

Неметаллы

Общая характеристика неметаллов

К неметаллам относятся 22 элемента:

Группы	III	IV	V	VI	VII	VIII
I					H	He
II	B	C	N	O	F	Ne
III		Si	P	S	Cl	Ar
IV			As	Se	Br	Rr
V			Sb	Te	I	Xe
VI				Po	At(астат)	Rn(радон)

Полуметаллы

Периоды

S-элементы

P-элементы

Резкой границы между металлами и неметаллами нет. Неметаллы расположены в правом верхнем углу период системы Д.И. Менделеева (Два S-элемента (H₂ и He) и остальные P-элементы).

Атомы всех неметаллов характеризуются сродством к электрону, причем чем оно больше тем сильнее проявляются неметаллические свойства (т.е. способность присоединять электроны выступают в качестве окислителей в свободном состоянии).

Усиливается
(по периоду).

Усиливается
(по группе)

Окислительная способность элементов выражается тем сильнее, чем больше электронов в наружном слое и меньше радиус атома. Следовательно, окислительные свойства в периоде слева направо увеличивается, а

в группе снизу вверх.

(Самый активный окислитель— фтор).

Если неметалл реагирует с более активным неметаллом, то он проявляет восстановительные свойства.

С водородом неметаллы образуют летучие соединения причем некоторые из них в водных растворах диссоциируют с отщеплением H⁺, т.е. являются кислотами. Анионы этих бескислородных кислот (Cl, I, S⁻²) проявляет восстановительные свойства.

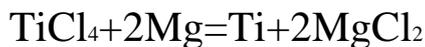
Легкие конструктивные металлы

Элементы IV B группы Ti, Zr, Hf¹⁰⁴, Cu.

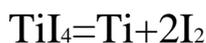
(n-1)d²nS². Высшая положительная валентность +4. Степени окисления +3 и +2 нестойки, прочность их убывает в направлении Ti-Hf.

FeTiO₃-ильмент,
FeTiO₃*nFe₃O₄-титаномагнетит,
TiO₂-рутил,
CaTiSiO₅-силикатсорен,

Получаем Ti в промышленности: восстановление расплавленным магнием.



Чистый титан получают разложением летучего тетраиодида TiI₄ на накаливаемой 1400°С титановой проволоке



Физические свойства:

Ti в двух полиморфных модификациях

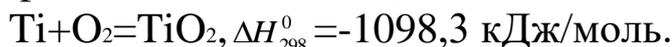
α-форма- гексагон. решетка

β-форма- объемноцентрир. куб

Коррозионно стоек при нормальной температуре.

Химические свойства

1. При высоких температурах кислород воздуха окисляет титан, цирконий, и гафний до оксидов (IV) ЭО₂



В атмосфере чистого кислорода эти металлы горят уже при 400-500°С

2. С хлором: $\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4$

3. С серой: $\text{Ti} + 2\text{S} = \text{TiS}_2$

Распалвленная
сера

4. Ti, Zr и Hf устойчивы по отношению к азоту при обычных температурах, но при нагревании горят в нем с образованием нитридов:

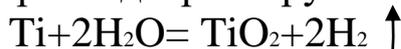


5. С углеродом - дает карбиды TiC, ZrC, HfC.

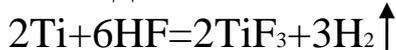
6. Кипящая вода взаимодействует с металлами IVB - группы по схеме:



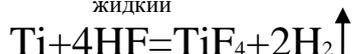
Получающиеся гидроксидные пленки играют защитную роль. Однако при 600-800°С пары воды реагируют с этими металлами иначе:



7. Взаимодействия с кислотами:

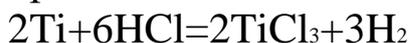


жидкий



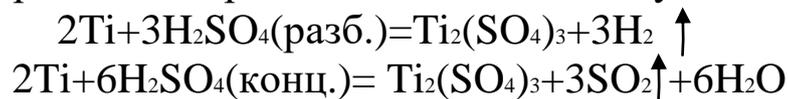
газ

Концентрированная HCl не действует на Zr и Hf, но растворяет титан:

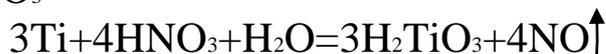


Концентр.

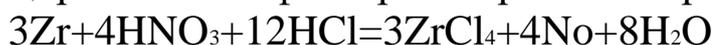
H₂SO₄ и концентрированная и разбавленная не действует на Zr и Hf, но растворяет титан:



CHNO₃ из-за защищенной оксидной пленки HNO₃ любой концентрации (даже при нагревании!) на Ti, Zr, и Hf. Если же разрушить оксидную пленку, то титан окисляется азотной кислотой до титановой кислоты H₂TiO₃



Титан, цирконий и гафний растворяются хорошо в царской водке:



8. Соединения Ti, Zr, и Hf.

Оксиды: устойчивы только оксиды (IV). Все они амфотерны, но с преобладанием основных свойств усиливающихся от TiO₂ к HfO₂. Довольно инертны, но способны сплаиваться со щелочами или с основными оксидами: ZrO₂ + 4NaOH = Na₄ZrO₄ + 2H₂O



Гидрооксиды: основность увеличивается от Ti(OH)₂ с Hf(OH)₄.

Известны гидрооксиды титана:

H₂TiO₃-титановая мета-кислота

H₄TiO₄-титановая орто-кислота.

9. Применение:

Ti входит в состав легких и прочных сплавов для авиационной и ракетной техники. TiO₂ в радиотехнике, в производстве красителей и пластмасс.

Нейтрид TiN- используют для шлифовки драгоценных камней.

Be, Mg, Al.

Be и Mg – IIА группа S-элементы (nS²).

Al – IIIА группа, P-элемент (nS²p¹).

Be и Mg существенно отличаются от входящих в группу IIА щелочных металлов (Ca, Sc, Ba, Ra). По ряду свойств бериллий похож на алюминий, а магний на цинк.

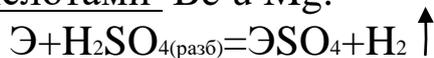
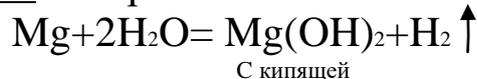
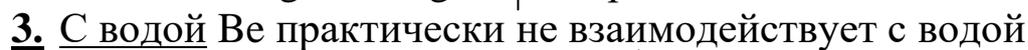
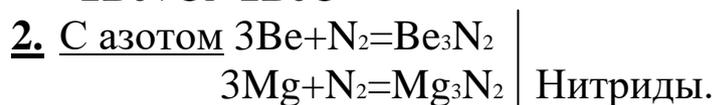
В природе: Be₃Al₂(SiO₃)₆- «берилл». Извлекаются металлы электролизом их расплавленных хлоридов с добавками хлоридов щелочных металлов.

Физические свойства: Легкие металлы. Be и Mg- кристаллы с гексагональной плотной упаковкой.

Химические свойства: Восстановительная активность увеличивается от Be к Ra, но в целом они менее активные, чем щелочные металлы.

1. На воздухе поверхность бериллия и магния покрыта защитной пленкой оксида.

При нагревании Be и Mg взаимодействуют с кислородом воздуха



Особенности бериллия:

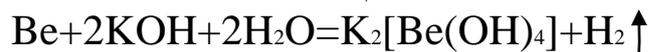
Атом Be имеет только два электрона на внешнем слое и имеет меньший радиус : бериллий имеет диагональные свойство с алюминием.

Be- амфотерный металл:



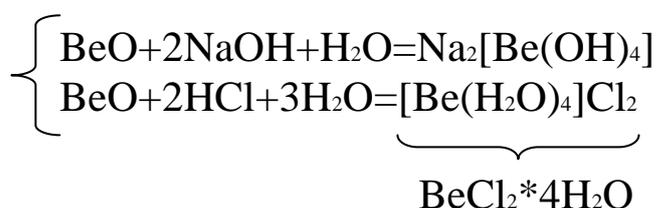
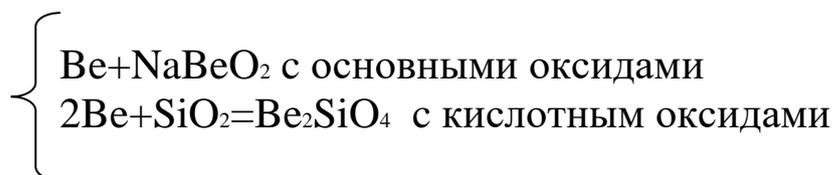
Растворения,

но и в щелочах.



Бериллий в обычных условиях не образует простых ионов, только комплексные, в которых его к.г=4

Концентрация HNO_3 пассивирует Be, так же как и Al у Be амфотерные оксиды и гидроксиды.

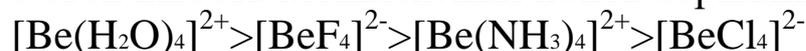


Амфотерен и гидроксид бериллия.



Все соединения бериллия токсичны:

Устойчивость комплексных ионов бериллия уменьшается в ряду:



Применение бериллия- как замедлитель нейтронов в атомных реакторах. В качестве легирующей добавки сообщает сплавам твердость. Прочность, антикоррозийную устойчивость. Бронзы БРБ и

сплавы с никелем, содержащие 2-4% бериллия близки по свойствам к высококачественным сталям. Ве используется в рентгеновских трубках, т.к. он проницаем для рентгеновских лучей.

Особенности Mg.

Природные минералы:

MgCO₃-магнезит,

MgCO₃*CaCO₃-доломит,

KCl*MgCl₂*6H₂O-карналлит,

KCl*MgSO₄*3H₂O-каинит

Природные силикаты $\left\{ \begin{array}{l} 3MgO*4SiO_2*H_2O\text{-талек} \\ 3MgO*4SiO_2*CaO \end{array} \right.$

Смесь оксида магния с концентрированным раствором хлорида, затвердевает в плотную полирующуюся массу (цемент Сореля)-магнезиальный цемент. Из него изготавливают точильные камни и мельничные жернова, тигли, трубы.



Гидроксид Mg(OH)₂ получают действием щелочей на соли:



Mg(OH)₂-основание средней силы, хорошо растворяется в кислотах, а также в растворах солей аммония:

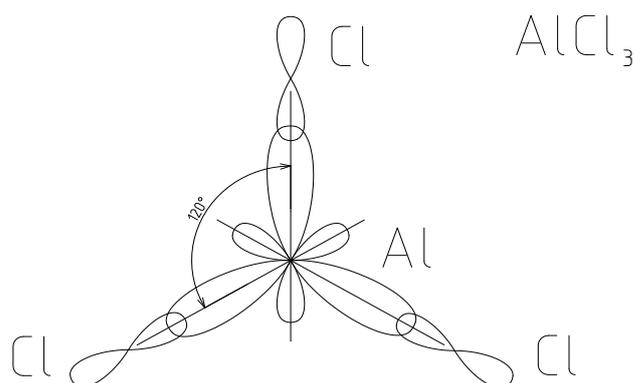


Магний служит как легирующая добавка к сталям и в осветительной технике.

Al

Al- p- элемент, nS²p¹. Al- самый активный восстановитель из p-металлов.

Валентные электроны S²p¹, в соединениях типа ЭХ₃ связи с другими элементами осуществляется за счет перекрывания трех гибридных Sp²(q³) орбиталей.



$$\mu = 0, AlCl_3$$

В природе: $^{27}_{13}\text{Al}$ - стабильный изотоп.

$^{26}_{13}\text{Al}$ - радиоактивный изотоп, «меченый атом».

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - боксит

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - алуниит

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - каолин

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - нефелин

$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - ортоклаз

$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - альбит

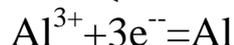
} входит в состав
} полевых шпатов.

Получают электролизом расплава Al_2O_3 в криолите $\text{Na}[\text{AlF}_6]$

$T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$, 6-8%

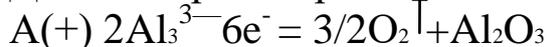
92-94%

$T_{\text{пл}} = 960^\circ\text{C}$, диссоциация расплава



К(-)

Дно электролизера.



Физические свойства: легкий металл $d=2,7$

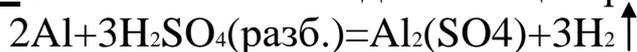
гр/см^3 , $t_{\text{пл}}=660,1^\circ\text{C}$, кристаллизуется в гранецентрированный куб, пластичен.

Химические свойства: В отличие от неметалла бора, атом Al имеет свободное d-подуровни, во внешнем слое. Кроме того ион Al^{3+} отличается небольшим радиусом при высоком заряде и является комплексным сообразователем с к.г.=4 и 6.

2. В компактном состоянии Al пассивен, т.к. покрыт пленкой из Al_2O_3 . Амальгированный Al активно взаимодействует с водой:



3. С кислотами: холодная концентрация HNO_3 пассивирует Al.



4. С водными растворами щелочей

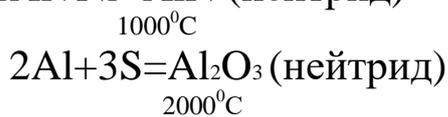
$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] + 3\text{H}_2$ могут получаться и $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

5. С HCl:



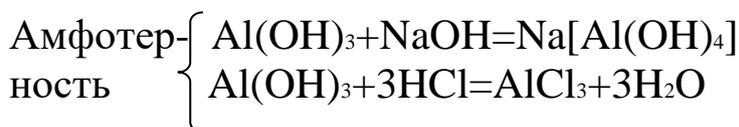
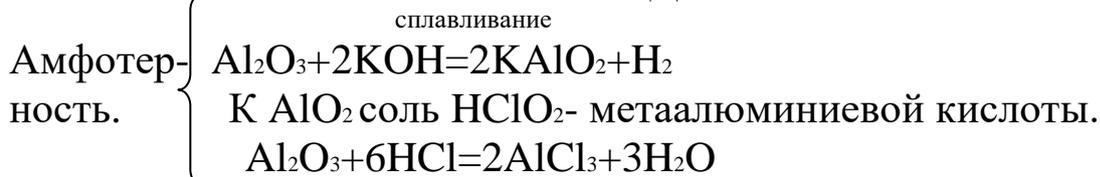
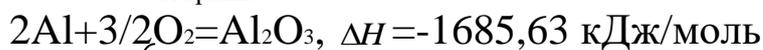
«Дымят»

на воздухе.

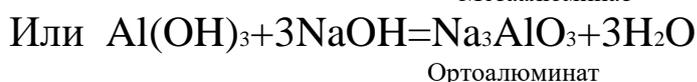
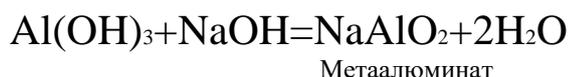


7. Оксиды и гидроксиды:

Al_2O_3 - корунд
сгорание



однако при сплавлении со щелочами гидроксид алюминия образует соли:



Применение, алюминия и его соединений.

AlCl_3 -cat в органике и в химии ВМС, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - кваци-в кожевенной и текстильной промышленности для протрваки.

Металл Al- входит в состав легких сплавов:

«Дуралюмин» (Al+Mg+Mn+Cu).

«Силумин» (Al+Si).

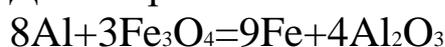
В электротехнике алюминий заменяет медь как материал для проводов.

Практикуется покрытие алюминием поверхности металлов («алитирование»).

«Алюминотермия»-



Для сварки

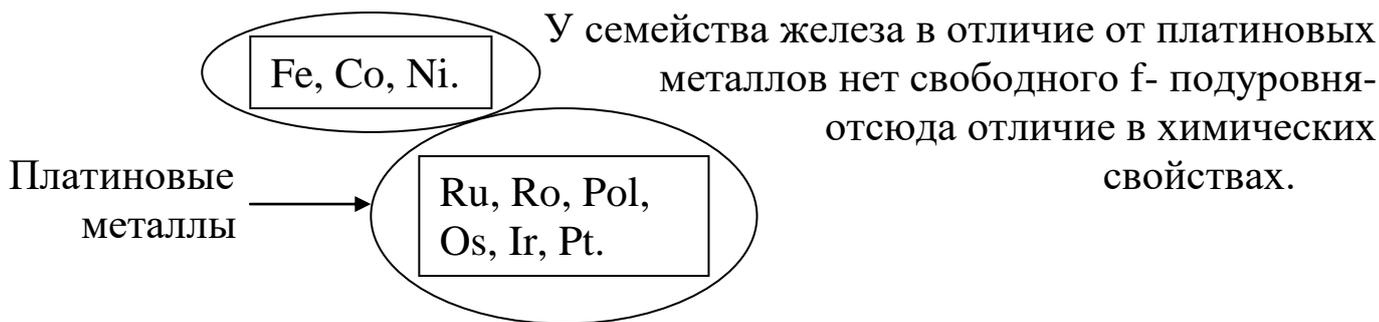


«термит»

Развивается $t = 3000^{\circ}\text{C}$, получившееся железо плавится, стекает вниз и сваривает детали.

Семейство железа (Fe, Co, Ni)

Триады элементов в группе VIII В.



У атомов элементов VIII В-гр. Почти полностью застраивается d-подуровень предпоследнего уровня. Однако же все электроны d-подуровня участвуют в образовании химических связей.

Если в VII В группе у Mn max ст.ок +7, то в VIII В группе у Fe max ст.ок. +6, а обычно (+3 и +2).

У Co max ст.ок. +5,

У Ni max ст.ок. +4,

Max. ст.ок.

Ru (+8), но чаще +6, Rh (+3), Pd (+4 и +2),

Os (+8) но чаще +6, Ir (+4), Pt (+4 и +2).

Для металлов семейства железа характерны высокие температуры плавления, и большие $d\text{-г/см}^3$, сравнительно малые атомные объемы и прочные связи в кристаллических решетках (полиморфных модификаций), все металлы каталитически активны Fe, Co, Ni присущ ферромагнетизм. Ионы металлов- хорошие комплексообразователи.

$\underbrace{\text{Fe Co Ni}}_{\text{ - в природе.}}$

Fe_3O_4 - магнитный железняк, магнетит,

Fe_2O_3 - красный железняк, гематит,

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - бурый железняк, лимонит,

FeS_2 - железный колчедан, пирит,

FeCO_3 - шпатовый железняк, сидерит.

Химизм доменного процесса:

$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \uparrow$ } при неполном сгорании
 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} \uparrow$ } кокса образовывается CO.

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$

↓

постепенные «раскисления руды» до свободного железа.

Гематит

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \uparrow$

$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe}(\text{чугун}) + \text{CO}_2$

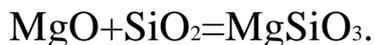
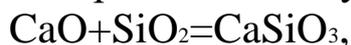
Побочные процессы:

Разложение флюсов:

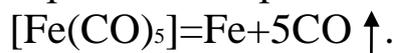
$\text{CaClO}_3 = \text{CaO} + \text{Cl}_2 \uparrow$,



И образование с пустой породой легкоплавких шлаков- силикатов:



Чистое железо получают электролизом растворов солей железа или термическим разложением пентакарбонила железа:



Бериллий, магний.

S- элементы II A подгруппы

Be.....2 2 внешний слой.

Mg..... 2 8 2

Ca, Sr, Ba, Ra

Менее активны, чем чаще, чем щелочные металлы. Чтобы проявилась их валентность, равная двум, необходимо затрачивать энергию активации для перевода одного S- электрона в h- подуровень. Из- за необходимости разъединения спаренных S- элементов в первый потенциал ионизации у Be и Mg более высокий, чем у следующих за ними B и Al.

Получение:

Be- получается электролизом расплавленных галоидов.

Mg- получается также восстановлением оксида MgO углем в электрических печах.

Be и Mg- кристаллизуются в гексагональную решетку.

Свойства:

При образовании соединений типа ЭХ₂ два облака S¹p¹ возбужденного атома Э гибридизуются, поэтому образуются молекулы мен. строения с $\mu = 0$ (BeCl₂, MgCl₂).

Be и Mg при комнатной температуре окисляется кислородом воздуха только с поверхности из-за наличия оксидной пленки.

На воздухе при нагревании они сгорают, образуя окислы типа ЭО.

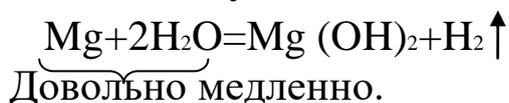
I. $2\text{MgO} + \text{O}_2 = 2\text{MgO} + \text{E}$ (ультрафиолетовый свет).

При высокой t⁰

II. $3\text{Э} + 2\text{N} = \text{Э}_3\text{N}_2$.

III. С водой. Бериллий с водой практически почти не взаимодействует, т.е. Be(OH)₂ нерастворима в воде и у него высокое значение E⁰.

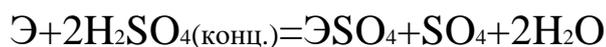
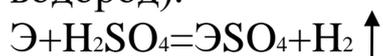
t⁰



IV. Гидриды.

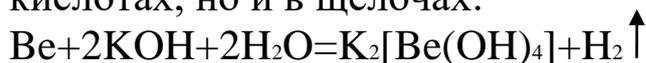
Э + H₂ = ЭH₂ (соединения ионного типа, кристаллические вещества, легко разлагаются водой).

V. С кислотами (из бескислородных и H_2SO_4 (разбавленная) вытесняют водород).



VI. Со щелочами.

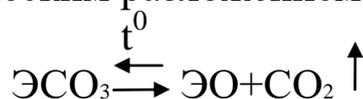
Атом бериллия имеет только два электрона на пред- внешнем слое, кроме того у атома Ве наименьший радиус. Поэтому бериллий обладает амфотерными свойствами: Ве растворяется не только в кислотах, но и в щелочах:



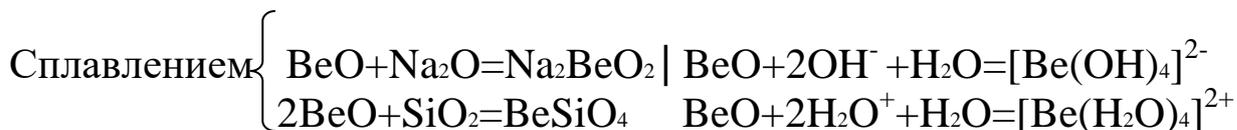
В этой реакции бериллий обнаруживает диагональное сходство с Al и Zn- тоже амфотерными металлами.

Оксиды и гидроксиды Ве и Mg.

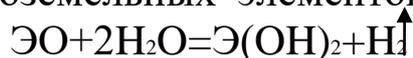
В технике получают термическим разложением карбонатов.



Оксид MgO- основной. } Это наиболее
ВеO- амфотерный. } тугоплавкие порошки.

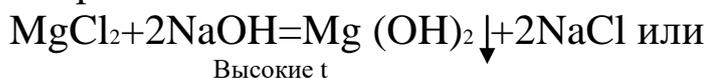


Оксид магния слабо взаимодействует с водой, а оксиды, например, остальных щелочноземельных элементов бурно:

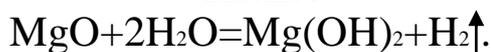


Гидроксиды:

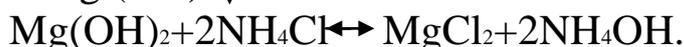
Mg (OH)₂- основание средней силы получается действием щелочей на растворимые соли магния:



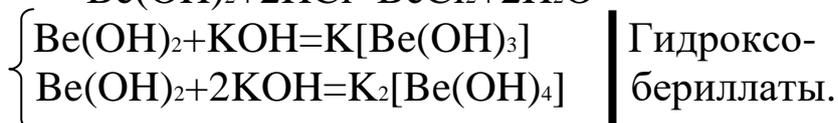
Высокие t



Гидроксид магния как основание средней силы хорошо растворяется в кислотах, а также в растворах солей аммония:



Амфотерен гидроксид бериллия:



Алюминий- р-элемент III гр.

Руды: Бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (32-60% Al_2O_3)

Алуниит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Полевые шпаты:

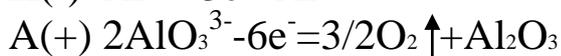
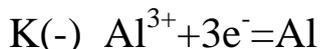
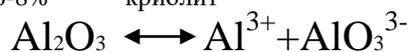
Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Добывают электролизом:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ $t_{\text{пл. смеси}} 960^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл. Al}_2\text{O}_3} = 2050^\circ\text{C}$.

6-8% криолит



Металлические свойства выражены у Al сильнее, чем у бора, но химические связи алюминия с другими металлами еще в основном ковалентного характера.

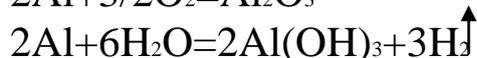
Al имеет свободные d-подуровни на внешнем электронном уровне ($3s^2 3p^1$ и $3d^0$). Кроме того, ион Al^{3+} отличается небольшим радиусом при довольно высоком заряде и поэтому является комплексообразователем с к.г. четыре (как у бора) и шесть.

$t_{\text{пл. чистого Al}} = 660,1^\circ\text{C}$ Al имеет гранцентрированную кубическую решетку.

Химические свойства:

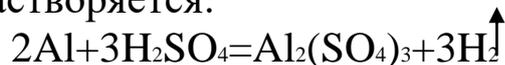
Al- активный металл с большим сродством к кислороду. На воздухе покрыт защитной пленкой оксида Al_2O_3 .

Разрушение защитных пленок путем амальгамирования приводит к:



Холодная концентрация HNO_3 пассивирует Al.

Но в разбавленной H_2SO_4 и HCl (при согревании особенно) он легко растворяется:



С водными растворами щелочей:



Тетрагидрооксодиаквоалюминий.

или $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_5]$

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_3]$

Al взаимодействует с галогенами при обычной температуре с образованием нестойких галогенидов:



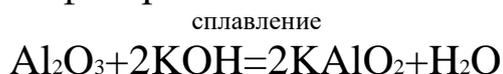
Непосредственно, соединяясь с неметаллами, Al образует AlN (800°C -нитрид).

Al_2S_3 ($1000^{\circ}C$ - сульфид).

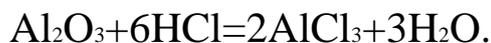
Al_4C_3 ($2000^{\circ}C$ - карбид).

Оксид Al_2O_3 - минерал корунд. (рубин с Cr, и сапфир с Ni).

Al_2O_3 - амфотерен.



Металломинат



Гидрооксид $Al(OH)_3$ - получают, осаждая щелочью из растворов солей:



$Al(OH)_3$ - амфотерен.

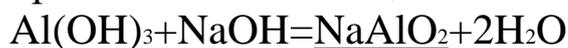


Растворяется

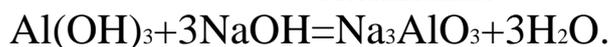
или точнее



при сплавлении со щелочами:



Метаалюминат

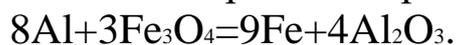


Соли алюминия хорошо растворимы в воде, легко гидролизуются, а некоторые из них (например, Al_2S_3) полностью, т.е. на основание и кислоту.

Покрытие алюминием поверхности металлических изделий-алитирование Al также используется как восстановитель при выплавке металлов (алюминотермия).



Алюминотермию открыл в 1859г. Н. Н. Бекетов.



Смешанный

Оксид.

$FeO \cdot Fe_2O_3$

Достигается $t=3000^{\circ}C$