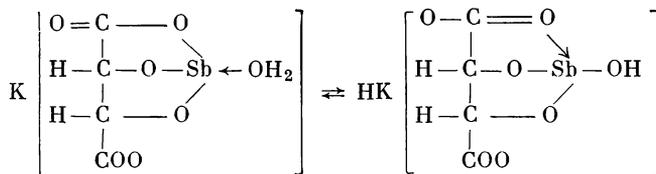
Хелатные соединения

Охлаждая раствор, полученный при нагревании окиси сурьмы Sb_2O_3 с кислым тарtratом калия в течение нескольких часов, выделяют бесцветные кристаллы тарtrата — $\text{K}(\text{SbOH}_2)\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Это соединение имеет сладкий вкус, растворяется в воде, плохо — в спирте:

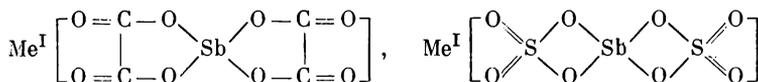


В рвотном камне трехвалентная сурьма четырехкоординирована. Для объяснения кислой реакции водного раствора рвотного камня ему приписываются находящиеся в равновесии структурные формулы:



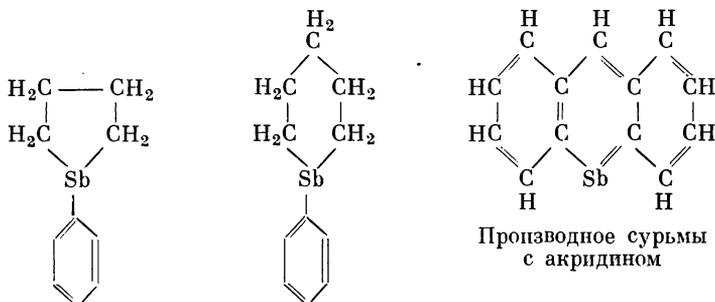
Рвотный камень обладает меньшей способностью к гидролизу, чем другие соли сурьмы. Кислоты и основания легко его разлагают. С древности это вещество применялось как рвотное средство, чем и объясняется название, однако в настоящее время это не рекомендуется, так как его применение небезопасно.

Среди хелатных соединений трехвалентной сурьмы известны также оксалато- и сульфатоантимониты общей формулы



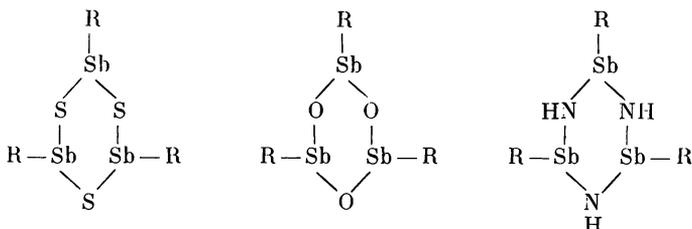
Гетероциклы с сурьмой

Примеры гетероциклов с 5, 6 или большим числом атомов, где одно из звеньев — сурьма:

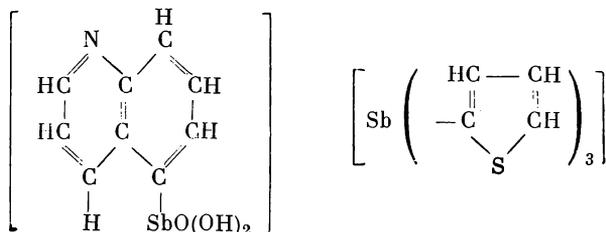


Принимая во внимание циклическую структуру сульфида трехвалентной сурьмы, вполне возможно получить некоторые другие

циклические соединения:



В производных сурьмы с хинолином и тиофеном



сурьма связана с гетероциклом.

В качестве фармацевтических препаратов применяются натриевая соль *n*-ацетиламинофенилсурьмяной кислоты, натриевая соль *m*-хлор-*n*-ацетиламинофенилсурьмяной кислоты, производное *n*-аминофенилсурьмяной кислоты. Эти соединения применяются очень ограниченно, так как они иногда вызывают серьезные осложнения.

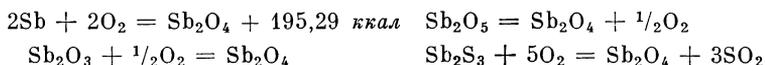
Кроме приведенных здесь, известны и другие соединения трехвалентной сурьмы, например бромоселенид SbSeBr , иодоселенид SbSeI , тиоселенид $\text{Sb}_2\text{Se}_2\text{S}_3$, селенат $\text{Sb}_2(\text{SeO}_4)_3$, теллурид Sb_2Te_3 , нитрид SbN , азид, фосфид, соединения с мышьяком, изоцианат $\text{Sb}(\text{CNO})_3$, ортованадат SbVO_4 и т. д.

Соединения четырехвалентной сурьмы

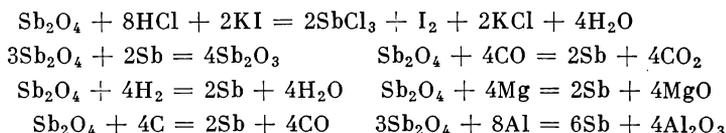
В отличие от соединений трех- и пятивалентной сурьмы соединений четырехвалентной сурьмы немного. Они обнаружены рентгеноструктурными исследованиями. Некоторые соединения четырехвалентной сурьмы до настоящего времени считаются смешанными соединениями трех- и пятивалентной сурьмы.

Четырехокись сурьмы, Sb_2O_4 , встречается в природе в виде минералов сервантита, стибиконита. Она входит в состав сурьмяной охры.

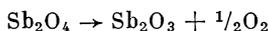
Соединение Sb_2O_4 можно получить непосредственным сжиганием сурьмы в кислороде, продолжительным прокаливанием окислов Sb_2O_3 и Sb_2O_5 или сульфида сурьмы до 900° :



Sb_2O_4 считается смешанным соединением трех- и пятивалентной сурьмы $Sb^{III}Sb^VO_4$. Представляет собой желтовато-белый (при нагревании желтый) порошок с плотностью $4,07 \text{ г/см}^3$. Он трудно растворяется в воде, растворяется в HCl , HI и KOH , восстанавливается теми же восстановителями и в тех же условиях, что и Sb_2O_3 :



При нагревании Sb_2O_4 выше 920° образуется Sb_2O_3 :



Известен моногидрат четырехокси сурьмы $Sb_2O_4 \cdot H_2O$. Если Sb_2O_4 сплавлять с KOH , образуется соединение $K_2Sb_2O_5$, которое при нагревании легко растворяется в воде.

Четыреххлористая сурьма, $SbCl_4$. В жидких смесях трех- и пятихлористой сурьмы устанавливается равновесие с образованием фиолетово-черной жидкости. Раньше это объясняли появлением четырехвалентного иона сурьмы или одновременным присутствием в растворе ионов Sb^{3+} и Sb^{5+} :

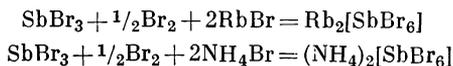


Раньше соединение $SbCl_4$ считали производным от ионов $[Sb^{III}Cl_4]^-$ и $[Sb^VCl_4]^+$.

Если к эквивалентной смеси $SbCl_3$ и $SbCl_5$ добавить хлориды щелочных металлов, можно получить различные хлороантимониты: бесцветные $Me^I[SbCl_5]$, фиолетово-черные $Me^II_2[SbCl_6]$ и желто-зеленоватые $Me^III_3[SbCl_7]$. Рентгеноструктурные исследования этих соединений показали, что в них присутствует четырехвалентная сурьма.

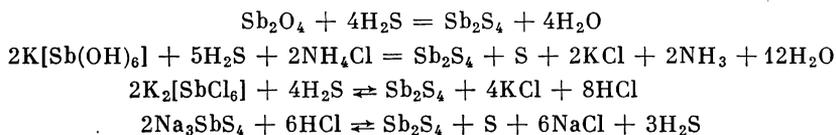
Соединения $Rb_2[SbCl_6]$ и $Cs_2[SbCl_6]$ получаются в виде черно-фиолетовых кристаллов, устойчивых на воздухе и разлагающихся водой.

Гексабромантимонат (IV), $Rb_2[SbBr_6]$, представляет собой черные диамагнитные кристаллы, а $(NH_4)_2[SbBr_6]$ кристаллизуется в виде черных устойчивых на воздухе октаэдров. Эти соединения получают при одновременном действии брома и бромида рубидия или аммония на концентрированные растворы трехбромистой сурьмы:



Сульфид четырехвалентной сурьмы, Sb_2S_4 , получают действием сероводорода на водную суспензию Sb_2O_4 , на гексагидроксоантимонат калия в присутствии хлорида аммония или на комплекс хлорида

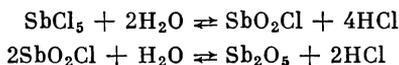
калия, содержащего четырехвалентную сурьму, а также разложением тиоантимоната натрия разбавленной соляной кислотой или действием сероуглерода на пентасульфид сурьмы:



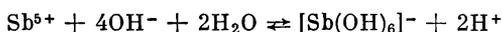
Соединение Sb_2S_4 , которое называют золотистым сульфидом сурьмы, считается сульфидом четырехвалентной сурьмы, а не смесью трехвалентных и пятивалентных соединений.

Соединения пятивалентной сурьмы

Во многих своих устойчивых соединениях сурьма пятивалентна, электроположительна. Встречается в виде катионов Sb^{5+} , SbO_2^+ или анионов $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ и $[\text{SbX}_6]^-$. Металлический характер сурьмы в пятивалентном состоянии выражен меньше, чем в трехвалентном состоянии; соединения пятивалентной сурьмы обладают кислотными свойствами. Они очень легко гидролизуются и в зависимости от условий могут образовывать различные продукты (оксисоли или Sb_2O_5), например:

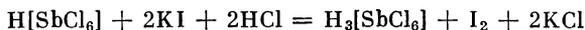


В водном растворе между катионом Sb^{5+} и анионом $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ устанавливается равновесие:

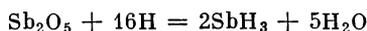


Щелочи образуют с соединениями пятивалентной сурьмы белые основные соли, которые растворяются в соляной кислоте.

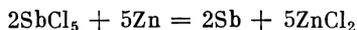
Соединения пятивалентной сурьмы действуют как окислители и в кислой среде имеют тенденцию к переходу в трехвалентное состояние:



Активный водород восстанавливает соединения пятивалентной сурьмы до стибина:



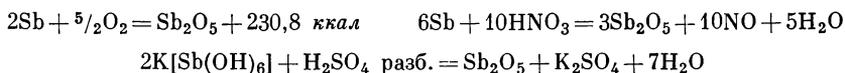
Цинк и железо восстанавливают соли пятивалентной сурьмы до металлической сурьмы:



При обработке соединений пятивалентной сурьмы в сильно кислой среде (соляная кислота) родамином В образуется голубовато-фиолетовое соединение, которое можно экстрагировать бензолом.

Неорганические соединения

Пятиокись сурьмы (или сурьмяный ангидрид), Sb_2O_5 или Sb_4O_{10} , получают взаимодействием сурьмы с кислородом при нагревании, многократным воздействием дымящей HNO_3 на порошок металлической сурьмы при 275° , действием сильных кислот на растворы антимоноватов, действием различных окислителей (H_2O_2 , Na_2O_2 и т. д.) на элементарную сурьму или на различные соединения трехвалентной сурьмы (например, Sb_2O_3), а также окислением окисла Sb_2O_4 :



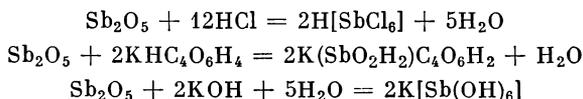
Сурьмяный ангидрид Sb_2O_5 — желтый порошок с плотностью $3,78 \text{ г/см}^3$. При нагревании он постепенно темнеет, начиная с $350—400^\circ$ переходит в низшие окислы сурьмы.

При высокой температуре водород и углерод восстанавливают пятиокись сурьмы до металлической сурьмы.

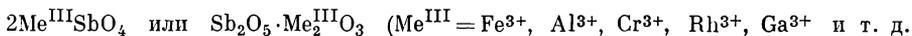
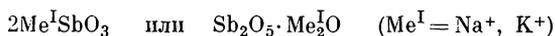
При нагревании пятиокись сурьмы реагирует с хлором и серой:



Пятиокись сурьмы трудно растворяется в воде и растворяется в конц. HCl , винной кислоте (тартратах), KOH , K_2CO_3 , сульфиде и полисульфиде аммония:



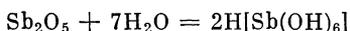
Сплавляя пятиокись сурьмы с карбонатом щелочного металла Me_2CO_3 или с окисью одно-, двух- или трехвалентного металла (Me_2O , $Me^{II}O$, $Me^{II}O_2$, $Me^{III}O_3$) в течение нескольких часов, получают смешанные окислы с различным соотношением Sb_2O_5 и металлического окисла. Известны многочисленные смешанные окислы пятивалентной сурьмы с соотношением окислов 1 : 1:



Соединениям общей формулы $Me^{II}Sb_2O_6$ (называемым, по старой номенклатуре, метаантимонатами) приписывается октаэдрическая структура, когда радиус Me^{2+} близок к радиусу Sb^{5+} , и гексагональная, — когда ионные радиусы Me^{2+} и Sb^{5+} сильно различаются.

Можно получить смешанные окислы, которые содержат окись пятивалентной сурьмы с соотношениями, отличающимися от упомянутых.

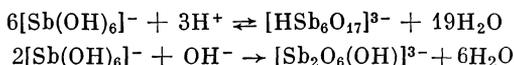
У Sb_2O_5 сильно выражен кислотный характер: в присутствии влаги образуется гексагидроксосурьмяная кислота $H[Sb(OH)_6]$:



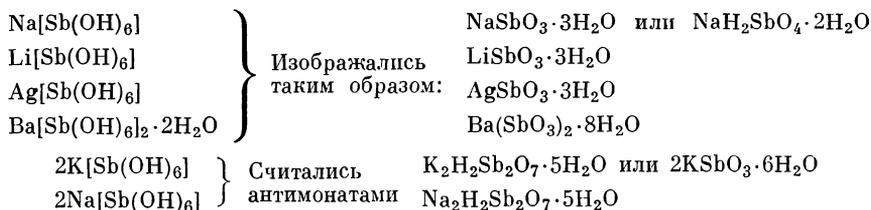
При гидролизе кислых растворов $SbCl_5$ в интервале температур от 0 до 100° или при нагревании растворов соединения $K_3[SbCl_6]$ с азотной кислотой образуются гидраты пятиокси сурьмы $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$ и 6) в виде белых осадков.

Антимонаты. Рентгеноструктурные исследования показали, что не существует кислородных соединений сурьмы, в которых содержались бы ионы типа SbO_3^- , SbO_4^{3-} и $Sb_2O_7^{4-}$, аналогичные известным для фосфора и мышьяка, и что пятивалентная сурьма (V) в антимонатах гексакоординирована; ее координированные группы располагаются в пространстве в виде октаэдра.

Была получена слабая одноосновная гексагидроксосурьмяная кислота состава $H[Sb(OH)_6]$, гексагидроксоантимонаты $Me^I[Sb(OH)_6]$ ($Me^I = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, \frac{1}{2}Mg^{2+}$ и т. д.), калийная соль $K_3[Sb_5O_{14}]$, а также некоторые соединения, образующиеся при конденсации аниона $[Sb(OH)_6]^-$ в кислой или щелочной среде:



В прошлом соли гексагидроксосурьмяной кислоты ошибочно принимались за метаантимонаты или пироксоантимонаты:



Соединение $Na[Sb(OH)_6]$ трудно растворяется в воде и получается обработкой гексагидроксоантимоната калия растворами, содержащими ионы Na^+ .

$K[Sb(OH)_6]$ легко растворяется в холодной воде (еще лучше — в горячей) и образуется в результате окисления антимоната калия раствором $KMnO_4$ или при экстракции холодной водой охлажденного

сплава, полученного нагреванием до красного каления металлической сурьмы с KNO_3 .

Известны соединения, образующиеся путем замещения катиона K^+ на комплексные катионы типа аммонатов кобальта, хрома и меди, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Sb}(\text{OH})_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Пятифтористая сурьма, SbF_5 , образуется по реакции между фтором и сурьмой и при действии плавиковой кислоты на пятиокись сурьмы или пятихлористую сурьму (30°):



В обычных условиях SbF_5 представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с плотностью $2,99 \text{ г/см}^3$. Она затвердевает в виде бипирамидальных кристаллов при температуре около 7° и кипит при $149,5^\circ$. Пятифтористая сурьма очень гигроскопична (на влажном воздухе образует дигидрат $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяется в воде со взрывом), дает многочисленные продукты присоединения с иодом серой, селеном, теллуrom, двуокисью серы и азота, пятиокисью фосфора, аммиаком. Реагирует с фторидами некоторых элементов, давая комплексные соли — производные гексафторосурьмяной кислоты $\text{H}[\text{SbF}_6]$.

Рентгеноструктурное исследование $\text{K}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_4[\text{SbF}_6]$, $\text{Rb}[\text{SbF}_6]$, $\text{Cs}[\text{SbF}_6]$ и $\text{TI}^I[\text{SbF}_6]$ подтвердило существование октаэдрического аниона, у которого центральный ион представляет собой пятивалентную гексакоординированную сурьму.

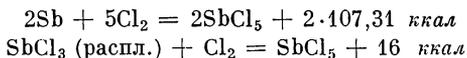
При действии иода на пентафториды сурьмы образуются черные продукты состава SbF_5I (т. пл. 80°) и $\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{I}$ (т. пл. $110\text{—}115^\circ$, устойчив до 240°).

$\text{K}[\text{SbF}_6]$ гидролизуетс водой до $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_3\text{F}_3]$, а в растворах едкого кали превращается в $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Известны соли $\text{K}_2[\text{SbF}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{SbF}_7] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Пятифтористая сурьма SbF_5 применяется как фторирующий агент в органической химии.

Пятихлористую сурьму, SbCl_5 , получают, пропуская сухой хлор над металлической сурьмой или насыщая треххлористую сурьму газообразным хлором:

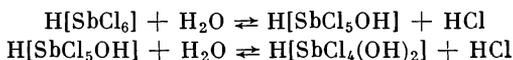


Избыток хлора из SbCl_5 удаляется током CO_2 .

При обычной температуре SbCl_5 — лимонно-желтая маслянистая жидкость (бесцветная, если содержит примеси SbCl_3 или оранжевая — с избытком хлора). Плотность $2,34 \text{ г/см}^3$. Она дымит на воздухе вследствие гидролиза паров, затвердевает около $2,8^\circ$, кипит при температуре 140° и давлении 68 мм рт. ст. (очищается перегонкой в вакууме, так как кипячение под обычным давлением разлагает SbCl_5 на SbCl_3 и газообразный хлор).

Добавление SbCl_5 в конц. HCl или насыщение газообразным хлором солянокислого раствора Sb_2O_3 приводит к образованию гексахлорсурьмяной кислоты $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, от которой происходят гексахлорантимонаты, например $\text{K}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

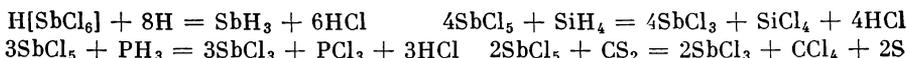
При гидролизе солянокислого раствора пятихлористой сурьмы $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ получаются различные соединения:



Гидролиз можно приостановить, добавив в раствор тартраты щелочных металлов: в этом случае образуются негидролизующиеся комплексы.

Известен растворимый в хлороформе моногидрат $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тетрагидрат $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, слабо растворимый в хлороформе.

Активный водород, PH_3 , SiH_4 и сероуглерод восстанавливают пятихлористую сурьму при нагревании:



При хранении пятихлористой сурьмы во влажном воздухе образуется оксихлорид сурьмы SbOCl_3 желтого цвета, который трудно растворим в холодной воде, а горячей водой гидролизуется.

Известны многочисленные аддукты пятихлористой сурьмы: $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{ICl}$, $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{ICl}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NO}$, $3\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{NO}_2$, $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{Cl}_2$.

Пятихлористая сурьма дает с хлоридами некоторых металлов хлорантимонаты — производные кислот $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{HCl}$ или $\text{H}_2[\text{SbCl}_6]\text{Cl}$, $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot 2\text{HCl}$ или $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]\text{Cl}_2$, как, например, $\text{Me}^I[\text{SbCl}_6]$ ($\text{Me}^I = \text{Rb}^+$, Cs^+), $\text{Mg}[\text{SbCl}_6]\text{Cl}$, $\text{Fe}^{III}[\text{SbCl}_6]\text{Cl}_2$ и $\text{Cr}^{III}[\text{SbCl}_6]\text{Cl}_2$.

Иодистый хлорид ICl , хлористый нитрозил NOCl и ацетилхлорид CH_3COCl образуют с пятихлористой сурьмой гексахлорантимонаты: $\text{I}[\text{SbCl}_6]$, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ желтого цвета и $(\text{CH}_3\text{CO})[\text{SbCl}_6]$ — бесцветный.

Гексабромосурьмяная кислота, $\text{H}[\text{SbBr}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде черных пластинок при испарении (в вакууме над концентрированной серной кислотой) бромистоводородного раствора трехбромистой сурьмы и брома.

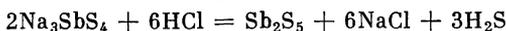
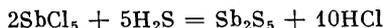
Пятибромистая сурьма не известна.

Известны гексабромантимонаты общей формулы $\text{Me}^I[\text{SbBr}_6]$.

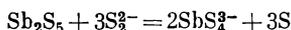
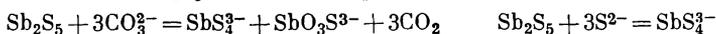
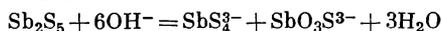
Пятииодистая сурьма, SbI_5 , образуется сплавлением металлической сурьмы с избытком элементарного иода в стеклянной трубке. Это коричневое твердое вещество с т. пл. 79° . Оно разлагается водой при нагревании до 130° .

Пятисернистая сурьма, Sb_2S_5 , встречается в природе. Ее можно получить действием сероводорода на соединения пятивалентной сурьмы в слабо кислом растворе на холоду или путем разложения тиоан-

тимонатов кислотами:



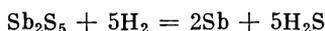
Соединение Sb_2S_5 — желто-коричневый (коричневый, красно-оранжевый или черный) порошок; трудно растворимый в воде и растворимый в концентрированной соляной кислоте, в гидроокисях, карбонатах, сульфидах, полисульфидах щелочных металлов и аммония:



Пятисернистая сурьма, Sb_2S_5 , облученная ультрафиолетовым светом, флюоресцирует, а при нагревании диссоциирует:



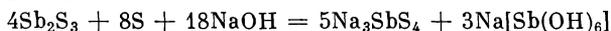
При высокой температуре водород восстанавливает Sb_2S_5 до металлической сурьмы:



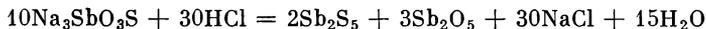
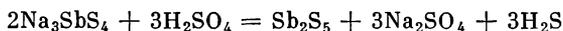
Сплавляя смесь Sb_2S_3 , Na_2S и S , получают безводный тиоантимонат натрия Na_3SbS_4 :



Из охлажденного раствора, который образуется при действии горячего раствора щелочи на смесь Sb_2S_3 и серы, выделяются бледно-желтые тетраэдрические кристаллы состава $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:



Тиоантимонаты и окситиоантимонаты неустойчивы в кислой среде, так как при обработке их растворов кислотами снова осаждаются пятиокись сурьмы:



Известны также тиоантимонаты K_3SbS_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ и $\text{Ba}_3(\text{SbS}_4)_2$, хлорсульфид SbSCl_3 и оксисульфид пятивалентной сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{S}$.

Пятисернистая сурьма применяется для вулканизации каучука и в ветеринарных препаратах.

Селенид пятивалентной сурьмы, Sb_2Se_5 , серого цвета, устойчив на воздухе и получается синтезом из элементов при нагревании.

Алкильные и арильные производные

Кроме производного пентаметилсурьмы $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ (бесцветная жидкость с т. кип. 127°) и пентафенилсурьмы $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$, известны окислы, кислоты, хлориды, бромиды, сульфиды и селениды алкил-

сурьмы и арилсурьмы: $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ и $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{OH}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{OHBr}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{I}_2$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{I}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{S}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Se}$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4$, $\text{H}[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_5]$ и т. д.

Оксид триметилсурьмы, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$, образуется самопроизвольно при окислении триметилсурьмы на воздухе. Представляет собой твердое вещество, которое реагирует с HBr , давая $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})\text{Br}$.

Сульфид триметилсурьмы, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{S}$, — твердое растворимое в воде вещество. Применяется для осаждения сульфидов тяжелых металлов. Его получают, добавляя серу к триметилсурьме.

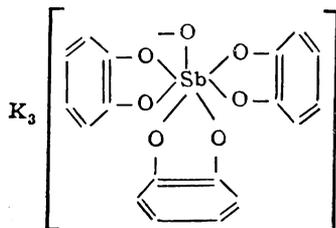
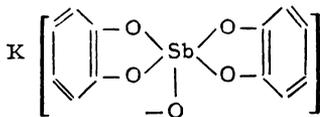
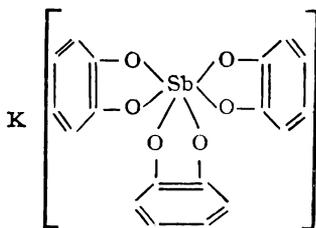
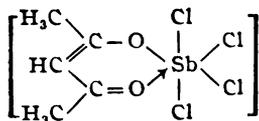
Фенилсурьмая кислота, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{OH})_2$, получается окислением окиси монофенилсурьмы $\text{SbC}_6\text{H}_5\text{O}$ щелочным раствором H_2O_2 или нагреванием фенилдиазонийхлорида $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ с тетрагидроксоантимонатом натрия. $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{OH})_2$ представляет собой твердое аморфное вещество, обладающее амфотерными свойствами (с преобладанием кислотных). Растворяется в щелочах и кислотах, образуя соли.

Дифенилсурьмая кислота, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{OH}$, получается в результате гидролиза треххлористой дифенилсурьмы или действием щелочного раствора H_2O_2 на трифенилсурьму. Применяют также реакцию фенилдиазония $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ с окисью монофенилсурьмы.

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{OH}$ обладает амфотерными свойствами (с преобладанием кислотных), растворяется в щелочах и разб. HCl .

Хелатные соединения

Известны следующие хелатные соединения пятивалентной сурьмы: четыреххлористая ацетонилсурьма и соли калия, в которых сурьма связана с группами пирокатехина:



ВИСМУТ Bi

$Z = 83$; ат. вес = 208,98

Валентность (I), (II), III, (IV), (V), заряд (1+), (2+), 3+, (4+), (5+)

Массовое число природного изотопа 209

Электронная структура атома висмута $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot O \cdot 6s^2 6p^3$.

Электронная структура атома и ионов Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} и Bi^{5+} для $6s$ - и $6p$ -орбиталей:

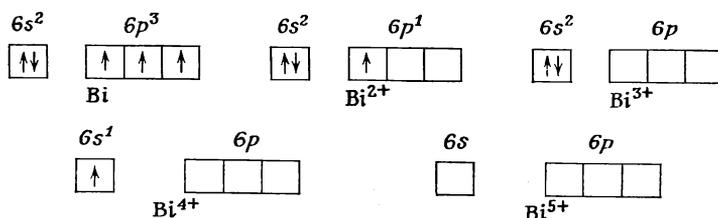


Таблица 62

Символ	Массовое число	Период полураспада	Излучение
RaE	210	5 дней	β , α
AcC	211	2,16 мин	β , α
ThC	212	60,5 мин	β , α
Bi	213	47 мин	β , α
RaC	214	19,7 мин	β , α

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В древности было известно несколько соединений висмута. Тем не менее в течение длительного времени этот элемент путали со свинцом и оловом.

В 1558 г. Агрикола ввел название «висмут» (от арабского «висс майат» — легкоплавкий или от немецкого «вайссэ массэ» — белый металл). В трудах Агриколы упоминается о нахождении природного висмута в Саксонии и Богемии.

В 1600 г. Либавиус писал, что висмут с примесями ничем не отличается от сурьмы, а в конце XVII в. Лемери предположил, что висмут — это не чистый металл, а соединение.

В 1713 г. Поли высказал мнение, что висмут представляет собой разновидность олова.

В 1737 г. Хелло впервые выделил из кобальт-висмутитового минерала шарик металлического висмута. В работах Потта, относящихся

к 1739 г., рассматривается взаимодействие некоторых реактивов с металлическим висмутом.

Между 1775 и 1810 гг. появилось множество сообщений о исследовании металлического висмута и его соединений.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Висмут — элемент мало распространенный в природе. Его содержание в земной коре составляет $1,0 \cdot 10^{-5}$ вес. %.

В природе висмут встречается довольно редко как в элементарном состоянии, так и в виде соединений (сульфида, полиметаллических сульфидов, теоарсенидов, селенидов, полиметаллических селенидов, теллурида, арсенатов, ванадатов, силикатов, молибдатов, окиси, основного карбоната и т. д.). Минералам висмута обычно сопутствуют минералы других элементов: золота, кобальта, олова, урана, меди, вольфрама, молибдена и т. д.

В чистом состоянии висмут встречается очень редко — в виде гранул (или кристаллов) в кристаллических породах и глиноземных слоях, где он сопутствует минералам серебра, кобальта, никеля, свинца, цинка, олова, вольфрама, урана, золота и т. д. Природный висмут — серебристо-белый с красноватым отливом (на срезе) металл с плотностью $9,7-9,8$ г/см³, твердостью 2,5 по шкале Мооса. Он плохо куется, плавится при 271° , диамагнитен, содержит следы железа, серы, мышьяка и сурьмы.

Залежи металлического висмута есть в Перу, Чили, Швейцарии, Франции, Норвегии, Швеции, СССР, Канаде, США, Мексике, Австралии, Южной Африке, Венгрии, Румынии и других странах.

Висмутин, Bi_2S_3 , встречается в СССР, Китае, Боливии, Перу, Аргентине, Канаде, Австралии, Румынии. Он имеет вид белых длинных игольчатых призматических кристаллов (иногда расположенных радиально) с плотностью $6,4-6,6$ г/см³ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса. Висмутин находят в залежах оловянных, вольфрамовых и мышьяковых руд зачастую вместе с металлическим висмутом, халькопиритом, арсенопиритом, иногда — с золотом, бериллом, пиритом, свинцовым блеском и другими сульфидами. Висмутин — основное сырье для получения висмута.

Тетрадимит, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, — самый распространенный минерал висмута. Он встречается вместе с пиротином, халькопиритом, пиритом, висмутином, иногда — с золотом. Есть залежи в СССР, Мексике, Боливии, США, Колумбии, Франции, Румынии и других странах. Обычно это листообразные агрегаты или чешуйки, тригональные серые кристаллы с плотностью $7,24-7,54$ г/см³ и твердостью 1,5—2 по шкале Мооса. При окислении этого минерала образуется висмутовая охра.

Айкинит, CuPbBiS_3 , сопутствует свинцовому блеску, пириту, халькопириту, тетраэдриту, металлическому золоту. Редко встре-

чается в СССР, США, Мексике и Перу. Светло-серые ромбические кристаллы с плотностью 6,1—6,7 г/см³ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса.

Бисмит (силленит или висмутовая охра), Bi_2O_3 , встречается во Франции, СССР, Боливии, Колумбии, США; зачастую содержит также медь, железо и мышьяк.

Другие минералы висмута: кивиаит $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{S}_{11}$, догнаскит $\text{Bi}_{10}\text{Pb}_4\text{S}_{19}$, галеновисмутит BiPbS_4 , висмутоплагионит $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{S}_{17}$, лилианит $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{S}_6$, козалит $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{S}_5$, виттихенит BiCu_3S_3 , эмплектит BiCuS_2 , матильдит BiAgS_2 , ширмерит $\text{Bi}_4\text{PbAg}_4\text{S}_9$, силанит Bi_3Se_2 , селеновисмутит $\text{Bi}_2\text{PbSSe}_4$, теллуrowисмутит Bi_2Te_3 , тапаллит $\text{BiAg}_3(\text{S}, \text{Te})_3$, висмутит $\text{Bi}_2\text{Co}_3(\text{OH})_4$, пухерит BiVO_4 , элитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и т. д.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА

Металлический висмут получают, перерабатывая природные соединения висмута. Для этого различными восстановителями восстанавливают окислы (Bi_2O_3), хлориды (BiCl_3 , BiOCl) или сульфиды (Bi_2S_3). Используется и электролитический метод.

Сырьем для получения металлического висмута служат природный висмут, концентраты сернистых руд висмута, отходы производства свинца и меди. Минералы, содержащие кислородные соединения висмута, применяются для получения металлического висмута в незначительных количествах, так как они очень мало распространены в земной коре.

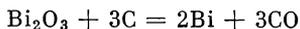
Руды висмута концентрируют промывкой водой, а затем методом флотации. Для извлечения металла из концентратов применяют пирометаллургические и гидрометаллургические методы. Из растворов висмута, полученных путем гидрометаллургической обработки концентратов его минералов, висмут можно отделить с помощью сильно кислых Н-катионитов.

Переработка природного висмута

Сплавляя природный висмут (Na_2CO_3 , 10—30% глинозема, гематит или пиролюзит) с небольшим количеством угля или железа в железной реторте, получают висмут-сырец.

Восстановление окиси Bi_2O_3 , хлоридов BiCl_3 , BiOCl и сульфида Bi_2S_3 различными восстановителями

При сплавлении окиси Bi_2O_3 со смесью угля и плавов (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$) в тигле или в пламенных печах образуется висмут-сырец:

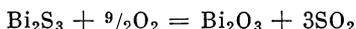


Восстанавливая водородом Bi_2O_3 при температуре 380—400° или в парах калия (образующихся под действием карбида кальция

на хлорид калия при нагревании), также получают металлический висмут:

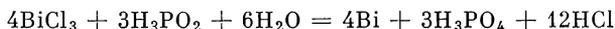
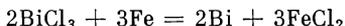
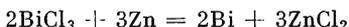
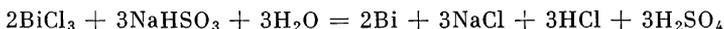
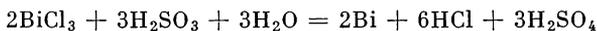
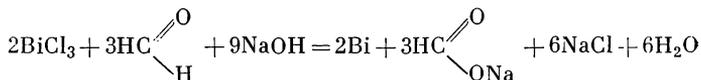
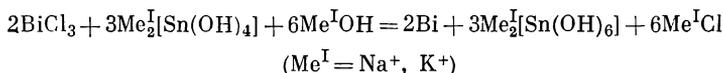


Окись трехвалентного висмута для промышленного производства металлического висмута получают путем прокаливания сернистых висмутовых руд (в частности, висмутина):

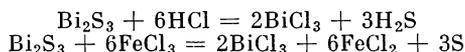


Прокаливая сернистые руды висмута, одновременно с SO_2 удаляют летучие окислы As_2O_3 и Sb_2O_3 .

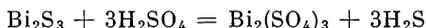
При обработке треххлористого висмута в слабо щелочной среде гидростантатами щелочных металлов, формальдегидом и т. д., в слабо кислой среде — H_2SO_3 , NaHSO_3 , Zn , Fe , Cd , Mn и т. д., а в солянокислой — фосфорноватистой кислотой выделяется металлический висмут:



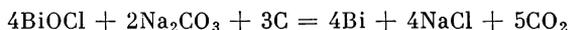
Треххлористый висмут, который применяется в производстве металлического висмута по приведенным здесь реакциям, получают путем прокаливания хлорированных концентратов висмутина, а также растворением концентратов висмутина в конц. HCl или в растворе FeCl_3 при кипячении:



Вместо треххлористого висмута можно использовать нитрат или сульфат трехвалентного висмута:

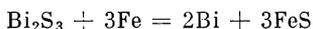


Сплавляя хлористый висмутил BiOCl с карбонатом натрия Na_2CO_3 и углем, также получают металлический висмут:



Хлористый висмутит BiOCl выделяют гидролизом треххлористого висмута, который получают, растворяя концентраты стибнита в конц. HCl или прокаливая хлорированные концентраты висмутитина.

При металлотермическом восстановлении сульфида Bi_2S_3 (или концентратов висмутитина) железом получается металлический висмут-сырец и моносульфид железа:



Электролитическое получение металлического висмута

В процессе электролиза раствора, содержащего 70 г/л Bi , 50 г/л HCl и 100 г/л NaCl , на катоде осаждается металлический висмут в виде компактной или губчатой массы. Электролиз раствора, содержащего 100 г/л серной кислоты, приводит к осаждению дисперсного висмута. Процесс ведут при обычной температуре и плотности электрического тока 2 а/дм² на серебряных, свинцовых или графитовых катодах.

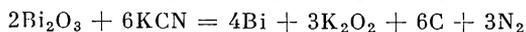
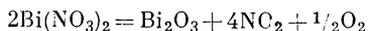
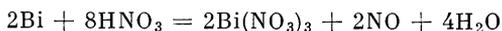
ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ВИСМУТА

Коллоидный висмут образуется при обработке нитрата Bi или хлористого висмутита восстановителем (SnCl_2 , TiCl_2 , HCHO , H_3PO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. д.) в присутствии защитного коллоида (раствора агара-агара или гуммиарабика). Коллоидный висмут можно получить также действием электрической дуги между висмутовыми электродами в органических растворителях (изобутиловом спирте, этиловом эфире и т. д.), электролитически и путем ультразвуковой обработки растворов солей висмута.

ОЧИСТКА

Висмут-сырец может содержать в качестве примесей Pb , Ag , Cu , As , Sb , S и Te и в меньшем количестве — Fe , Co , Ni , Sn , Au , Tl и т. д. Очищают висмут-сырец окислительной плавкой (с помощью KNO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$), фракционной кристаллизацией, перегонкой в вакууме, электролитическим (из раствора BiCl_3) и химическим способами.

При обработке висмута-сырца HNO_3 металл переходит в нитрат. Нитрат прокалывают до Bi_2O_3 , который восстанавливают до элементарного висмута, сплавляя с KCN или обрабатывая водородом. Ниже приводятся реакции, лежащие в основе химической очистки висмута-сырца:



В зависимости от рода примесей выбирается наиболее удобный метод очистки. Когда висмут загрязнен медью, его очищают сплавлением с 5 вес. ч. Na_2CO_3 , 2 вес. ч. NaCl , 2 вес. ч. S и 1 вес. ч. S. Сера и мышьяк могут быть удалены сплавлением висмута-сырца с KNO_3 .

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Висмут представляет собой белый серебристый блестящий металл (с красноватым отливом). Он кристаллизуется в ромбоэдрической гексагональной системе, имеет плотность $9,84 \text{ г/см}^3$, твердость 2,1—2,5 по шкале Мооса (мягкий, ковкий металл, легко обрабатывается давлением в интервале температур 150—250°), плавится при 271,5°, кипит при 1560°. Пары висмута окрашены в зеленый или голубой цвет.

Благодаря тому что висмут образует большие кристаллы правильной формы, он был первым металлом, который выделили в виде монокристаллов.

Теплопроводность и электропроводность металлического висмута очень невелики.

Висмут обладает важными фотоэлектрическими свойствами. Для него характерно аномальное плавление — с уменьшением объема почти на 3%. Под давлением и в магнитном поле он изменяет свою электропроводность. Магнитная восприимчивость висмута отрицательна (диамагнитный металл), она уменьшается с повышением температуры.

Известны многочисленные сплавы висмута со следующими металлами: Li, Na, K, Ca, Mg, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ce, Sn, Pb, Mo, W, Mn, Ni, Rh, Pd, Pt и т. д.

Из интерметаллических соединений висмута наиболее известны Na_3Bi , NaBi , K_3Bi , K_2Bi_2 , KBi_2 , Mg_3Bi_2 , Ce_3Bi , Ce_4Bi_3 , CeBi , CeBi_2 , NiBi , NiBi_3 , Bi_2Pt и т. д.

На рис. 53 приведена диаграмма термического равновесия сплавов Bi — Cd, на которой показано затвердевание эвтектики (63 вес. % висмута, остальное — кадмий) при температуре 138°. В области эвтектики площадь рисунка разделена горизонтальной и вертикальной линиями. Диаграмма имеет пять областей, соответствующих условиям устойчивости сплавов Bi — Cd.

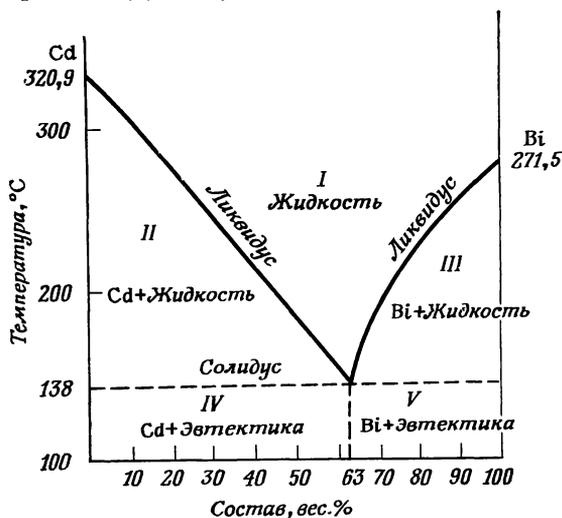
Металлические свойства висмута выражены слабо, висмут мало активен, расположен в электрохимическом ряду напряжений сразу после водорода, имеет нормальный потенциал $+0,2 \text{ в}$ для системы Me/Me^{3+} .

При обычной температуре металлический висмут в компактном состоянии устойчив в кислороде и на воздухе. Пироформный висмут (его получают, восстанавливая гидратированную трехокись висмута металлическим алюминием в атмосфере водорода при 170—210°) самовоспламеняется на воздухе, превращаясь в желтую окись Bi_2O_3 .

Висмут, нагретый на воздухе, теряет блеск, покрывается тонкой пленкой Bi_2O_3 , становится матовым. При сильном нагревании он горит голубовато-белым пламенем, превращаясь в Bi_2O_3 :



В контакте с водой висмут покрывается пленкой Bi_2O_3 . Под действием воды и газообразного CO_2 металлический висмут переходит в основной карбонат. Действуя на висмут озоном, получают Bi_2O_3 .

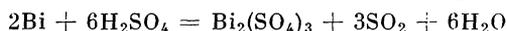
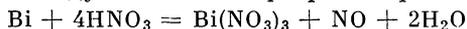


Р и с. 53. Диаграмма состояния системы Cd — Bi.

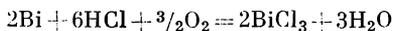
Галогены при нагревании реагируют с металлическим висмутом, образуя соответствующие тригалогениды. Сплавляя металлический висмут с серой, селеном или теллуром, получают соответствующие соединения трехвалентного висмута. Сурьма и мышьяк смешиваются с висмутом в любых отношениях.

Азот, фосфор, углерод, кремний и бор непосредственно с висмутом не взаимодействуют.

Металлический висмут трудно растворяется в HCl , HBr , разб. H_2SO_4 в отсутствие воздуха и растворяется в разб. HNO_3 , конц. H_2SO_4 при нагревании, в царской водке, в растворах гипохлоритов, в HClO_3 , HClO_4 на холоду и в KHSO_4 при нагревании:



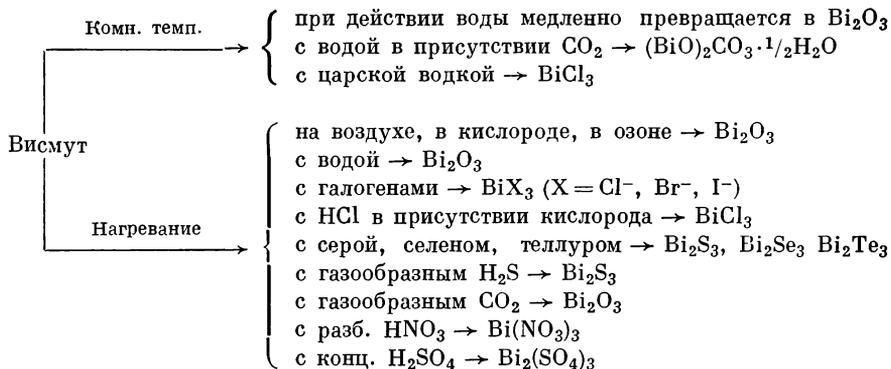
В присутствии воздуха соляная кислота реагирует с висмутом по реакции



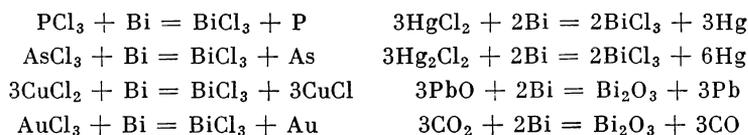
При нагревании пары воды и газообразный H_2S реагирует с металлическим висмутом:



Более наглядное представление о химической активности висмута дает приведенная ниже схема.



Металлический висмут ведет себя как восстановитель по отношению к некоторым хлоридам ($PCl_3, AsCl_3, CuCl_2, AuCl_2, HgCl_2, Hg_2Cl_2$ и т. д.) и окислам (PbO, CO_2 и т. д.):



Соединения висмута чрезвычайно токсичны при введении в человеческий организм внутривенно; если же они попадают в пищевод, то это не представляет опасности, поскольку они не растворимы, более того, нитрат висмута и основной карбонат висмута используют для лечения гастрита. Соединения висмута гораздо менее токсичны, чем соединения ртути.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря тому что у металлического висмута большой интервал между температурами плавления и кипения, он применяется как теплоноситель и растворитель урана в ядерной технике.

В магнитном поле электрическое сопротивление металлического висмута меняется, поэтому его используют в приборах для измерения магнитных полей. Однако главным образом металлический висмут применяется для получения сплавов и различных химических соединений.

Легкоплавкие сплавы висмута применяют для пайки металлических деталей и в приборах, сигнализирующих о возникновении пожара. Легкоплавких сплавов на основе висмута известно очень много; вот несколько примеров:

50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd (плавится при 60,5°);

50%, Bi, 27% Pb, 13% Sn, 10% Cd (плавится при 70°);

50% Bi, 30% Pb, 20% Sn (плавится при 92°).

Из сплава Bi — Cs изготавливают фотокатоды, очень чувствительные в видимой области спектра.

Висмут входит в состав сплавов, идущих на изготовление термоэлектрических солнечных батарей. Его добавляют также в сплавы, из которых делают типографские матрицы. Добавка 0,5—1% висмута в оловянные бронзы, содержащие 7—8% олова, приводит к улучшению литейных свойств. Из таких бронз изготавливают втулки подшипников, шестерни и т. д. Вообще же металлический висмут чаще всего используют в сплавах с оловом, свинцом и кадмием.

Для улучшения свойств алюминия во время механической обработки его сплавляют с небольшими количествами висмута и свинца.

Сплав Bi — Sn — In очень устойчив к коррозии.

Из чистого металлического висмута изготавливают электроды, которые необходимы для определения рН в сильно щелочных средах.

Висмут входит в состав соединений, которые светятся различными цветами под действием катодных лучей; такие соединения применяют для изготовления экранов цветных телевизоров, а также для получения веществ, флуоресцирующих в ультрафиолетовой области спектра.

Коллоидный висмут и некоторые соединения висмута, например основная соль галловой кислоты (дерматол), основной салицилат висмута, трибромфенолят висмута, иодовисмутат хинина и т. д., применяют как фармацевтические препараты.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Из всех элементов главной подгруппы V группы у висмута наиболее выраженные металлические свойства.

Известно много соединений, в которых висмут трехвалентен; однако он может быть также одно-, двух-, четырех- и пятивалентным.

Для всех солей висмута (независимо от степени окисления) характерна тенденция к гидролизу с образованием основных солей. Окислительно-восстановительный потенциал висмута таков, что его соли могут быть легко восстановлены в кислой среде цинком, железом, кадмием, оловом, фосфорноватистой кислотой, гидроксоанитом, а в щелочной среде — глюкозой, формалином и т. д.

Известно большое число органических соединений висмута.

Соединения одновалентного висмута

Таких соединений очень немного, среди них моногидрид BiH , монофторид BiF , монохлорид BiCl , монобромид BiBr и моноиодид BiI .

Монохлорид висмута, BiCl , получают нагреванием BiCl_3 до 1000° ; это вещество плавится при 300° .

Монобромид висмута, BiBr , получают нагреванием BiBr_3 до 990° ; он плавится при 287° с разложением.

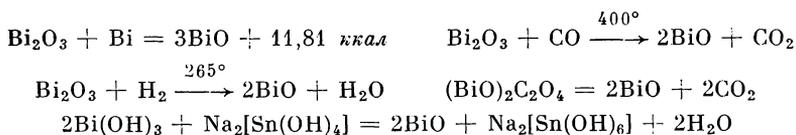
Моноиодид висмута, BiI , неустойчив.

Соединения двухвалентного висмута

Соединений двухвалентного висмута также известно немного. Их удается получить синтезом из элементов или восстановлением соединений трехвалентного висмута.

Соединения двухвалентного висмута имеют восстановительный характер. Они окрашены в коричневый, красный или темно-серый цвет. Нагревание и действие воды приводит к термическому или гидролитическому разложению.

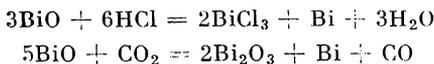
Оксид висмута, BiO , получают восстановлением окиси трехвалентного висмута (при нагревании ее с металлическим висмутом, водородом или окисью углерода). Она образуется также в результате термического разложения основных оксалатов висмута или восстановления $\text{Bi}(\text{OH})_3$ гидроксоантитом щелочного металла:



Соединение устойчиво при обычной температуре. Серовато-черные кристаллы BiO с плотностью $7,20 \text{ г/см}^3$ легко окисляются при нагревании до 180° и во влажном воздухе; они восстанавливаются при нагревании водородом, окисью углерода и т. д.;



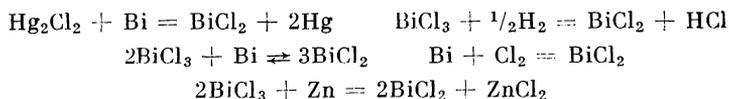
Оксид двухвалентного висмута реагирует с соляной кислотой и двуокисью углерода:



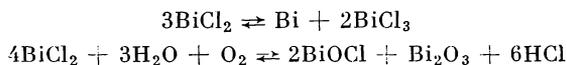
Известны гидраты $\text{BiO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Двухлористый висмут, BiCl_2 , можно получить различными способами, например нагревая Hg_2Cl_2 с металлическим висмутом до 230° —

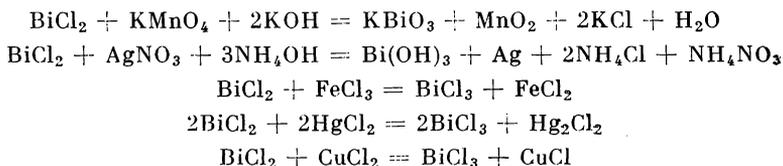
250°, восстанавливая треххлористый висмут металлическим висмутом, фосфором, цинком, оловом, ртутью, серебром или водородом или действуя газообразным хлором на расплавленный висмут:



BiCl_2 образует черные иглы с плотностью 4,87 г/см³ и т. пл. 163°. Выше 300° BiCl_2 разлагается на висмут и треххлористый висмут; разлагается также водой в присутствии воздуха:



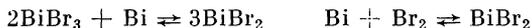
Двуххлористый висмут имеет восстановительный характер. Он восстанавливает KMnO_4 в щелочной среде и AgNO_3 в аммиачной среде. Восстанавливает также FeCl_3 до FeCl_2 , HgCl_2 до Hg_2Cl_2 , CuCl_2 до CuCl и молибдат аммония в серной кислоте до молибденовой сини:



Под действием щелочей двуххлористый висмут превращается в BiO :



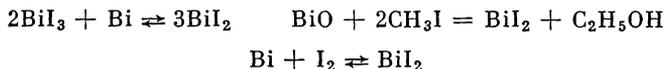
Двухбромистый висмут, BiBr_2 , получают восстановлением трехбромистого висмута металлическим висмутом при нагревании в закрытой трубке, а также действием элементарного брома на порошок металлического висмута:



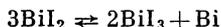
BiBr_2 выделяется в виде коричневых или светло-серых игольчатых кристаллов с плотностью 5,9 г/см³, т. пл. 218°, т. кип. 441°. Они трудно растворяются в холодной воде, гидролитически разлагаются горячей водой, превращаются в Bi_2S_3 при нагревании до 200° с серой и разлагаются HCl .

Двухйодистый висмут, BiI_2 , можно получить если восстанавливать трихлористый висмут металлическим висмутом, нагревая их в закрытой трубке. Он образуется также в результате взаимодействия иода с металлическим висмутом или йодистого метила CH_3I

с окисью двухвалентного висмута при 260—262°:



BiI_2 выделяется в виде красных игол с плотностью 6,5 г/см³. Они растворяются в растворе KI и разлагаются выше 400°:



Известен *оксиодид*, $2\text{BiI}_2 \cdot 3\text{BiO}$, красного цвета, устойчивый в сухом воздухе, очень плохо растворимый в воде и трудно растворимый в спирте. Нагретый до 350° он разлагается; растворяется в растворе KI.

Моносulfид висмута, BiS, образуется, если избыток металлического висмута нагревать до 510° с серой или при действии сероводорода на разбавленный щелочной раствор тартрата висмута, обработанный SnCl_2 .

Орторомбические темно-серые призмы BiS имеют плотность 7,6—7,8 г/см³ и т. пл. 685°. Нагретые они окисляются, а при температуре плавления восстанавливаются водородом.

Известны двойные sulfиды: $4\text{BiS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, $3\text{BiS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{BiS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Моноселенид висмута, BiSe, — темно-серые ромбоэдрические кристаллы с плотностью 7,98 г/см³ и т. пл. 625°.

Соединения трехвалентного висмута

Известно большое число устойчивых соединений трехвалентного висмута, в которых он может быть катионом Bi^{3+} , BiO^+ , BiOH^{2+} или анионом $[\text{BiX}_4]^-$, $[\text{BiX}_5]^{2-}$ и $[\text{BiX}_6]^{3-}$, где X = I⁻, Br⁻, Cl⁻, SCN⁻ и т. д.

Катион не может существовать в разбавленных водных растворах, а только в очень кислой среде (pH ~ 0). При гидролизе соединений трехвалентного висмута выделяются основные соли переменного состава, которые содержат группировки BiO^+ (висмутил), BiOH^{2+} и др. и очень плохо растворимы:



Из солей висмутила упоминаются BiONO_3 , $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$, $\text{BiOClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, BiOF , BiOCl , BiOBr , BiOI , $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiONO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Бесцветный катион Bi^{3+} склонен образовывать устойчивые комплексные соединения с координационными числами 4, 5 и 6. Благодаря поляризации трехвалентный висмут образует окрашенные комплексные анионы, например $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{BiI}_5]^{2-}$, $[\text{BiI}_6]^{3-}$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$,

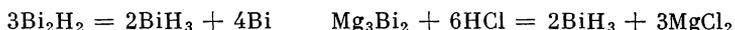
$[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$ и др. С многочисленными органическими основаниями комплексный ион $[\text{BiI}_4]^-$ образует трудно растворимые соединения.

Соединения трехвалентного висмута можно восстановить до металла различными восстановителями (гидроксостаннитами, формальдегидом, некоторыми металлами — Zn, Fe, Cd и т. д.).

Упомянуты и ковалентные соединения висмута, например тригидрид, арильные и алкильные производные.

Неорганические соединения

Тригидрид висмута, BiH_3 , получают нагреванием соединений Bi_2H_2 в вакууме или в смеси с водородом, а также растворением висмут-магниевого сплава Mg_3Bi_2 в соляной кислоте:

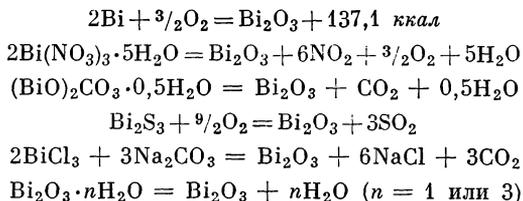


BiH_3 — очень неустойчивый газ (т. кип. 22°), который медленно разлагается даже при обычной температуре. Он горит серым пламенем, превращаясь в Bi_2O_3 , а проходя через раствор AgNO_3 , образует осадок состава BiAg_3 .

Если пропускать BiH_3 через нагретую стеклянную трубку, на ее внутренней стороне осаждается черное зеркало из металлического висмута, которое трудно растворяется в NaClO (в отличие от зеркала, образованного металлическим мышьяком). Под действием конц. H_2SO_4 тригидрид висмута разлагается.

Оксид трехвалентного висмута, Bi_2O_3 , встречается в природе в виде минерала бисмита или висмутовой охры.

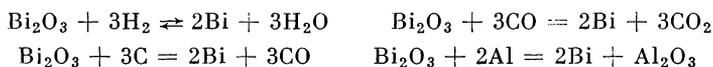
Bi_2O_3 образуется в результате нагревания висмута в кислороде и при термическом разложении нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или основного карбоната $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ее можно получить прокаливанием сульфида Bi_2S_3 , сплавлением соединений трехвалентного висмута с Na_2CO_3 или K_2CO_3 и, наконец, дегидратацией гидратированной окиси трехвалентного висмута:



Моноклинные или тетрагональные желтые (коричневые в нагретом состоянии) кристаллы Bi_2O_3 диамагнитны. Их плотность $8,9 \text{ г/см}^3$, т. пл. 820 , сублимируют при 1010° . Они устойчивы до 1750° , трудно растворяются в воде, ацетоне, жидком аммиаке, гидроокисях и растворяются в минеральных кислотах с образованием солей.

Оксид трехвалентного висмута с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) образует тригалогенопроизводные и оксигалогениды. Взаимодействуя с серой и сероводородом, оксид трехвалентного висмута переходит в Bi_2S_3 .

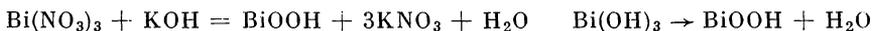
При нагревании водород, углерод, оксид углерода, бор, алюминий, щелочные металлы (Na , K), цианид калия, карбид алюминия, карбид кальция и другие соединения восстанавливают Bi_2O_3 :



Оксид трехвалентного висмута применяется для получения органических производных. Его используют в производстве катодов щелочных аккумуляторов. Как краситель Bi_2O_3 находит применение в производстве цветного стекла и фарфора.

Известны следующие гидраты окиси трехвалентного висмута: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или BiOOH и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

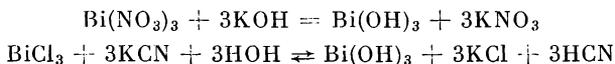
Гидроокись висмута, BiOOH или $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают взаимодействием растворов KOH и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, а также дегидратацией $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при нагревании:



BiOOH имеет желтый цвет, трудно растворяется в воде и глицерине. В вакууме при $100\text{--}105^\circ$ дегидратируется над концентрированной серной кислотой:



Тригидрат окиси трехвалентного висмута, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Bi}(\text{OH})_3$, получают обработкой на холоду растворов солей висмута гидроокисями или цианидами щелочных металлов:



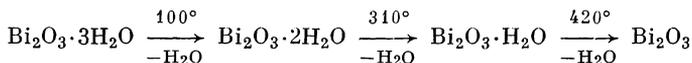
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — белый аморфный порошок с плотностью $4,36 \text{ г/см}^3$, который трудно растворяется в воде, очень мало растворяется в концентрированных щелочах и растворяется в глицерине, в растворах NH_4Cl и в минеральных кислотах с образованием солей.

Благодаря основному характеру $\text{Bi}(\text{OH})_3$ хорошо растворяется в кислотах и гораздо хуже — в концентрированных щелочах с образованием очень неустойчивых висмутитов, которые при разбавлении или охлаждении снова переходят в $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Отсутствие кислотного характера у соединения $\text{Bi}(\text{OH})_3$ указывает на более выраженный металлический характер висмута по сравнению с остальными элементами той же подгруппы.

$\text{Bi}(\text{OH})_3$ — более сильное основание, чем $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Соли висмута с оксикислотами более устойчивы.

На воздухе $\text{Vi}(\text{OH})_3$ частично дегидратируется до ViOON и поглощает CO_2 . При нагревании $\text{Vi}(\text{OH})_3$ дегидратируется следующим образом:



Действием гидроокиси калия на $\text{Vi}(\text{OH})_3$ недавно были получены гидроксовисмутиты, в которых трехвалентный висмут имеет координационное число 8, например соединения $\text{K}_5[\text{Vi}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Vi}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Обработка суспензии $\text{Vi}(\text{OH})_3$ сильными окислителями в присутствии щелочей приводит к образованию висмутатов коричневого цвета:



С горячими растворами вольфраматов аммония, калия и стронция $\text{Vi}(\text{OH})_3$ образует двойные соли, а с алкалоидами (морфинами, кодеином и т. д.) — окрашенные соединения.

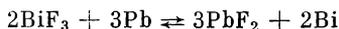
Трехфтористый висмут, ViF_3 , получают, обрабатывая уксуснокислый раствор нитрата висмута раствором фторида щелочного металла, прокаливая кислый фтористый висмутит $\text{ViOF} \cdot 2\text{HF}$ или нагревая кислый трехфтористый висмут $\text{ViF}_3 \cdot 3\text{HF}(\text{H}_3[\text{ViF}_6])$. Последнее соединение выделяется при упаривании на водяной бане раствора трехокиси Vi_2O_3 в плавиковой кислоте:



ViF_3 — мелкие кубические бесцветные кристаллы; они диамагнитны, имеют плотность $5,32 \text{ г/см}^3$, плавятся при 730° , трудно растворяются в воде, спирте, эфире, жидком аммиаке и растворяются в кислотах и концентрированных растворах фторидов — KF , NaF , NH_4F и др.

В результате растворения ViF_3 в KF , NaF , NH_4F образуются комплексные соли общей формулы $\text{Me}^I[\text{ViF}_4]$, где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ .

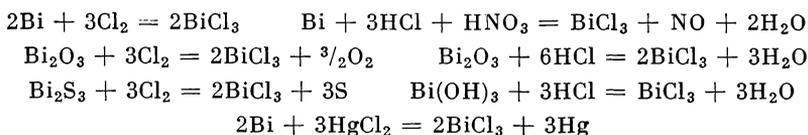
Нагретый до 900° ViF_3 реагирует со свинцом:



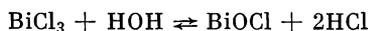
Известен фторид висмутита ViOF и кислые фториды $\text{ViF}_3 \cdot 3\text{HF}$, $\text{ViOF} \cdot 2\text{HF}$.

Треххлористый висмут, ViCl_3 , образуется при горении висмута (500 — 550°) в избытке хлора. Его можно получить также, действуя хлором на нагретый сульфид или окись трехвалентного висмута, растворяя металлический висмут в царской водке или растворяя $\text{Vi}_2\text{O}_3[\text{Vi}(\text{OH})_3]$ в конц. HCl ; наконец, ViCl_3 удается получить пере-

гонкой висмута с HgCl_2 :

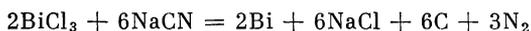


BiCl_3 образует расплывающиеся бесцветные пирамидальные кристаллы с плотностью $4,75 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 224° , растворяются в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, метилацетате или этилацетате, жидком аммиаке, углеводородах и гидролизуются водой:



Под действием света BiCl_3 постепенно становится черным, а в темноте снова обесцвечивается.

Треххлористый висмут может быть восстановлен хлористым оловом, двуххлористым хромом, цианистым натрием, фосфорноватистой кислотой или такими элементами, как H_2 , P , K , Mg , Zn , Sn , Ni , Hg , Ag , Pt и т. д., до металлического висмута. Восстановление BiCl_3 цианистым натрием ведут при 550° :



Со многими хлоридами металлов BiCl_3 образует комплексные соединения, в состав которых входят анионы $[\text{BiCl}_4]^-$, $[\text{Bi}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$.

При 0° из раствора BiCl_3 в конц. HCl выделяются устойчивые кристаллы состава $\text{H}[\text{Bi}_2\text{Cl}_7] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

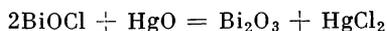
Известны многочисленные продукты присоединения BiCl_3 , например $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ — красного цвета, $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ — зеленого цвета, $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ — бесцветный и летучий, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NOCl}$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Гидрохлориды органических оснований (например, гидразина, анилина, толуидина, пиридина, α -нафтиламина, уротропина, хинина, триэтиламина) образуют с треххлористым висмутом хорошо кристаллизующиеся соединения.

Оксихлорид висмута (хлорид висмутила), BiOCl , получают гидролизом BiCl_3 , возгонкой BiCl_3 на воздухе, действием хлоридов щелочных металлов на нитрат или сульфат висмута при нагревании и растворением Bi_2O_3 в растворе HCl с плотностью 1,05.

BiOCl — белые диамантные кристаллы, которые имеют плотность $7,717 \text{ г/см}^3$, трудно растворяются в воде, жидком аммиаке, винной кислоте и растворяются в соляной кислоте.

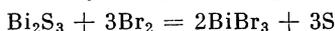
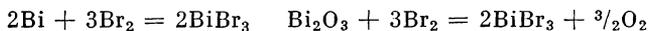
Сильное нагревание BiOCl в атмосфере хлора ведет к образованию BiCl_3 . В результате прокаливании смеси BiOCl с HgO образуется Bi_2O_3 :



Нагреванием (в расплаве) BiOCl с KCN можно восстановить его до элементарного висмута.

Известны гидраты хлористого висмута $\text{BiOCl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BiOCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

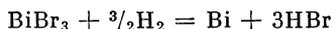
Трехбромистый висмут, BiBr_3 , получается непосредственным взаимодействием элементов ($400-450^\circ$), действием брома на Bi_2O_3 , Bi_2S_3 или на смесь Bi_2O_3 с серой или действием KBr и уксусной кислоты на Bi_2O_3 (100°):



Желтые кристаллы BiBr_3 гигроскопичны, диамагнитны, имеют плотность $5,65 \text{ г/см}^3$, т. пл. 218° и т. кип. 453° (очищаются возгонкой). Они растворяются в спирте, ацетоне, ксилоле, эфире и нитробензоле. Во влажном воздухе или при контакте с водой превращаются в BiOBr ; нагреванием на воздухе можно получить соединение состава $\text{Bi}_8\text{O}_{15}\text{Br}_6$.

Известны оксидбромиды BiOBr , $\text{Bi}_8\text{O}_{15}\text{Br}_6$ и $\text{Bi}_{11}\text{O}_{13}\text{Br}_7$, кислый трехбромистый висмут $\text{BiBr}_3 \cdot 2\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и многочисленные продукты присоединения трехбромистого висмута с аммиаком, например $\text{BiBr}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ — зеленого цвета, $\text{BiBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ — желтого цвета и т. д.

Нагретый BiBr_3 восстанавливается водородом:

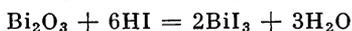
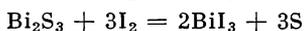
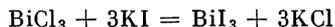
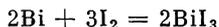


Под действием серы или сероводорода трехбромистый висмут переходит в BiSBr (при нагревании — в Bi_2S_3).

С бромиды металлов, например NaBr , NH_4Br , AlBr_3 , TlBr , трехбромистый висмут образует соединения общей формулы $\text{Me}^I[\text{BiBr}_4]$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$ и т. д.

Бромистый висмут, BiOBr , представляет собой бесцветные призмы с плотностью $8,08 \text{ г/см}^3$, трудно растворимые в воде и в спирте и хорошо растворимые в конц. HCl , HBr , HNO_3 .

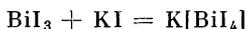
Трихлористый висмут, BiI_3 , образуется непосредственно по реакции иода с висмутом ($240-250^\circ$) в атмосфере CO_2 или водорода. Его получают и действием иода на нагретый сульфид трехвалентного висмута или на смесь Bi_2O_3 с серой, взаимодействием иодистого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ с треххлористым висмутом и обработкой растворов солей висмута стехиометрическим количеством иодистого калия или натрия. Наконец, он может быть получен действием концентрированной иодистоводородной кислоты на окись трехвалентного висмута или на хлористый висмутит:



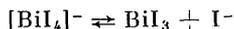
BiI_3 получается в виде черных, с темно-зеленым отливом, ромбоэдрических кристаллов, которые имеют плотность $5,78 \text{ г/см}^3$, т. пл. 439 , т. кип. $\sim 500^\circ$ (их очищают возгонкой при 400° в вакууме или при 450° в токе CO_2). На воздухе BiI_3 превращается постепенно в BiOI . Соединение трудно растворяется в воде и в жидком SO_2 , мало растворимо в жидком аммиаке и растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле, метиловом и этиловом спиртах, эфире, сероуглероде, HCl , HI , иодистом метиле и в растворах иодидов щелочных металлов.

Упаривая над конц. H_2SO_4 растворы BiI_3 в концентрированной иодистоводородной кислоте, можно выделить орторомбические кристаллы $\text{H}[\text{BiI}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые растворяются в разбавленном растворе KI .

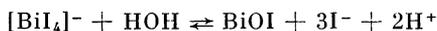
Взаимодействием растворов иодидов щелочных металлов с трехиодистым висмутом удается получить оранжево-желтые растворы, содержащие тетраиодовисмутиты общей формулы $\text{Me}[\text{BiI}_4]$:



Анион $[\text{BiI}_4]^-$ неустойчив, при разбавлении водой раствора, образующегося BiI_3 и избытком KI , осаждается трехиодистый висмут:



Если обрабатывать анион $[\text{BiI}_4]^-$ большим количеством воды, то при нагревании образуется иодистый висмутит:



Примеры тетраиодовисмутитов: $\text{K}[\text{BiI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — красные блестящие моноклинные призмы, $\text{Na}[\text{BiI}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — триклинные гранатово-красные кристаллы, $\text{Rb}[\text{BiI}_4]$ — триклинные красные кристаллы.

Раствор трехиодистого висмута в иодистом калии применяют в качестве реактива на алкалоиды (хинин, кофеин, никотин, атропин, морфин, кодеин, пилокарпин, цинхонин и т. д.) С одноосновными алкалоидами образуются трудно растворимые соединения общей формулы $4\text{BiI}_3 \cdot 3(\text{Alc.HI})$, а с двухосновными алкалоидами соединения $3\text{BiI}_3 \cdot 2(\text{Alc.HI})$, а иногда и соединения состава $3\text{BiI}_3 \cdot 2(\text{Alc.HI})$.

Со щелочами BiI_3 образует иодистый висмутит и трехокись висмута.

Известен ряд продуктов присоединения трехиодистого висмута с аммиаком, например $\text{BiI}_3 \cdot 22\text{NH}_3$, $\text{BiI}_3 \cdot 12\text{NH}_3$, $\text{BiI}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{BiI}_3 \cdot 2\text{NH}_3$.

Нагревая BiI_3 , его можно восстановить бором до металлического висмута, а иодовисмутитовые комплексы — до металлического висмута (с помощью серебра и ртути).

Известен дихлорвисмутид BiI_2Cl и кислота состава $\text{H}[\text{BiI}_2\text{Cl}_3]$.

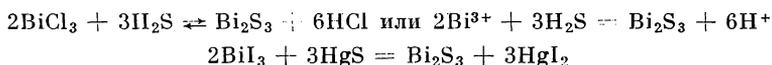
Описаны также оксииды висмута: BiOI , $\text{Bi}_{17}\text{O}_{27}\text{I}_3$, $\text{Bi}_{14}\text{O}_{15}\text{I}_{12}$, $\text{Bi}_{11}\text{O}_{15}\text{I}_3$ и $\text{Bi}_{17}\text{O}_{27}\text{I}_3$.

Иодистый висмутит, BiOI , получают обработкой окиси трехвалентного висмута иодистоводородной кислотой, гидролизом теплых растворов тетраиодовисмутитов или реакцией BiI_3 с Bi_2O_3 .

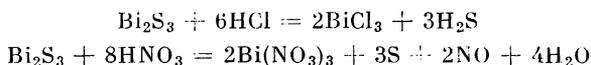
BiOI — красные прозрачные кристаллы с плотностью $7,92 \text{ г/см}^3$, которые можно восстановить до металлического висмута растворами щелочных металлов в жидком аммиаке:



Сульфид трехвалентного висмута, Bi_2S_3 , встречается в природе в виде минерала висмутин. Искусственно он может быть получен сплавлением металлического висмута с серой, действием сероводорода на слегка подкисленные соляной кислотой растворы солей висмута (или на пары BiCl_3 , BiBr_3 , BiOCl), а также при нагревании BiI_3 с HgS в токе CO_2 :



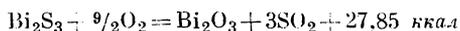
Bi_2S_3 существует как в виде аморфного коричневого порошка, так и в виде серовато-черных ромбоэдрических диамагнитных кристаллов с плотностью $7,6 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 685° . В вакууме вещество сублимируется при 300° . Оно обладает термоэлектрическими свойствами, трудно растворяется в холодной воде, разбавленных минеральных кислотах, в сульфиде аммония, в сульфиде и полисульфидах щелочных металлов, в растворах сульфитов, в тиосульфате натрия; при нагревании растворяется в концентрированных минеральных кислотах:



Коричневая аморфная модификация Bi_2S_3 превращается при нагревании до 200° в присутствии K_2S в серовато-черную кристаллическую модификацию (идентичную природному висмутину), которая имеет ту же структуру, что и кристаллический сульфид трехвалентной сурьмы.

В нагретом состоянии Bi_2S_3 восстанавливается водородом, углеродом, кремнием, PH_3 , алюминием до металлического висмута.

Прокаливание Bi_2S_3 на воздухе ведет к образованию Bi_2O_3 и SO_2 :



Под действием галогенов (при высокой температуре) сульфид трехвалентного висмута переходит в тиовисмутитгалогениды и, наконец, в тригалогениды висмута.

По отношению к FeCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, KMnO_4 сульфид трехвалентного висмута обладает восстановительными свойствами (см. получение металлического висмута).

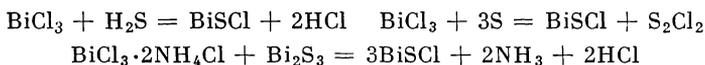
Bi_2S_3 иногда применяют в качестве фотоспротивления.

Известны многочисленные тиосоли (или двойные сульфиды), содержащие висмут, например LiBiS_2 , NaBiS_2 , KBiS_2 , RbBi_3S_5 , $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{SrS}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{BaS}$.

Тиосоли NaBiS_2 получают сплавлением сульфида Bi_2S_3 с сернистым натрием Na_2S ; она представляет собой блестящие иглы похожие на металлические. Тиосоли неустойчивы и разлагаются водой. Некоторые тиосоли (двойные сульфиды) висмута встречаются в виде минералов в природе.

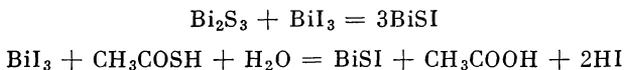
В качестве примеров окисульфидов висмута и галогенидов тиовисмута можно упомянуть Bi_9SO_3 , $\text{Bi}_4\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_5\text{S}_4\text{O}_3$, BiSCl , BiSBr , BiSI .

Хлористый тиовисмутит (хлорсульфид висмута), BiSCl , получают, действуя серой или сероводородом на нагретый треххлористый висмут или сплавления двойной хлорид $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ с сульфидом трехвалентного висмута Bi_2S_3 :



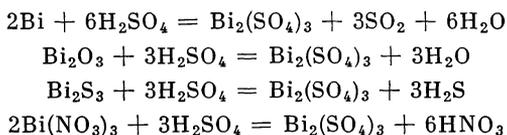
BiSCl выделяется в виде светло-серых игольчатых кристаллов, которые устойчивы к действию воды и растворяются в конц. HNO_3 с выделением элементарной серы.

Иодистый тиовисмутит (иодсульфид висмута), BiSI , получают, сплавления сульфид и трииодистый висмут либо действуя тиоуксусной кислотой CH_3COSH на трииодистый висмут (или на тетраиодовисмутат калия):



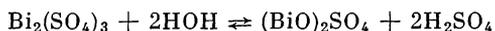
BiSI представляет собой серые игольчатые кристаллы, похожие на стальные.

Сульфат висмута, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, образуется в результате взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлическим висмутом или с Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$:



Для удаления избытка серной кислоты сульфат висмута $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ нагревают (при $380-400^\circ$) до постоянного веса.

$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ — белые гигроскопичные иглы с плотностью 5,08 г/см³; они присоединяют на воздухе 3,5 молекулы воды, гидролизуются в воде и растворяются в кислотах HCl и HNO₃:

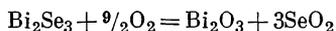


Сульфат висмута устойчив до 405°, в интервале температур 405 и 418° переходит в сульфат висмутила $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$, а при более высокой температуре разлагается.

Водород восстанавливает сульфат висмута до металлического висмута.

Известны продукты присоединения сульфата висмута с соляной кислотой, кристаллогидраты сульфата висмута, кислые и основные сульфаты висмута и большое число двойных сульфатов, соответствующих общим формулам $\text{Me}^I[\text{Bi}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3^I[\text{Bi}(\text{SO}_4)_3]$. Примеры продуктов присоединения: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{HCl}$ ($n = 1, 2, 4$), кристаллогидратов: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2, 3, 7$), кислых сульфатов: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2$), основных сульфатов: $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$, $(\text{BiO})_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 1, 2$), двойных сульфатов: $\text{NH}_4[\text{Bi}(\text{SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_3[\text{Bi}(\text{SO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Селенид трехвалентного висмута, Bi_2Se_3 , получают непосредственным взаимодействием висмута с селеном (необходимо нагревать их без доступа воздуха). Он представляет собой блестящие серые кристаллические пластинки с плотностью 7,40 г/см³, обладает фотоэлектрическими свойствами, растворяется в конц. HNO₃ и в царской водке и окисляется при нагревании на воздухе:



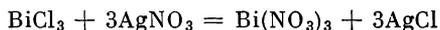
Известны галогеноселениды висмута BiSeCl , BiSeBr , BiSeI и двойные селениды NaBiSe_2 и KBiSe_2 .

Нитрид висмута, BiN , образуется в результате действия амида калия (в жидком аммиаке) на трехиодистый висмут BiI_3 :



BiN — черное твердое вещество, которое взрывается при нагревании, действии воды или разбавленных кислот.

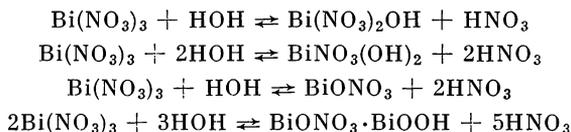
Нитрат висмута, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, получают обработкой ацетоновых растворов треххлористого висмута нитратом серебра:



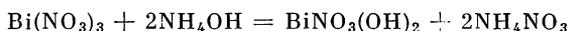
Пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделяется из довольно кислой среды в процессе упаривания растворов металлического висмута, окиси висмута Bi_2O_3 или основного карбоната висмута в азотной кислоте уд. веса 1,2—1,3.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные гигроскопичные триклинные кристаллы с плотностью 2,83 г/см³. Они плавятся при 75,5° в кристалли-

зационной воде с частичным разложением до $\text{BiONO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, легко растворяются в ацетоне и эфире, а также в подкисленной HNO_3 воде. Под действием воды $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образует основные мало растворимые соли переменного состава:



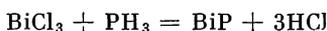
Обработывая нитрат висмута гидроокисью аммония, получают основной нитрат висмута $\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$:



Нитрат висмутила (белый испанский) $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующийся в виде белых гексагональных микрокристаллов, трудно растворимых в воде и спирте и растворимых в кислотах, применяют для лечебных целей. Основной нитрат висмутила $\text{BiONO}_3 \cdot \text{BiOOH}$ используют для лечения желудочных заболеваний; его вводят также в состав некоторых косметических препаратов и акварельных красок.

Известны кристаллогидраты $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и двойные нитраты $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{CsNO}_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и т. д.

Фосфид висмута, BiP , можно получить действием PH_3 на треххлористый висмут BiCl_3 (100°):



BiP представляет собой тяжелый черный порошок, разлагающийся при нагревании.

Ортофосфат висмута, BiPO_4 , получают обработкой слабо кислых растворов солей трехвалентного висмута двухзамещенным ортофосфатом натрия:



BiPO_4 выделяется в виде белых моноклинных кристаллов с плотностью $6,32 \text{ г/см}^3$, которые трудно растворяются в воде, разб. HCl и HNO_3 и в спирте. Растворяются в конц. HCl .

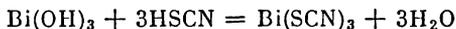
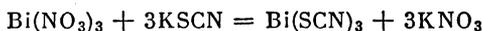
Карбонат висмутила (основной карбонат висмута), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, получается в результате взаимодействия растворов солей висмута с карбонатом щелочного металла или аммония:



$(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — белый, слегка желтоватый порошок с плотностью $6,86 \text{ г/см}^3$. Он разлагается выше 308° , трудно растворяется в воде и спирте и растворяется в кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4).

Известен и основной карбонат состава $2(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

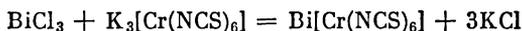
Триотиоцианат висмута, $\text{Bi}(\text{SCN})_3$, получают обработкой уксусно-кислого раствора нитрата висмута стехиометрическим количеством тиоцианата калия или действием тиоцианистой кислоты (в стехиометрическом количестве) на $\text{Bi}(\text{OH})_3$:



$\text{Bi}(\text{SCN})_3$ — золотисто-желтый порошок, который при температуре выше 100° становится красным, а выше 150° — черным.

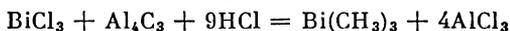
Если обработать слабо кислые растворы солей трехвалентного висмута концентрированными растворами тиоцианатов щелочных металлов или аммония, то образуются комплексные соединения, цвет которых меняется от желтого до красного; эти соединения содержат анионы $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Обработкой слабо кислых растворов солей висмута комплексными тиоцианатами можно выделить красно-коричневые осадки, образующиеся по реакции

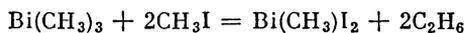
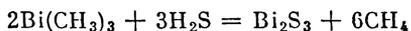
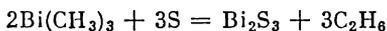
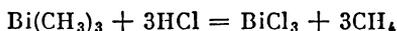


Алкильные и арильные производные

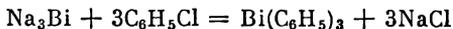
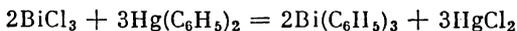
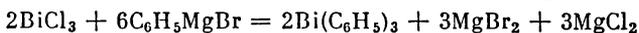
Триметилвисмут, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$, получают по реакциям:



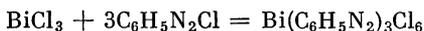
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ — самовоспламеняющаяся на воздухе, дымящая, бесцветная жидкость с т. кип. 110° . Она разлагается при 150° , трудно растворяется в воде, растворяется в спирте и ацетоне и реагирует с соляной кислотой, хлором, бромом, иодистым метилом, серой, сероводородом:



Трифенилвисмут, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получают, обрабатывая треххлористый висмут реактивом Гриньяра $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ или дифенилртутью, либо разлагая соединение $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Cl}_6$ медью в ацетоновом растворе или, наконец, обрабатывая сплав Na_3Bi хлористым фенилом:



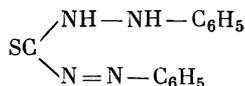
Соединение $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{Cl}_6$ образуется, если треххлористый висмут обработать фенилдиазонийхлоридом:



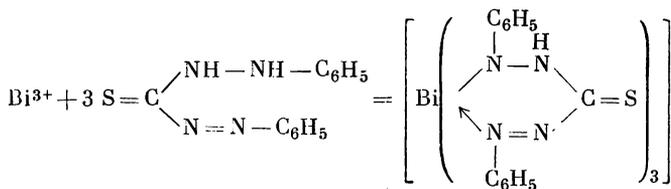
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — устойчивое на воздухе бесцветное твердое вещество, которое плавится при 78° и реагирует с хлором, бромом и иодом, образуя $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}_2$. Это соединение разлагается при нагревании с конц. HCl и H_2SO_4 , а с азотной кислотой образует комплекс $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_2$.

Хелатные соединения

Дитизон (дифенилдитиокарбазон)



образует с катионом Bi^{3+} (рН 4—8,7) соединение оранжевого цвета:



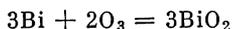
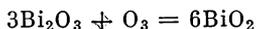
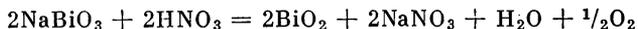
Ион Bi^{3+} вступает в реакции с этилендиаминтетрауксусной кислотой, тартратами, пирогаллолом, пирокатехином.

Известны и другие соединения трехвалентного висмута: перхлораты $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{BiO})\text{ClO}_4 \cdot (1 \text{ или } 4 \text{ H}_2\text{O})$, основной бромат $4\text{Bi}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, иодат $\text{Bi}(\text{IO}_3)_3$, периодат $\text{Bi}(\text{IO}_4)_3$, сульфит $\text{Bi}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полиитонаты $\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, селенит $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$, теллурид Bi_2Te_3 , теллурат $\text{Bi}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитриты $(\text{BiO})\text{NO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$, гипофосфит $\text{Bi}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, фосфит $\text{Bi}(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фосфаты $\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, арсенид Bi_3As_4 , арсенид $\text{BiAsO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, арсенаты $\text{BiOAsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $2(\text{BiO})_3\text{AsO}_4 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, антимонат BiSbO_4 , ванадат BiVO_4 , фторониобат $\text{Bi}_2(\text{NbO}_5\text{F})$, фторотангалат $\text{Bi}_2(\text{TaO}_5\text{F})$, хроматы $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{BiO})_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{BiO})_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}(\text{BiO})\text{CrO}_4$, $\text{H}(\text{BiO})\text{Cr}_2\text{O}_7$, молибдаты типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ (в которых $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$), гексацианоферрат $\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, оксалаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, бензоат $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$.

Соединения четырехвалентного висмута

Известно небольшое число соединений четырехвалентного висмута. Все они имеют окислительный характер и разлагаются термически и гидролитически.

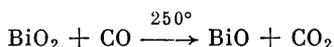
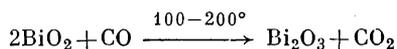
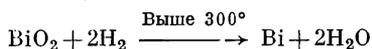
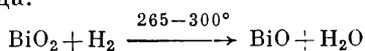
Двуокись висмута, BiO_2 (или в *димерной форме* Bi_2O_4), получают действием азотной кислоты на висмутат натрия NaBiO_3 , окислением металлического висмута или низших окислов висмута озоном, нагреванием окисла Bi_2O_5 (250°) или $\text{BiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($180\text{--}200^\circ$):



BiO_2 представляет собой желто-коричневый порошок с плотностью $5,6 \text{ г/см}^3$, устойчивый на воздухе и в кислороде; в озонированном воздухе он устойчив до 140° ; при $300\text{--}325^\circ$ разлагается:



Двуокись висмута можно восстановить, нагревая ее с водородом или окисью углерода:



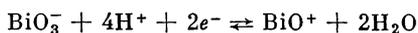
Двуокись висмута BiO_2 окисляет соляную кислоту при -15° с выделением хлора, сернистую кислоту — с образованием $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$; соли двухвалентного марганца — до перманганата. Известен моногидрат двуокиси висмута $\text{BiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующийся при окислении хлором суспензии Bi_2O_3 в избытке раствора KOH (уд. вес 1,35).

Четыреххлористый висмут, BiCl_4 , представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 225° ; разлагается водой.

Соединения пятивалентного висмута

Соединения пятивалентного висмута мало растворимы в воде. Они представляют собой сильные окислители (как в кислой, так и в щелочной среде) и легко переходят в соединения четырехвалентного висмута.

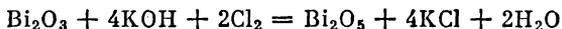
Так как нормальный потенциал системы $\text{BiO}_3^-/\text{BiO}^+$ равен 1,8 в, то висмутаты — очень сильные окислители:



Известен ряд ковалентных соединений общей формулы $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}_2$, например $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{F}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})_2$ и $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{NO}_3)_2$.

Неорганические соединения

Пятиокись висмута, Bi_2O_5 , получают окислением трехвалентного висмута в концентрированных щелочных растворах (например, в растворе KOH с плотностью 1,37—1,38) хлором или другими окислителями (такими, как O_3 , KMnO_4 , KClO_3 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2O_2 , H_2O_2 , гипохлориты и т. д.). Есть и другой способ — электролиз суспензии Bi_2O_3 в 15 ч. раствора KOH (с плотностью 1,42—1,45), к которому добавляют 1,5 ч. KCl . Электролиз ведут с платиновым анодом при плотности тока 2—3 a/cm^2 :



Bi_2O_5 — темно-коричневый порошок с плотностью 5,10 г/см^3 и т. пл. 150° . Он трудно растворяется в воде, растворяется в кислотах и щелочах, при нагревании разлагается, восстанавливается водородом и окисью углерода.

Нагретый на воздухе или в кислороде Bi_2O_5 переходит в BiO_2 , а затем в Bi_2O_3 :



Если восстанавливать Bi_2O_5 нагреванием его с водородом или окисью углерода, то образуются промежуточные соединения BiO_2 , Bi_2O_3 , BiO и, наконец, металлический висмут. В кислой среде Bi_2O_5 восстанавливается SnCl_2 , TiCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до соединений трехвалентного висмута.

При действии сероводорода или сульфидов щелочных металлов на пятиокись висмута образуется Bi_2S_3 .

Известны гидраты $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или HBiO_3), $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Висмутаты. Если действовать сильными окислителями (хлором, бромом, гипохлоритами щелочных металлов, перекисью натрия, перманганатом калия, персульфатом калия и т. п.) на суспензию $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в концентрированном кипящем растворе NaOH или KOH , то образуются соединения пятивалентного висмута, окрашенные в различные цвета — от желтого до фиолетового. Их состав близок к NaBiO_3 или к KBiO_3 :



Висмутаты щелочных металлов можно получить и окислением окиси трехвалентного висмута Na_2O_2 в расплавленном NaOH (или K_2O_2 в расплавленном KOH).

Известно несколько висмутатов: NaBiO_3 (желтый), KBiO_3 (желтый), $\text{Ca}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (оранжевый), $\text{Ba}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (оранжевый), AgBiO_3 (черный), K_3BiO_4 и некоторые другие.

Висмутаты — чрезвычайно сильные окислители, которые окисляют соляную кислоту до хлора, мышьяковистую кислоту — до мышьяковой, соли двухвалентного марганца — до перманганата.

Под действием кислот висмутат натрия NaBiO_3 разлагается до BiO_2 , и при этом не образуются ни HBiO_3 , ни Bi_2O_5 .

Пятифтористый висмут, BiF_5 , получают взаимодействием сухого газообразного фтора с трехфтористым висмутом (550°) или фтористоводородной кислоты с Bi_2O_5 (-10°).

BiF_5 представляет собой белые игольчатые ромбические кристаллы, которые устойчивы к нагреванию, гидролизуются водой и восстанавливаются водородом (около 80°). Их применяют в качестве фторирующих агентов. Пятифтористый висмут образует с фтористым калием октафторовисмутат калия $\text{K}_3[\text{BiF}_8]$.

Описаны оксифторовисмутаты калия $\text{K}[\text{BiOF}_4]$ и $\text{K}_3[\text{BiOF}_6]$.

Пentasульфид висмута, Bi_2S_5 , образуется, при пропускании H_2S через суспензию Bi_2O_5 в разбавленном растворе KOH .

Bi_2S_5 — очень неустойчивое соединение, его нельзя получить сплавлением Bi_2S_3 с серой.

Арильные производные

Двуххлористый и двухбромистый трифенилвисмут, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ и $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$, получают взаимодействием хлора или брома с трифенилвисмутом $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Двухфтористый трифенилвисмут, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{F}_2$, получают действием KF на $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ в спиртовом растворе.

При нагревании дигалогениды трифенилвисмута общей формулы $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}_2$ разлагаются на $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{X}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$.

Известны также гидроксид и нитрат трифенилвисмута — $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OH})_2$ и $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{NO}_3)_2$.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В главной подгруппе VI группы периодической системы находятся элементы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po), которые расположены между химическими элементами главных подгрупп V и VII групп периодической системы.

Таблица 63

Элемент	Z	K			L			M			N				O			P			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d				
O	8	2	2	4																2s ² 2p ⁴	
S	16	2	2	6	2	4														3s ² 3p ⁴	
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											4s ² 4p ⁴	
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4							5s ² 5p ⁴	
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4				6s ² 6p ⁴	

В табл. 63 приведены электронные структуры атомов элементов главной подгруппы VI группы. У этих атомов на последнем электронном слое 6 электронов а на предпоследнем — у кислорода 2, у серы 8, у селена, теллура и полония — по 18 электронов. Максимальная валентность элементов главной подгруппы VI группы равна 6 (кроме кислорода, который всегда двухвалентен). В соединениях сера, селен, теллур и полоний могут быть двух-, четырех- и шестивалентными.

Элементы этой группы называются и халькогенами (буквально «порождающими руды»), так как они встречаются в значительных количествах в составе многих руд. Все эти элементы — неметаллы, за исключением радиоактивного металла полония. Неметаллический характер в группе уменьшается от кислорода к теллуру, а у полония появляются металлические свойства.

ПОЛОНИЙ (РАДИЙ F) Po

Z = 84; ат. вес = 210

Валентность II, IV, (VI), заряд 2±, 4+, (6+)

Главные радиоактивные изотопы: RaF (210),

AcC' (211), ThC' (212), RaC' (214), AcA (215),

ThA (216) и RaA (218). Всего существует

около 23 изотопов

Электронная структура атома полония $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot O \cdot 6s^2 6p^4$.

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Полоний (или радиоактивный изотоп RaF) был открыт в 1898 г. Марией Кюри в урановой смолке U_3O_8 и был идентифицирован по своей радиоактивности (точнее, по излучаемым им α -частицам).

Обнаружить этот элемент очень трудно, так как он встречается в природе в крайне малых количествах и его период полураспада равен всего 138,4 дня; к тому же полоний очень похож на теллур и висмут.

За 9 лет до открытия полония Д. И. Менделеев предсказал существование элемента двителлур Dt. Согласно Менделееву, этот элемент, похожий на теллур, должен довольно легко получаться в свободном состоянии и образовывать сплавы с металлами. Были предсказаны атомный вес 212 и плотность 9,3 г/см³. Двителлур должен быть серым кристаллическим нелетучим веществом, образовывать двуокись DtO₂ со слабо выраженными амфотерными свойствами, а при окислении сильными окислителями давать трехокись DtO₃, неустойчивую и похожую на Bi₂O₅. Гидрид DtH₂ должен быть менее устойчивым, чем гидрид теллура H₂Te.

Из-за сходства с теллуrom Марквальд в 1903 г. назвал этот элемент радиотеллуrom. Мария Кюри установила, что полоний (RaF) и радиотеллур — один и тот же элемент. (Полоний называли еще и радиовисмутом, так как он имеет много общего с висмутом.)

Позже Холубей на основании изучения рентгеновского спектра точно охарактеризовал элемент полоний, который имеет порядковый номер 84 (это последний элемент главной подгруппы VI группы периодической системы).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе полоний встречается в очень малых количествах. В 1 т урановой смолки (сложного минерала, состоящего примерно на 80% из U_3O_8) его содержится около 0,1 мг; около 0,2 мг полония приходится на 1 г радия в старых препаратах радия. Содержание полония в земной коре составляет $5,0 \cdot 10^{-6}$ вес. %.

Таблица 64

Атомный номер	Массовое число	Символ	Период полураспада	Излучение
84	210	RaF	138,4 дня	α
84	211	AcC'	0,52 сек	α
84	212	ThC'	$2,9 \cdot 10^{-7}$ сек	α
84	214	RaC'	$1,54 \cdot 10^{-4}$ сек	α
84	215	AcA	$1,83 \cdot 10^{-3}$ сек	α, β
84	216	ThA	0,158 сек	α, β
84	218	RaA	3,05 мин	α

Полоний образуется в результате последовательного распада трех природных радиоактивных семейств (рядов) и представляет собой ряд изотопов этих семейств (см. схему на стр. 135).

В табл. 64 приведены характеристики радиоактивных изотопов полония.

Залежи руд, содержащих полоний, имеются в Канаде, в Катанге (Конго), Чехословакии, Румынии и в других странах.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛОНИЯ

Полоний извлекают из различных источников, например из отходов производства урана и радия, из сульфидов свинца, содержащих радиоактивный свинец, из руд теллура, свинца и золота.

Для обработки полониевых руд применяют различные гидрометаллургические методы, с помощью которых полоний переводится в раствор в виде двуххлористого полония PoCl_2 (так же, как сульфиды свинца переводятся в сульфаты, карбонаты, нитраты, хлориды, оксихлориды и, наконец, снова в хлориды). Из раствора хлорида металлический полоний осаждают на цинковых, оловянных, серебряных, платиновых пластинах. Наиболее распространен следующий метод выделения полония из раствора: к раствору, содержащему полоний, добавляют хингидрон и перемешивают платиновым диском без доступа воздуха, непрерывно пропуская водород.

Определение полония в присутствии изотопов свинца и висмута или теллура и селена можно осуществить методом бумажной хроматографии. Этим методом нельзя отделить полоний от ионов Hg^{2+} , Tl^{3+} и Au^{3+} , которые поднимаются по фронту вместе с полонием.

Полоний удается отделить от висмута и свинца экстракцией различными растворителями, например 0,1%-ным раствором дитизона в хлороформе в присутствии соляной кислоты (при низких рН свинец и висмут не образуют дитизонатов) или диизопропилацетоном в 6 н. растворе HCl (2,5 н. растворе HNO_3 , 12 н. растворе H_2SO_4) или трибутилфосфатом в декалине. Полоний можно также отделить от висмута адсорбцией из солянокислых растворов на ионообменных смолах, таких, как дауэкс 50 или дауэкс 1×4 .

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛОНИЯ

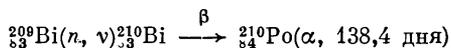
Соединения полония можно восстановить до металлического полония сероводородом, двуххлористым оловом SnCl_2 или металлами (висмутом, медью, ртутью, серебром, платиной, золотом) в присутствии ионов Cl^- (в 1 н. растворе HCl).

Ниже приводятся значения нормальных потенциалов (в вольтах) некоторых металлов в сравнении с нормальным водородным электродом при температуре 25° и концентрации электролита *г-ион/л*:

Ni/Ni^{2+}	Pb/Pb^{2+}	Bi/Bi^{3+}	Cu/Cu^{2+}	Po/Po^{4+}	2Hg/Hg_2^{2+}	Ag/Ag^+	Pt/Pt^{2+}	Au/Au^{3+}
-0,236	-0,126	+0,2	+0,346	+0,77	+0,798	0,7999	+1,2	+1,420

В присутствии электроотрицательных ионов хлора Cl^- можно удалить полоний из раствора менее активными металлами, чем полоний, так как на поверхности металла образуется слой хлорида, который уменьшает нормальный потенциал. Когда образуется мало растворимое хлористое серебро AgCl , нормальный потенциал серебра уменьшается до $+0,22$ в, и полоний легко замещается металлическим серебром. (В случае висмута нормальный потенциал снижается до $+0,16$ в.)

В настоящее время металлический полоний выделяют электролитическим путем из азотнокислого раствора, который перемешивают током воздуха. Катод из листового золота, анод из платиновой проволоки. Полоний 210 (изотоп RaF) был получен из природного изотопа висмута 209 с помощью ядерной реакции:



Металлический полоний можно получить восстановлением четыреххлористого или двуххлористого полония либо окиси полония водородом при нагревании; можно также восстанавливать двуххлористый или четырехиодистый полоний сероводородом.

Наиболее распространенные примеси металлического полония — висмут, серебро, железо, свинец. Очистку полония ведут обычно гидрометаллургическими методами, удаляя более активные и менее активные, чем полоний, металлы.

Иногда металлический полоний очищают возгонкой в кварцевых трубках в вакууме или в токе азота или аргона. Возгоняющийся полоний осаждается на холодной металлической пластинке.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полоний — блестящий серебристо-белый металл, который в темноте светится светло-голубым светом вследствие радиоактивности.

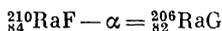
Известны две аллотропические формы полония, а именно α -Po — модификация, кристаллизующаяся в моноклинной системе и устойчивая при комнатной температуре, и β -Po — модификация, кристаллизующаяся в виде ромбоэдров и устойчивая при высоких температурах. Средняя температура перехода этих двух аллотропных модификаций около 36° .

Плотность полония $9,5 \text{ г/см}^3$. Его атомный радиус равен $1,76 \text{ \AA}$, а радиус иона Po^{4+} — $1,02 \text{ \AA}$. Согласно Дьюю, полоний плавится при 254° . Его $t. \text{ кип.}$ $962,04 \pm 1,93^\circ$ (по Бруку).

Оптический спектр полония впервые был снят М. Кюри и Дебьерном, а рентгеновский спектр впервые исследовал Хулубей. Чарлз, Гундт, Пиш и Тимма нашли у полония 147 спектральных линий, соответствующих длинам волн в интервале от 1920 до 9375 \AA .

Полоний (изотоп RaF) — радиоактивный элемент, излучающий α -лучи (которым сопутствует γ -излучение) и имеющий период полу-

распада 138,4 дня. При излучении α -частиц изотоп RaF переходит в RaG (свинец):



Вследствие α -излучения полоний опасен для живых организмов; при работе с ним или с его препаратами необходимо соблюдать особые меры защиты. Препараты полония хранят в свинцовых контейнерах. Сосуды, в которых находятся растворы солей полония, должны иметь отверстия, чтобы во избежание взрыва давление внутри сосуда уравновешивалось внешним давлением.

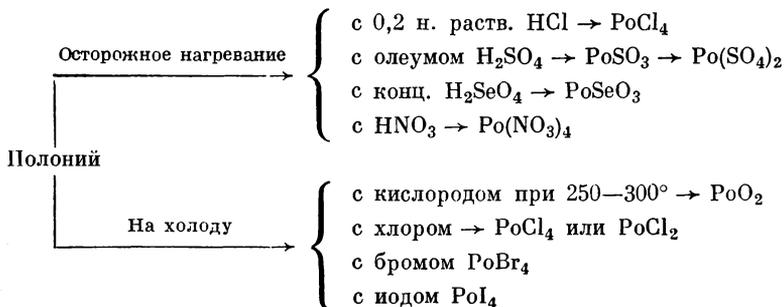
С химической точки зрения полоний по некоторым свойствам похож на теллур и висмут, так как он является гомологом теллура и соседом висмута по периодической системе. Из-за близости свойств висмут сопутствует полонию (так же, как радю сопутствует барий); отделение полония от висмута очень трудоемко. Так как электронная структура атома полония ($K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot O$, $6s^2 6p^4$) аналогична структуре атомов селена и теллура, то полоний в соединениях может иметь заряд $2-$, $2+$ (вероятно, и $3+$), $4+$ и $6+$. Как неметалл он может образовывать и ион Po^{2-} , который встречается в полонидах (например, Na_2Po), аналогичных сульфидам, селенидам и теллуридам.

Металлический полоний окисляется на воздухе и в кислороде ($250-300^\circ$), превращаясь в PoO_2 ; он взаимодействует при нагревании с галогенами, образуя тетрагалогениды полония; выше 700° взаимодействует с водородом, образуя PoH_2 .

Нормальный потенциал системы Po/Po^{4+} равен $+0,77$ в; металлический полоний растворяется в горячих кислотах — HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и т. д.

Элементарный полоний, осажденный на различных металлических пластинках, желтеет, а затем чернеет вследствие окислительного действия озона, который образуется из кислорода под действием α -излучения. Озон переводит полоний в окись PoO . В отличие от теллура металлический полоний нельзя получить восстановлением его соединений гидразином или двуокисью серы в кислой среде.

Ниже на схеме показаны химические превращения металлического полония.



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический полоний применяют в сплавах (например, никеля с марганцем).

В радиохимии полоний используют для проведения некоторых реакций разложения или синтеза под действием α -излучения. Например, кислород воздуха при этом озонируется, а вода превращается в перекись водорода.

Полоний, смешанный с бериллием, бором, натрием или калием, используют как источник нейтронов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны химические соединения полония, в которых он имеет заряд $2-$, $2+$, $4+$ и $6+$. Самые устойчивые соединения — четырех- и двухвалентного полония. По сравнению с соединениями кислорода, серы, селена и теллура соединений полония известно значительно меньше. В четырехвалентном состоянии полоний образует как простые, так и комплексные соединения.

Растворы соединений полония устойчивы в кислой и щелочной средах и неустойчивы в нейтральной, так как в этом случае они гидролитически разлагаются водой, превращаясь через промежуточные коллоидные растворы в гидроокиси.

Соединения двухвалентного полония

В двухвалентном состоянии полоний может быть электроотрицательным (т. е. проявляет неметаллический характер, например, в полипидах) или электроположительным в различных соединениях: PoH_2 , PoO , PoCl_2 , PoBr_2 , PoS , PoSO_3 , PoSeO_3 и др.

Полониды. Нагревая металлический полоний в кварцевом капилляре с различными металлами, удается получить полониды Na_2Po , Ag_2Po , ZnPo , NiPo , BePo , MgPo , CaPo , HgPo , PbPo_2 , PtPo_2 ; все они имеют серый цвет.

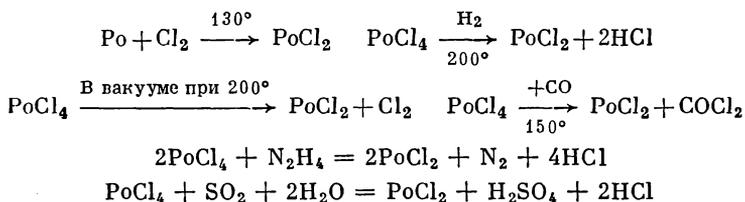
Дигидрид полония, PoH_2 , образуется при действии водорода на нагретый до 700° металлический полоний. Его можно получить взаимодействием 0,2 н. соляной кислоты с элементарным полонием, осажденным на магниевой или цинковой пластинке (которая служила непосредственным катодом для электролитического выделения полония из слабого солянокислого раствора). PoH_2 получают также электролизом 0,2 н. раствора H_2SO_4 , если использовать катод, на котором предварительно был осажден слой металлического полония.

Соединение PoH_2 неустойчиво, легко улетучивается, затвердевает при -36° , кипит при 37° и легко разлагается.

Окись полония, PoO , мало изучена. Она окрашена в черный цвет. Известна гидратированная окись полония $\text{PoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [или $\text{Po}(\text{OH})_2$]

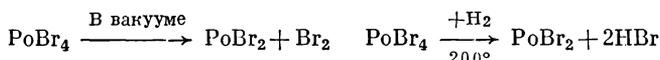
амфотерного характера (как и гидроокись теллура); растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей.

Двуххлористый полоний, PoCl_2 , получают действием газообразного хлора на нагретый приблизительно до 130° металлический полоний или разложением четыреххлористого полония PoCl_4 в вакууме (200°). Он образуется также в процессе восстановления четыреххлористого полония водородом (200°), окисью углерода (150°), As_2O_3 , а также при восстановлении четыреххлористого полония в растворе гидразином или двуокисью серы:



PoCl_2 представляет собой рубиновые орторомбические кристаллы с т. пл. 350° (в закрытых капиллярах), которые выше 190° начинают сублимироваться. Если двуххлористый полоний восстанавливать нагреванием в атмосфере водорода или сероводорода, то получается металлический полоний. Раствор двуххлористого полония в разб. HCl окрашен в розовый цвет, а в разб. HNO_3 — в темно-красный.

Двухбромистый полоний, PoBr_2 , получают разложением четырехбромистого полония PoBr_4 в вакууме (200°), восстановлением четырехбромистого полония водородом (200°) или гидролизом на холоду:



PoBr_2 — твердое вещество коричневато-пурпурного цвета, сублимирующееся при 110° .

Моносulfид полония, PoS , получают, пропуская сероводород через кислый раствор двух- или четыреххлористого полония.

PoS — твердое черное вещество, растворимое в конц. HCl и трудно растворимое в sulfиде аммония, этиловом спирте, ацетоне, толуоле и т. д. Моносulfид полония разлагается бромом, гипохлоритом натрия, царской водкой и термически — выше 275° .

Sulfит двухвалентного полония, PoSO_3 (аналогичный соединениям SeSO_3 и TeSO_3), образуется, вероятно, при введении металлического полония в oleum.

Светло-красный sulfит PoSO_3 мало устойчив и через некоторое время превращается в $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$.

Селенит двухвалентного полония, PoSeO_3 , — темно-красное твердое вещество, которое получается при взаимодействии металлического полония и концентрированной селенистой кислоты (или SeO_3).

Соединения четырехвалентного полония

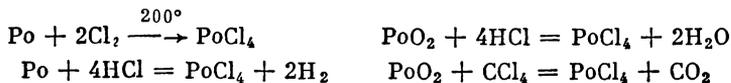
Известно довольно много устойчивых простых и комплексных соединений четырехвалентного полония; они достаточно хорошо изучены.

Из соединений общей формулы PoX_4 , где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- и т. д., можно получить соединения общей формулы $\text{Me}_2[\text{PoX}_6]$, в которых $\text{Me}^+ = \text{Na}^+$, K^+ и пр.); аналогичны соединения с ионами Te^{4+} , Pb^{4+} , Sn^{4+} , Pt^{4+} и т. д.

Двуокись полония, PoO_2 , получают нагреванием металлического полония до 250° в кислороде. Она имеет ионную решетку и существует в виде двух кристаллических модификаций (тетрагональной и кубической центрированной) желтого цвета. Кубическая модификация устойчива на холоду и образуется при охлаждении тетрагональной модификации.

Легкое нагревание приводит к тому, что двуокись полония становится коричневой, нагревание до 500° в вакууме ведет к разложению. Восстановлением в токе водорода (200°) PoO_2 можно перевести в металлический полоний.

Четыреххлористый полоний, PoCl_4 , получают действием газообразного хлора на металлический полоний, нагретый приблизительно до 200° , растворением металлического полония в разбавленной соляной кислоте и нагреванием двуокиси полония (200°) с газообразным HCl или CCl_4 :



PoCl_4 представляет собой твердое желтое вещество, которое плавится в атмосфере хлора, превращаясь в светло-желтую (или темно-красную при 350°) жидкость. Т. кип. 390° ; пары окрашены в пурпурно-коричневый цвет, а выше 500° — в зеленовато-голубой.

Четыреххлористый полоний гигроскопичен, гидролизуется водой, трудно растворяется в этиловом спирте, ацетоне и восстанавливается SO_2 до PoCl_2 . При длительном нагревании до 300° на воздухе или в кислороде из PoCl_4 образуется PoO_2 .

Четыреххлористый полоний дает с соляной кислотой гексахлорополониевую кислоту $\text{H}_2[\text{PoCl}_6]$, для которой известны соли аммония, калия, рубидия, цезия в виде зеленовато-желтых кубических кристаллов. Они изоморфны с соответствующими соединениями четырехвалентных платины и теллура.

Четырехбромистый полоний, PoBr_4 , образуется в процессе нагревания металлического полония до 250° в парах сухого брома, а также при растворении металлического полония или двуокиси полония в бромистоводородной кислоте (200 — 250°).

PoBr_4 — кубические кристаллы красно-карминового цвета с т. пл. около 330° . Обработкой PoBr_4 раствором HBr можно получить красно-карминовый раствор гексабромполониевой кислоты $\text{H}_2[\text{PoBr}_6]$, для которой известны бромполонаты: $\text{Cs}_2[\text{PoBr}_6]$ — красно-кирпичного цвета, $(\text{NH}_4)_2[\text{PoBr}_6]$ — красно-оранжевого цвета.

Известно также зеленое соединение состава PoBr_2Cl_2 .

Четырехиодистый полоний, PoI_4 , получают нагреванием металлического полония до 40° в парах иода и действием иодистоводородной кислоты на двуокись полония или на четыреххлористый полоний в разб. HCl .

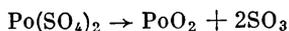
PoI_4 — летучее твердое черное вещество, которое при нагревании до 200° частично разлагается. Четыреххлористый полоний гидролизуется водой, растворяется в этиловом спирте и ацетоне и трудно растворяется в HCl , HNO_3 , CH_3COOH , CHCl_3 , CCl_4 . Нагреванием с сероводородом PoI_4 можно восстановить до элементарного полония.

С иодистоводородной кислотой четырехиодистый полоний образует гексаиодополониевую кислоту $\text{H}_2[\text{PoI}_6]$, соли которой до настоящего времени не выделены.

Дисульфат полония (сульфат четырехвалентного полония), $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$, получают растворением четыреххлористого полония или гидратированной двуокиси полония в 0,5—5 н. растворе H_2SO_4 :



Безводный сульфат четырехвалентного полония белого цвета, устойчив до 400° , выше этой температуры разлагается согласно уравнению

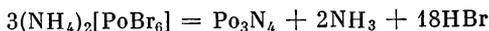


Сульфат четырехвалентного полония в водном растворе образует целый ряд неустойчивых гидратов различной окраски.

В результате гидролиза сульфата четырехвалентного полония получают основной сульфат белого цвета.

Тетранитрат полония, $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$, желтого цвета образуется при растворении металлического полония в азотной кислоте. Соединение гидролизуется с образованием основного нитрата полония.

Нитрид четырехвалентного полония, Po_3N_4 , получают, нагревая гексабромполонат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PoBr}_6]$ до 200° :



Po_3N_4 — твердое вещество темного цвета, которое разлагается со взрывом.

Соединения четырехвалентного полония с органическими соединениями.

Известны комплексные соединения катионов Po^{4+} с такими органическими реактивами, как ацетилацетон, дитизон, диэтилдитиокарбамат натрия, этилендиаминтетраацетат аммония.

Соединения шестивалентного полония

Из соединений шестивалентного полония упоминается только трехокись полония.

Трехокись полония, PoO_3 , осаждается на аноде из листового золота при электролизе раствора, содержащего малые количества полония.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авгит 195, 276
Айкшиит 508, 509
Акварини 147
Актиний 259
Актинолит 168
Актинот 195
Алебастр 194, 212
Алузит 94, 95, 277
Алюминаты 297
Алюминий (I) 317
Алюминий (II) 317
Алюминий (III) 272 и сл.
 алкильные производные 314, 315
 арильные производные 315
 ацетаты 305
 ацетилацетонат 316
 бромид 270, 301
 гексафтороалюминат см. Криолит
 гидрид полимерный 291
 гидроокись 294—296
 йодид 270, 301, 302
 карбид 304, 305
 квасцы 303
 минералы 272—281
 нитрат 304
 нитрид 303, 304
 окись 268, 276, 277, 292—294
 — электролиз 281—284
 ортофосфат 304
 очистка 284, 285
 получение 281—284
 применение 290
 сплавы 288—290
 сульфат 302, 303
 сульфид 271, 302
 физические свойства 265—267, 285
 фосфид 304
 фторид 269, 298
 хелатные соединения 316, 317
 химические свойства 266,
 267, 285—288
 хлориды 269, 299—301
- Алюмосиликаты 273—276
 структура 305—314
Альбит 273
Альмандин 276
Амазонит 114
Амблигонит 52
Ампаит 168
Анальцим 273
Ангидрит 194, 197, 211, 213
Англезит 427
Андалузит 276
Андрадит 195
Анкерит 167, 194
Анкилит 224
Анортит 195, 273
Антимонаты 502, 503
Антимонил хлористый 490
Антимонит см. Сурьмяный блеск
Аптофиллит 168
Апатит 196
 барневый 240
Арагонит 193, 194
Аргиродит 369—371
Арнольда основание 460
Асбест хризолитовый 169
Астраханит 182
Атомная теплота плавления 25
Атомные радиусы 21
Атомный вес 21
Атомный объем 22, 23
Ашарит 169
- Байерит 295, 296
Барий 239 и сл.
 амид 249, 253
 бикарбонат 255
 бисульфид 251
 бромид 143, 249
 гидрид 244
 — термическое разложение 242
 гидроокись 246, 247

- подид 143, 249, 250
 карбид 254
 карбонат 145, 254, 255
 метагерманат 387
 минералы 239, 240
 нитрат 145, 253
 нитрид 252, 253
 — термическое разложение 242
 окись 141, 244, 245
 — металлотермическое восстано-
 вление 241
 ортоплюмбат 461
 ортофосфат 254
 очистка 242
 перекись 245, 246
 полибромид 249
 полисульфиды 251
 получение 240—242
 — металлотермическим восстано-
 влением окиси (хлорида) 241
 — термическим разложением гид-
 рида 242
 — электролизом хлорида 242
 применение 243
 родизонат 255
 силикат 252
 сульфат 144, 251, 252
 сульфид 144, 250, 251
 физические свойства 137, 138, 242
 фосфид 253
 фторид 142, 247, 248
 химические свойства 138, 242, 243
 хлорид 142, 248, 249
 — металлотермическое восстано-
 вление 241
 — электролиз 242
 Барит 239, 240, 251
 переработка 240, 241
 Баритовая вода 247
 Баритоцелестин 224
 Бензиллитий 64
 Бензилнатрий 92
 Берилл 147
 переработка для получения берил-
 ля 148—150
 Бериллез 153
 Бериллий 146 и сл.
 алкильные производные 164, 165
 ацетат 164
 ацетилацетонат 165
 бериллаты 153, 157, 158
 бромид 143, 159, 160
 гидрид 155
 гидроокись 156, 157
 иодид 143, 160
 карбид 163
 карбонат 145, 163, 164
 минералы 146—148
 — переработка 148—150
 нитрат 145, 162
 нитрид 161
 окись 141, 155, 156
 ортосиликат 164
 очистка 151
 получение 147—151
 — металлотермическим восста-
 новлением галогенидов 150, 151
 — — — окиси 151
 — электролизом $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$ расплава
 применение 153, 154
 сульфат 144, 161
 сульфид 144, 160
 физические свойства 137, 138,
 151, 152
 фосфаты 162, 163
 фосфид 162
 фосфиты 163
 фторид 142, 158
 хелатные соединения 165
 химические свойства 138, 152,
 153
 хлорид 142, 158, 159
 Бериллонит 148
 Бертолетова соль 105
 Бёмит 277
 Биотит 95, 169, 274, 275
 Бисмит 509
 Бокситы 277
 переработка 278—281
 Борацит 169
 Боронатрокальцит 196
 Бромелит 148
 Бромкарналлит 104
 Бромсильвин 104
 Бруцит 167
 Брюстерит 224, 240
 Буланжерит 476
 Бура 66, 91, 92

 Ванадинит 428
 Везувиан 195
 Вермикулит 169
 Висмут 507 и сл.
 коллоидный, получение 511
 — применение 515
 минералы 508, 509
 очистка 511, 512
 получение 509—511
 применение 514, 515
 сплавы 515
 физиологическое действие 514
 физические свойства 471, 512

- химические свойства 512—514
- Висмут (I)
 бромид 516
 иодид 516
 хлорид 516
- Висмут (II)
 бромид 517
 иодид 517, 518
 окись 516
 оксиидид 518
 селенид 518
 сульфид 518
 хлорид 516, 517
- Висмут (III)
 алкильные соединения 529, 530
 арильные соединения 529, 530
 ацетат 528
 бромид 523
 иодид 523, 524
 подосульфид 526
 карбонат основной 528, 529
 нитрат 527, 528
 — восстановление 510
 нитрид 527
 окись 519, 520
 — восстановление 509, 510
 — тригидрат 520, 521
 оксихлорид 522, 523
 ортофосфат 528
 селенид 527
 сульфат 526, 527
 — восстановление 410
 сульфид 525, 526
 — восстановление 511
 — модификации 525
 тригидрид 519
 трицианид 529
 фосфид 528
 фторид 521
 хелатные соединения 530
 хлорид 521, 522
 — восстановление 510
 хлорсульфид 526
- Висмут (IV)
 окись 531
 хлорид 531
- Висмут (V)
 окись 472, 532
 сульфид 533
 фторид 472, 533
- Висмутаты 532, 533
- Висмутил
 бромид 523
 гидроокись 520
 иодид 525
 карбонат 528
 нитрат 528
- фторид 521
 хлорид 510, 511, 522, 523
- Висмутин 508
 Витерит 240
 Волластонит 194
 Воробьевит 124, 147
 Вульфенит 428
- Гадолинит 148
 Галлий 318 и сл.
 минералы 318
 очистка 322
 получение 319—322
 — из германита 321
 — из отходов производства алюминия 319, 320
 — — — цинка 320, 321
 — электролизом гидроокиси 321
 применение 323—325
 физические свойства 265—267, 322, 323
 химические свойства 266, 267, 322, 323
- Галлий (I)
 закись 331
 сульфид 331, 332
- Галлий (II)
 окись 330
 сульфид 331
 фторид 330, 331
 хлорид 331
- Галлий (III)
 алкильные производные 329
 арильные производные 330
 ацетилацетонат 330
 бромид 270, 327, 328
 гидрид 325
 гидроокись 326, 327
 — электролиз 321
 иодид 270, 328
 нитрат 328, 329
 нитрид 328
 окись 268, 326
 оксинат 330
 сульфат 328
 сульфид 271, 328
 феррицианид 329
 фторид 269, 327
 хлорид 269, 327
- Галлуазит 275
 структура 311
- Гейландит 274
 Гелиодор 147
 Гельвин 148
 Гексаамминогнийбромид 180
 Гексабромоловянная кислота 421

- Гексабромостаннаты 421
 Гексабромосурьмяная кислота 504
 Гексагидрит 168, 182
 Гексагидроксостаннаты 418
 Гексагидроксурьмяная кислота 502
 Гексафенилолово 425
 Гексафторогерманиевая кислота 389
 Гексафтороплюмбаты 464
 Гексафторостаннаты 419
 Гексахлороловянная кислота 420
 Гексахлороплюмбаты 465, 466
 Гексахлоросвинцовая кислота 465
 Гексахлорсурьмяная кислота 504
 Гексаэтилдистаннат 425
 Германий 369 и сл.
 минералы 370
 очистка 373, 374
 получение 373
 применение 376, 377
 сплавы 375
 физиологическое действие 376
 физические свойства 361, 362, 374, 375
 химические свойства 362, 375, 376
 экстракция из руд 371—373
 Германий (II)
 бромид 366, 380, 381
 гидрид полимерный 377, 378
 гидроокись 378, 379
 имид 382
 нодид 366, 381
 нитрид 382
 окись 364, 378
 селенид 382
 сульфид 367, 381, 382
 фторид 365, 379
 хлорид 365, 379, 380
 Германий (IV)
 алкильные соединения 392—394
 арильные соединения 392—394
 бромид 368, 390
 гетерополисоєдинєния 387
 гидриды 383, 384
 двуокись 373, 384—386
 дихлорацетилацетонат 395
 имид 392
 нодид 368, 390
 нитрид 373, 392
 селенид 391
 сульфат 391
 сульфид 367, 373, 384, 391
 фосфид 392
 фторид 368, 388
 хелатные соединения 395
 хлорид 368, 389, 390, 393
 цианид 390
 Германит 321, 370, 371
 Германобромоформ 381
 Германо-12-вольфрамовая кислота 388
 Германоиодоформ 381
 Германо-12-молибденовая кислота 387, 388
 Германохлороформ 375, 376, 380
 Гиалофан 240
 Гидраргиллит 277, 295, 296
 Гидроборацит 169, 196
 Гидроксооловянная кислота 417
 Гидроксоплюмбаты 439, 463, 464
 Гидроксоплюмбиты 444, 445
 Гиперстен 168
 Гипс 194, 197, 211, 212
 строительный 212, 213
 Глауберит 66, 197, 211
 Глауберова соль 66, 83
 Глет 443
 Глинозем 275
 Гриньяра реактивы см. Магнийорганические соединения
 Гроссулар 194, 276
 Даналит 148
 Датолит 195
 Десмин 196, 274
 Диаманитные вещества 30
 Диаспор 277
 Дибутилбериллий 165
 Дигерман 384
 Диметилбериллий 164, 165
 Диоксалатоталлиевая кислота 359
 Диопсид 194
 Дипропилбериллий 165
 Дистен 276
 Дифенилмагний 188
 Дифенилолово 413
 Дифенилсурьмяная кислота 506
 Диэтилбериллий 165
 Диэтилмагний 188
 Диэтилолово 413
 Диэтилталлийхлорид 358
 Доломит 167, 170, 194
 Друде — Лоренца теория 17
 Дюлонга — Пти закон 25
 Дюралюминий 289
 Изумруд 147
 Ильваит 195
 Индий 332 и сл.
 минералы 332
 очистка 334, 335
 получение 332—334
 применение 337, 338
 сплавы 337, 338

- физические свойства 265—267,
 335, 336
 химические свойства 266, 267, 336
- Индий (I)**
 бромид 344
 закись 344
 иодид 344
 сульфид 341, 344, 345
 хлорид 344
- Индий (II)**
 бромид 343
 иодид 343
 окись 343
 сульфид 343
 хлорид 343
- Индий (III)**
 алкильные производные 341, 342
 арильные производные 342
 ацетилацетонат 342
 бромид 270, 340
 гидрид 338, 339
 гидроокись 339
 иодид 270, 340
 нитрат 341
 нитрид 341
 окись 335, 268, 339
 оксинат 342
 сульфат 341
 сульфид 271, 340, 341
 фосфид 341
 фторид 269, 339, 340
 хелатные соединения 342
 хлорид 269, 340
- Ионные радиусы** 22
- Жадит** 276
Жамесонит 476
- Каннит** 94, 168, 182
Калиевая селитра 94, 108, 109
Калий 93 и сл.
 антимонат 503
 ацетилацетонат 113, 114
 бензоилацетонат 113, 114
 бикарбонат 112
 бисульфат 107, 108
 бисульфит 107
 бифторид 103
 бихромат 113
 бромат 113
 бромид 103, 104
 вольфрамат 113
 гексагидроксоп्लомбат 463
 гексафторогерманат 389
 гексафторосиликат 113
 гидрид 100
 гидроокись 101, 102
 — восстановление 96, 97
 — электролиз 95, 96
 гидросульфит 113
 дицикриламинат 95
 дитионат 113
 извлечение из морской воды 95
 изотиоцианат 113
 иодат 113
 иодид 104
 карбонат 111, 112
 — восстановление 96, 97
 метаванадат 113
 метасиликат 113
 метафосфаты 111
 минералы 93—95
 надперекись 101
 нитрат 108—110
 нитрит 108
 окись 100, 101
 ортофосфаты 110, 111
 октафтороплкомбат 464
 очистка 97
 паравольфрамат 113
 парамолибдат 113
 перекись 100, 101
 периодаты 113
 перхлорат 113
 полисульфиды 106
 пироселенит 113
 получение 95—97
 — восстановлением едкого кали
 96, 97
 — электролизом расплавленного
 едкого кали 95, 96
 — — хлорида калия 96
 применение 99
 селенат 113
 селенид 113
 селенит 113
 сульфат 107
 сульфид 106
 сульфит 106, 107
 теллурид 113
 тетрасиликат 113
 тетратионат 113
 тиосульфат 113
 тиоцианат 113
 физические свойства 40, 41, 97
 формиат 111
 фторид 102, 103
 химические свойства 41, 97—99
 хлорат 105
 хлорид 94, 103
 — восстановление 96, 97
 — электролиз 96

- хлорит 113
 хромат 113
 цианид 112, 113
 Кальциевая селитра 197
 Кальций 191 и сл.
 амид 214
 ацетат 220
 ацетилацетонат 222
 бикарбонат 220
 бисульфид 211
 бифторид 207
 бромид 143, 208, 209
 гидрид 201, 202
 гидроокись 204, 205
 гипохлорит 210
 дисилицид 221
 иодид 143, 209, 210
 — металлотермическое восстановление
 карбид 218
 карбонат 192, 218—220
 карбонаты двойные 220
 метагерманат 386
 минералы 192—197
 моносилицид 222
 надперекись 205
 нитрат 145, 214
 нитрид 213, 214
 окись 141, 202—204
 металлотермическое восстановление 199
 оксалат 220
 ортоплюмбат 461
 ортофосфаты 215—217
 очистка 199
 перекись 205
 пикролонат 222
 пирофосфат 217
 получение 197—199
 — металлотермическим восстановлением иодида (хлорида, окиси) 198, 199
 — электролизом расплавленного хлорида 198
 применение 201
 сульфаты 144, 211—213
 сульфид 144, 210, 211
 триметафосфат 217
 физические свойства 137, 138, 199
 фосфид 214, 215
 фторид 142, 205—207
 хелатные соединения 222, 223
 химические свойства 138, 199—201
 хлорид 142, 207, 208
 — металлотермическое восстановление 198
 — электролиз 198
 — цианамид 220, 221
 Кальцийалюминийгидрид 292
 Кальцит 192, 193, 197, 219
 Канфилдит 370
 Каолинит 275
 образование 313
 структура 311
 Карналлит 94, 115, 167, 170, 171
 Касситерит 396, 397
 Квасцы
 алюминиевые 303
 алюмокалиевые 94
 Кизерит 168, 170, 182
 Кларк, определение 37
 Клиноцоизит 195, 276
 Ковкость металла 31
 Колеманит 196
 Корунд 276
 Криолит 65, 277, 281—284, 298, 299
 Кристаллические системы
 гексагональная 13, 15, 16
 кубическая гранецентрированная 13, 15
 — объемноцентрированная 13, 16
 моноклинная 13
 ромбическая (орторомбическая) 13
 тетрагональная 13
 триклинная 13
 Крокоит 428, 455
 Купроалюмины 289

 Лазурит 274
 Лампрофиллит 224
 Ларсенит 428
 Левкофанит 148
 Лейцит 95, 274
 Ленидолит 52, 114, 115, 275
 переработка для получения лития 52, 53
 — — рубидия 115
 — — цезия 126
 Литий 51 и сл.
 алкильные производные 63, 64;
 см. также Метиллитий, Этиллитий
 амид 61
 арильные производные 63, 64;
 см. также Бензиллитий, Фениллитий
 бикарбонат 63
 бромид 60
 галлоидогидрид 325, 326
 гидриды 56, 57
 гидроокись 58
 гидросульфид 61

- имид 61
 иодид 60
 карбид 62
 карбонат 62, 63
 метагерманат 386
 нитрат 62
 нитриды 61
 окись 57
 ортофосфат 62
 перекись 57, 58
 получение 53, 54
 применение 55, 56
 распространенность в природе 51, 52
 силицид 63
 сульфаты 61
 сульфид 60
 физические свойства 40, 41, 54
 фторид 59
 химические свойства 41, 54, 55
 хлорид 59
 — электролиз 54, 58
Литийалюминийгидрид 291, 292
Литиофилит 52
- Магнезиальный цемент** 179
Магнезит 167, 170
Магний 166 и сл.
 ацетилацетонат 191
 бикарбонат 187
 бисульфид 181, 182
 бромид 143, 179, 180
 гидрид 175
 гидроокись 176, 177
 иодиды 143, 180, 181
 карбиды 186, 187
 карбонаты 145, 187
 минералы 167—169, 182
 нитрат 145, 183, 184
 нитрид 183
 окись 141, 166, 171, 172—176
 оксихлорид 179
 ортоарсенаты 186
 ортогерманат 387
 ортофосфаты 184—186
 очистка 172
 перекись 176
 получение 170—172
 — восстановлением окиси (хлорида) 171, 172
 — из морской воды 170
 — электролизом расплавленного карналлита 171
 применение 174, 175
 сульфат 144, 182, 183
 сульфид 144, 181
- физические свойства 137, 138, 172, 173
 фосфид 184
 фторид 142, 177, 178
 хелатные соединения 190, 191
 химические свойства 138, 173, 174
 хлорид 142, 178, 179
Магнийорганические соединения 188—190
Магнитная восприимчивость 29, 30
 удельная 29, 30
Маргарит 196, 275
Массикот 443
Мезоторий 256, 258
Мергели 275
Метагерманат
 меди 387
 серебра 387
Метагерманаты 386, 387
Метагерманцевая кислота 385
Метапюмбаты 460, 461
Метиллитий 63
Миметезит 428
Минералогическая шкала 31
Мирабилит 66
Моногерман 383, 384
Монофенилсурьмы окись 496
Монтмориллонит, структура 311, 312
Мооса шкала твердости 31; см. также **Минералогическая шкала**
Морская пенка 169
Мусковит 95, 274
 структура 311, 312
- Натриевая селитра** 65, 85
Натрий 64 и сл.
 алкильные производные 92; см. также **Этилнатрий**
 амальгамы 69
 амид 85, 86
 антимонат 503
 арильные производные 92; см. также **Бензилнатрий**, **Фенилнатрий**
 бикарбонат 90
 бисульфат 83
 бисульфид 81
 бисульфит 82
 бромид 79
 гексагидроксопюмбат 463
 гидриды 71, 72
 гидроокись 73—77
 — восстановление 68
 — электролиз 66, 67
 гипохлорит 79, 80

- иодид 79
 карбид 69
 карбонат 65, 76, 87—90
 — восстановление 68
 метагерманат 386
 метасиликат 91
 метафосфаты 87
 нитрат 85
 нитрид 84
 нитрит 84, 85
 окись 72
 ортофосфаты 86, 87
 очистка 68
 перекись 72, 73
 пиросульфат 83
 пиросульфит 82
 пирофосфат 87
 полисульфиды 81
 получение 66—68
 — восстановлением гидроокиси натрия 68
 — электролизом расплава едкого натра 66, 67
 — — — хлорида натрия 67, 68
 применение 70, 71
 распространенность в природе 65, 66
 сплавы 70, 71
 сульфат 78, 82, 83, 88
 сульфид 80, 81
 сульфит 81, 82
 тетраборат см. Бора
 тиосульфат 84
 физические свойства 40, 41, 68, 69
 формиат 76
 фосфид 86
 фторид 77
 химические свойства 41, 69, 70
 хлорат 80
 хлорид 65, 77—79
 — восстановление 68
 — электролиз 67, 68
 цианид 90
 этилат 70
 Натрийтрифенилсвинец 469
 Натролит 273
 Нернста уравнение 36
 Нефелин 274
 Нефрит 168
 Нозсан 274

 Оксалаптоантимониты 497
 Оксалаптоиндаты 342
 Окситиоантимонаты 505
 Октафтороплюмбаты 464
 Оливин 168

 Олово 395 и сл.
 извлечение из руд 397, 398
 минералы 396, 397
 модификации 401, 402
 получение 398—400
 — восстановлением двуокиси 398, 399
 — рекуперацией из отходов белой жести 399, 400
 — электролизом растворов Sn(II) и Sn(IV) 399
 применение 405
 очистка 400, 401
 сплавы 402, 403, 405
 физические свойства 361, 362, 401—403
 химические свойства 363, 403—405
 Олово (II)
 алкильные соединения 413
 арильные соединения 413
 бромид 366, 411
 гидроокись 407, 408
 иодид 366, 411, 412
 окись 364, 406, 407
 сульфат 413
 сульфид 367, 412, 413
 фторид 365, 409
 хелатные соединения 414
 хлорид 365, 409, 410
 Олово (IV)
 алкильные соединения 424—426
 арильные соединения 424, 425
 бромид 368, 421
 гидрид 415
 иодид 368, 422
 кислоты 417, 418
 купферронат 426
 окись 367, 415, 416
 — восстановление 398, 399
 сульфат 424
 сульфид 422, 423
 фторид 368, 419
 хелатные соединения 426
 хлорид 368, 419, 420
 — восстановление 399
 Оловянная бронза 422
 α-Оловянная кислота 417, 418
 β-Оловянная кислота 417, 418
 Оловянный пирит см. Станнин
 Ортогерманаты 387
 Ортогерманиевая кислота 385
 Ортоклаз 95, 273
 Ортоплюмбаты 459, 461, 462

 Парамагнитные вещества 30

- Пентагерманат серебра 387
 Пентагерманиевая кислота 385
 Пероксигерманаты 387
 Персидский шпат см. Барит
 Пинка соль 420, 421
 Пироморфит 428
 Пироп 168, 276
 Пластичность металла 30
 Плотность 23
 Полевые шпаты 273
 Полигалит 94, 168, 182, 197, 211
 Поллуцит 114, 115, 124
 переработка для получения цезия
 124—126
 Полониды 539
 Полоний 534 и сл.
 выделение из руд 536
 модификации 537
 получение 536, 537
 применение 539
 распространенность в природе
 535, 536
 физико-химические свойства 537,
 538
 Полоний (II)
 бромид 540
 гидрид 539
 окись 539
 селенит 540
 сульфид 540
 сульфит 540
 хлорид 540
 Полоний (IV)
 ацетилацетонат 542
 бромид 541, 542
 двуокись 541
 дитизонат 542
 иодид 542
 нитрат 542
 нитрид 542
 сульфат 542
 хлорид 541
 Полоний (VI), трехокись 543
 Потенциалы понизации 18, 25—27
 Прегнит 196, 276
 Пространственная решетка 12
 период 12
 элементарная ячейка 12
 Радий 256 и сл.
 азид, термическое разложение 259
 бромид 143, 262
 гидроокись 261
 извлечение из руд 257—259
 изотопы 256, 258, 259
 подат 262
 иодид 143, 262
 карбонат 145, 262
 осаждение соединений в тонких
 слоях 263
 получение разложением азиды 259
 — электролизом амальгамы 259
 применение 260
 распространенность в природе
 256, 257
 сульфат 144, 262
 физиологическое действие 260
 физические свойства 137, 138, 259
 фторид 142, 261
 химические свойства 138, 259
 хлорид 142, 261, 262
 Радиотеллур 535
 Рвотный камень 497
 Роговая обманка 195, 276
 Родонит 194
 Роме де л'Исле закон 12
 Рубидий 114 и сл.
 амид 122
 бромид 120, 121
 гексабромантимонат 499
 гидрид 119
 гидроокись 120
 — восстановление 117
 иодид 121
 карбонат 116, 122
 — восстановление 117
 минералы 114, 115
 надцерекись 119, 120
 нитрат 122
 окись 119
 очистка 117
 перекись 119
 перхлорат 121
 пиросульфат 121
 полигалогениды 121
 получение 116, 117
 применение 118
 сульфаты 121
 сульфид 121
 физические свойства 40, 41, 117
 фосфаты 122
 фторид 120
 химические свойства 41, 117, 118
 хлорат 121
 хлорид 120
 — восстановление 116, 117
 Свинец 426 и сл.
 минералы 427, 428
 очистка 432—434
 получение лабораторное 431, 432
 — промышленное 429—431

- применение 440, 441
 сплавы 435—437
 физиологическое действие 440
 физические свойства 361, 362, 434—437
 химические свойства 363, 437—440
- Свинец (I)**
 бромид 441
 закись 441
 подид 441
 сульфат 441
 хлорид 441
- Свинец (II)**
 азид 451
 алкильные соединения 455, 456
 арильные соединения 455, 456
 ацетат 443, 454, 455
 бензоилацетонат 457
 бромид 366, 438, 447
 бутилмеркаптан 456
 гексагидроксоплюмбат 463, 464
 гексаметафосфат 453
 гидроокись 443, 444
 иодид 366, 438, 447
 карбонат 453, 454
 — основной 454
 нитрат 451, 452
 окись 364, 442, 443
 — восстановление 431, 432
 — модификация 443
 оксихлорид 447
 ортоплюмбат 461, 462
 ортофосфат 453
 пикролонат 457
 селенид 438
 сульфат 438, 449—451
 сульфид 367, 438, 448, 449
 — восстановление 431, 432
 теллурид 438
 тетраметафосфат 453
 триметафосфат 452, 453
 фторид 365, 438, 445
 хелатные соединения 456, 457
 хлорид 365, 438, 439, 445, 446
 хромат 455
 этилмеркаптан 456
- Свинец (IV)**
 алкильные соединения 466—469
 арильные соединения 466—469
 ацетат 466
 гидрид 458
 двуокись 367, 458—460
 — восстановление 431
 ортофосфат 466
 сульфат 466
 фторид 368, 464
 хлорид 368, 465
- Свинцовая примочка 455
 Свинцовые белила 454
 Свинцовый блеск 427
 переработка 429, 430
 Свинцовый сурик 428, 458, 461, 462
 Селитра
 бариевая 240
 индийская см. Калиевая селитра
 чилийская см. Натриевая селитра
- Сенаромонит 476
 Серпентин 169
 Силлиманит 276
 Силумины 288, 289
 Сильвин 94, 115
 Скаполит 196
 Сколецит 196, 274
 Слюды 274, 275
 Содалит 274
 Спессертин 276
 Сподумен 51, 52, 276
 переработка для получения лития 52, 53
- Стапнин 397
 Стронцианит 223
 переработка для получения стронция 224
- Стронций 223 и сл.
 бикарбонат 238
 бисульфид 234
 борид 238
 бромид 143, 232
 гидрид 228
 — разложение 226
 — — термическое 225
 гидроокись 230
 иодид 143, 232, 233
 карбид 237
 карбонат 145, 237
 метагерманат 386
 минералы 223, 224
 нитрат 145, 235, 236
 нитрид 235
 — термическое разложение 225
 окись 141, 228, 229
 — металлотермическое восстановление 225
 ортоарсенат 236, 237
 ортосиликат 238
 ортофосфат 236
 очистка 225
 перекись 229, 230
 полисульфид 234
 получение 224, 225
 — металлотермическим восстановлением окиси (хлорида) 225
 — термическим разложением гидроксида (нитрида) 225

- получение электролизом расплавленных галогенидов 225
 применение 227, 228
 родизонат 238
 силицид 238
 сульфат 144, 234, 235
 сульфид 144, 233, 234
 физические свойства 137, 138, 225, 226
 фосфид 236
 фторид 142, 230, 231
 химические свойства 138, 226, 227
 хлорид 142, 231, 232
 — металлотермическое восстановление 225
- Стронциоапатит 224
 Стронциокальцит 224
 Сульфатоантимониты 497
 Суперфосфат 215, 216
 Сурьма 475 и сл.
 взрывчатая 479
 желтая 479
 минералы 476, 477
 модификации 479, 480
 очистка 479
 получение 477, 478
 — восстановлением антимонита 477, 478
 — электролитическое 478
 применение 482
 серая 480
 физиологическое действие 481
 физические свойства 471, 479, 480
 химические свойства 480, 481
 черная 480
- Сурьма (III)
 алкильные соединения 495, 496
 арильные соединения 496
 гетероциклические соединения 497, 498
 бромид 474, 490, 491
 иодид 474, 491
 нитрат 494, 495
 окись 473, 485—487
 оксидбромид 491
 оксихлорид 490
 ортофосфат 495
 селенид 494
 сульфат 494
 сульфиды 473, 491—494
 фторид 473, 488
 хелатные соединения 496, 497
 хлорид 473, 488—490
 — восстановление 478
- Сурьма (IV)
 окись 498, 499
 сульфид 499, 500
- хлорид 499
 Сурьма (V)
 алкильные соединения 506
 арильные соединения 506
 иодид 505, 506
 окись 501, 502
 оксисульфид 505
 оксихлорид 504
 селенид 505
 сульфид 505
 фторид 472, 503
 хелатные соединения 506
 хлорид 503, 504
 хлорсульфид 505
- Сурьмянистый водород 484, 485
 Сурьмяный ангидрид см. Сурьма (V), окись
 Сурьмяный блеск 476, 477
- Таллий 345 и сл.
 изотопы 345
 получение 345, 346
 применение 347, 348
 распространенность в природе 345
 физические свойства 265—267, 346
 химические свойства 266, 267, 346, 347
- Таллий (I)
 азид 352
 ацетат 353
 ацетилацетонат 354
 бромат 353
 бромид 350
 гексахлорплатинат 354
 гидроокись 349, 350
 закись 349
 иодид 351
 карбонат 353
 нитрат 352
 нитрид 352
 ортофосфат 353
 перхлорат 353
 сульфат 352
 сульфид 351, 352
 тиоцианат 351
 феррицианат 353
 фторид 350
 хлорат 353
 хлорид 350
 хромат 353
 цианид 351
- Таллий (II)
 бромид 359
 хлорид 359

- Таллий (III)
 алкильные соединения 357, 358
 арильные соединения 358
 бромид 270, 356
 гидроокись 355
 диэтилацетонат 358
 иодид 270, 356
 нитрат 357
 окись 268, 354, 355
 оксинат 358
 сульфат 357
 сульфид 271, 357
 хелатные соединения 358, 359
 хлорид 269, 355, 356
 фторид 269, 355
 Таллийфенилдихлорид 358
 Тальк 168, 169
 Твердость металла 31, 32
 по Бринеллю 32
 по минералогической шкале 31
 Температура кипения 25
 Температура плавления 23—25
 Тенардит 66
 Тенардова синь 297
 Теплопроводность 29
 Тетрагидроксоантимониты 487, 488
 Тетрадимит 508
 Тетраметилсвинец 455, 467
 Тетраэдрит 476
 Тетраэтилсвинец 467
 Тиоантимонаты 505
 Тиоантимониты 494
 Тиостаннаты 423, 424
 Топаз 276
 структура 307
 Торолит 397
 Тремолит 168, 195
 Тригерман 384
 Триметилалюминий 314, 315
 Триметилвисмут 529
 Триметилгаллий 329
 Триметилдигаллан 325
 Триметилиндий 341
 Триметилсурьма 495
 окись 506
 сульфид 506
 Триметилталлий 357
 Триоксалатогаллаты 330
 Трипропилиндий 342
 Трифенилалюминий 315
 Трифенилвисмут 529, 530
 двухбромистый 533
 двухфтористый 533
 двуххлористый 533
 Трифенилгаллий 330
 Трифенилиндий 342
 Трифенилсвинец 468
 Трифенилсурьма 496
 Трифенилталлий 358
 Трифилин см. Литиофилит
 Триэтилалюминий 315
 Триэтилгаллий 329
 Триэтилендиамининдийхлорид 342
 Триэтилиндий 342
 Триэтилсурьма 495
 Триэтилталлий 357, 358
 Турмалин 197
 Тягучесть металла 31
 Тяжелый шпат 239

 Уваровит 195
 Удельная теплоемкость 25
 Удельный вес 23
 Ультрамарины 274
 структура 314
 Урановая смолка 256—258, 535
 переработка для извлечения радия
 257, 258

 Фенакит 148
 Фенилитий 63
 Фенилнатрий 92
 Фенилсурьмяная кислота 506
 Ферромагнитные вещества 30
 Филлипсит 196, 276
 Флогопит 275
 Флюорит 196, 197
 Форстерит 168
 Франций 133, 134
 изотопы 134
 получение 134
 химические свойства 134
 Фтороapatит 217

 Хаю закон 12
 Хендебергит 194
 Хлорная известь 210
 Хлороантимониты 499
 Хойландит 196
 Хризоберилл 147

 Цезий 123 и сл.
 азид, термическое разложение 127
 амид 132
 бромид 131
 гексафторогерманат 389
 гидрид 129
 гидроокись 130
 — восстановление 127
 иодид 131
 карбонат 133

- гидроокись, восстановление 127
 минералы 123, 124
 надперекись 130
 нитрат 132
 окись 129
 очистка 127
 перекись 130
 получение 126, 127
 — восстановлением гидроокиси
 (карбоната) 127
 — — хлорида 126, 127
 — термическим разложением
 азида 127
 применение 128, 129
 сульфат 132
 сульфид 131, 132
 физические свойства 40, 41, 127
 фосфид 132, 133
 фторид 130
 химические свойства 41, 128
 хлорид 130, 131
 — восстановление 126, 127
- Целестин 224
 переработка для получения строн-
 ция 224
- Цельзиан 240, 273
 Цеолиты 273, 274
 образование 313
- Церуссит 427, 428
 Цинкалюмины 289
 Циннвальдит 52, 275
- Шабазит 195, 273, 274
 Шенит 94, 168, 182
- Шкала атомных масс 21
 Шпинели 167, 277, 297, 298
- Щелочноземельные металлы 136—146;
 см. также Барий, Бериллий, Каль-
 ций, Магний, Радий, Стронций
- Щелочные металлы 39 и сл.; см. так-
 же Калий, Литий, Натрий, Руби-
 дий, Цезий
 восстановительные свойства 43
 гидратация 50
 окисление 43
 получение 50
 реакции с галогенами 43
 соединения 42—50
 электронная структура 39
- Эвклаз 148
 Эдмит 148
 Экасилиций 369
 Электродвижущая сила элемента 35,
 36
 Электродный потенциал 34
 и активность ионов раствора 36
 Электроотрицательность элементов 36
 Электропроводность 27, 29
 Электрохимический ряд напряжений
 34, 35
 Энстатит 168
 Эпидолит 195
 Эпидот 276
 Эпсолит 167, 168, 189
 Этиллигий 63
 Этилпатрий 92

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Характеристика металлов главных подгрупп периодической системы	7
Электронное строение	9
Кристаллическая структура	9
Теория металлического состояния и металлическая связь	17
Важнейшие физические, магнитные, механические и электрохимические свойства металлов главных подгрупп	21
Распространенность в земной коре	37
Главная подгруппа I группы периодической системы	39
Литий	51
Историческая справка	51
Распространенность в природе	51
Переработка сподумена и лепидолита	52
Получение металлического лития	53
Химические и физические свойства	54
Применение	55
Соединения (общие свойства)	56
Натрий	64
Историческая справка	64
Распространенность в природе	65
Получение металлического натрия	66
Очистка	68
Физические и химические свойства	68
Применение	70
Соединения (общие свойства)	71
Калий	93
Историческая справка	93
Распространенность в природе	93
Извлечение иона калия K^+ из морской воды	95
Получение металлического калия	95
Очистка	97
Физические и химические свойства	97
Применение	99
Соединения (общие свойства)	99
Рубидий	114
Историческая справка	114
Распространенность в природе	114
Переработка лепидолита	115
Получение металлического рубидия	116
Очистка	117
Химические и физические свойства	117
Применение	118
Соединения (общие свойства)	118
Цезий	123
Историческая справка	123
Распространенность в природе	123
Переработка поллуцита и лепидолита	124
Получение металлического цезия	126
Очистка	127
Химические и физические свойства	127
Применение	128
Соединения (общие свойства)	129

Франций	133
Главная подгруппа II группы периодической системы (щелочноземельные металлы)	136
Бериллий	146
Историческая справка	146
Распространенность в природе	147
Переработка берилловых руд	148
Получение металлического бериллия	150
Очистка	151
Химические и физические свойства	151
Применение	153
Соединения (общие свойства)	154
Магний	166
Историческая справка	166
Распространенность в природе	166
Извлечение ионов магния из морской воды	170
Получение металлического магния	170
Очистка	172
Физические и химические свойства	172
Применение	174
Соединения (общие свойства)	175
Кальций	191
Историческая справка	191
Распространенность в природе	191
Получение металлического кальция	197
Очистка	199
Физические и химические свойства	199
Применение	201
Соединения (общие свойства)	201
Стронций	223
Историческая справка	223
Распространенность в природе	223
Получение металлического стронция	224
Очистка	225
Химические и физические свойства	225
Применение	227
Соединения (общие свойства)	228
Барий	239
Историческая справка	239
Распространенность в природе	239
Получение металлического бария	240
Очистка	242
Химические и физические свойства	242
Применение	243
Соединения (общие свойства)	244
Радий	256
Историческая справка	256
Распространенность в природе	256
Добыча радия	257
Получение металлического радия	259
Химические и физические свойства	259
Применение	260
Соединения (общие свойства)	260
Главная подгруппа III группы периодической системы	264
Алюминий	272
Историческая справка	272
Распространенность в природе	272

Алюмосиликаты	273
Гидратированная и безводная окись алюминия	276
Другие минералы алюминия	277
Переработка бокситов	278
Получение металлического алюминия	281
Очистка	284
Физические и химические свойства	285
Применение	290
Соединения (общие свойства)	290
Галлий	318
Историческая справка	318
Распространенность в природе	318
Получение галлия	319
Получение металлического галлия	321
Очистка	322
Химические и физические свойства	322
Применение	323
Соединения (общие свойства)	325
Индий	332
Историческая справка	332
Распространенность в природе	332
Получение индия	332
Получение металлического индия	333
Очистка	334
Физические и химические свойства	335
Применение	337
Соединения (общие свойства)	338
Таллий	345
Историческая справка	345
Распространенность в природе	345
Получение таллия	345
Получение металлического таллия	346
Химические и физические свойства	346
Применение	347
Соединения (общие свойства)	348
Главная подгруппа IV группы периодической системы (металлы подгруппы германия)	360
Германий (экасилиций)	369
Историческая справка	369
Распространенность в природе	370
Экстракция германия из руд	371
Получение металлического германия	373
Очистка	373
Физические и химические свойства	374
Применение	376
Соединения (общие свойства)	377
Олово	395
Историческая справка	395
Распространенность в природе	396
Извлечение олова из руд	397
Получение металлического олова	398
Очистка	400
Физические и химические свойства	401
Применение	405
Соединения (общие свойства)	405
Свинец	426
Историческая справка	427

Распространенность в природе	427
Переработка свинцовых руд	429
Получение металлического свинца (лабораторные методы)	431
Очистка	432
Физические и химические свойства	434
Применение	440
Соединения (общие свойства)	441
Главная подгруппа V группы периодической системы	470
Сурьма	475
Историческая справка	475
Распространенность в природе	476
Получение металлической сурьмы	477
Рафинирование и очистка	479
Физические и химические свойства	479
Применение	482
Соединения (общие свойства)	482
Висмут	507
Историческая справка	507
Распространенность в природе	508
Получение металлического висмута	509
Получение коллоидного висмута	511
Очистка	511
Физические и химические свойства	512
Применение	514
Соединения (общие свойства)	515
Главная подгруппа VI группы периодической системы	534
Полоний	534
Историческая справка	535
Распространенность в природе	535
Выделение полония	536
Получение металлического полония	536
Физико-химические свойства	537
Применение	539
Соединения (общие свойства)	539
Предметный указатель	544

РИПАН Р., ЧЕТЯНУ И.

Неорганическая химия. Том 1

Редактор *Т. Т. Орловская*. Художник *А. Антонова*. Художественный редактор *Н. Г. Блинов*.
Технический редактор *Г. Б. Алюлина*. Корректор *О. Ф. Иванова*

Сдано в набор 29/XII 1970 г. Подписано к печати 17/VI 1971 г. Бумага № 1
60×901/16=17,63 бум. л. 35,25 печ. л., в т/ч 1 вкл. Уч.-изд. л. 35,32. Изд. № 3/5484
Цена 2 р. 78 к. Зак. 672

«ИЗДАТЕЛЬСТВО МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР.

Москва, Трехпрудный пер., 9

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Пе- риод 1	Группа IA												IIIА					IVА	VА	VIА	VIIА	Инертные газы
	1,00797 1 Н Водород	IIА	Атомные массы от- несены к $^{12}\text{C} = 12$										10,811 5 В Бор	12,01115 6 С Углерод	14,0067 7 N Азот	15,9994 8 O Кислород	18,9984 9 F Фтор	4,0026 2 He Гелий				
2	6,939 3 Li Литий	9,0122 4 Be Берил- лий																		20,183 10 Ne Неон		
3	22,9898 11 Na Натрий	24,312 12 Mg Магний	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIII			IB	IIБ	26,9815 13 Al Алюми- ний	28,086 14 Si Кремний	30,9738 15 P Фосфор	32,064 16 S Сера	35,453 17 Cl Хлор	39,948 18 Ar Аргон				
4	39,102 19 K Калий	40,08 20 Ca Кальций	44,956 21 Sc Скандий	47,90 22 Ti Титан	50,942 23 V Ванадий	51,996 24 Cr Хром	54,9381 25 Mn Марганец	55,847 26 Fe Железо	58,9332 27 Co Кобальт	58,71 28 Ni Никель	63,546 29 Cu Медь	65,37 30 Zn Цинк	69,72 31 Ga Галлий	72,59 32 Ge Германий	74,9216 33 As Мышьяк	78,96 34 Se Селен	79,904 35 Br Бром	83,80 36 Kr Криптон				
5	85,47 37 Rb Рубидий	87,62 38 Sr Строн- ций	88,905 39 Y Иттрий	91,22 40 Zr Цирко- ний	92,906 41 Nb Ниобий	95,94 42 Mo Молиб- ден	[99] 43 Tc Технеций	101,07 44 Ru Рутений	102,905 45 Rh Родий	106,4 46 Pd Палла- дий	107,870 47 Ag Серебро	112,40 48 Cd Кадмий	114,82 49 In Индий	118,69 50 Sn Олово	121,75 51 Sb Сурьма	127,60 52 Te Теллур	126,9044 53 J Иод	131,30 54 Xe Ксенон				
6	132,905 55 Cs Цезий	137,34 56 Ba Барий	138,91 57 La * Лантан	178,49 72 Hf Гафний	180,948 73 Ta Тантал	183,85 74 W Воль- фрам	186,2 75 Re Рений	190,2 76 Os Осмий	192,2 77 Ir Иридий	195,09 78 Pt Платина	196,967 79 Au Золото	200,59 80 Hg Ртуть	204,37 81 Tl Таллий	207,19 82 Pb Свинец	208,980 83 Bi Висмут	(210) 84 Po Полоний	(210) 85 At Астатин	(222) 86 Rn Радон				
7	(223) 87 Fr Франций	(226) 88 Ra Радий	(227) 89 Ac ** Актиний																			
				* 6	140,12 58 Ce Церий	140,907 59 Pr Празе- одим	144,24 60 Nd Неодим	(147) 61 Pm Прометий	150,35 62 Sm Самарий	151,96 63 Eu Европий	157,25 64 Gd Гадоли- ний	158,924 65 Tb Тербий	162,50 66 Dy Диспро- зий	164,930 67 Ho Гольмий	167,26 68 Er Эрбий	168,934 69 Tm Тулий	173,04 70 Yb Иттербий	174,97 71 Lu Лютеций				
				** 7	232,038 90 Th Торий	(231) 91 Pa Протак- тиний	238,03 92 U Уран	(237) 93 Np Непту- ний	(244) 94 Pu Плутон- ний	(243) 95 Am Амери- ций	(247) 96 Cm Кюрий	(247) 97 Bk Берклий	(252) 98 Cf Кали- форний	(254) 99 Es Эйн- штейний	(257) 100 Fm Фермий	(257) 101 Md Менде- леев	(255) 102 (No) (Нобе- лий)	(256) 103 Lw Лоурен- сий				

Примечание. В скобках указаны массовые числа самых устойчивых изотопов.