

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Л. П. АРДАШЕВА, Т. Л. ЛУКАНИНА

ПРАКТИКУМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2018

Л. П. АРДАШЕВА, Т. Л. ЛУКАНИНА

ПРАКТИКУМ

**ПО
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2018

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Л. П. АРДАШЕВА, Т. Л. ЛУКАНИНА

**ПРАКТИКУМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2018

УДК 54(075)

ББК 24я7

А 799

Ардашева Л.П., Луканина Т.Л. Практикум по неорганической химии: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2018. – 128 с. – ISBN 978-5-91646-155-8

Практикум представляет собой продолжение аналогичного издания по общей химии и включает обширный теоретический материал по основным разделам неорганической химии. Содержание практикума базируется на современных представлениях о строении вещества, Периодическом законе Д. И. Менделеева, а также важнейших общих закономерностях протекания химических процессов.

Все разделы учебного пособия сопровождаются описанием теоретических основ и завершаются контрольными вопросами для повторения. В конце практикума предлагается краткий словарь терминов.

Лабораторная часть практикума включает в себя опыты, характеризующие основные химические свойства элементов и их соединений.

Пособие предназначено для самостоятельной работы и проведения практических лабораторных занятий студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 18.03.02 «Энерго– и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты:

зав. кафедрой неорганической химии РГПУ им. А.И.Герцена, доктор хим. наук, проф. Т.Б.Бойцова.;

канд. хим. наук, доцент кафедры ООС и РИПР ВШТЭ СПбГУПТД М.А.Синякова.

Рекомендовано к изданию Редакционно–издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-155-8

© Луканина Т.Л., Ардашева Л.П., 2018

© Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Техника безопасности является главным и необходимым условием работы в химической лаборатории, поэтому ей уделяется серьезное внимание при обучении студентов. Правила по технике безопасности предваряют любое учебное пособие, которое включает в себя лабораторный практикум.

Общие правила выполнения лабораторных работ

1. Работать в лаборатории можно только под наблюдением преподавателя или лаборанта.
2. Опыты должны быть выполнены *строго в соответствии с методическими указаниями* к лабораторной работе.
3. В химической лаборатории рекомендуется работать в халате для защиты одежды от действия химических реактивов.
4. Студент обязан поддерживать свое *рабочее место в чистоте и порядке* и не загромождать его предметами, не относящимися к выполняемой работе.
5. Все опыты проводятся в чистой посуде. Жидкие растворы добавляются к исходному раствору по каплям. Кристаллические вещества берутся шпателем, совочком, ложечкой или сухой чистой пробиркой. После каждой капли раствора или добавления кристаллического вещества содержимое пробирки перемешивают осторожным встряхиванием или при необходимости чисто вымытой стеклянной палочкой. Добавляемый раствор или кристаллическое вещество вводят до появления не исчезающих при перемешивании проявлений реакции.
6. После каждого опыта содержимое пробирки следует вылить в раковину или (по указанию преподавателя) в специальный сосуд. Запрещается выбрасывать в раковину твердые вещества, в том числе кусочки металлов и индикаторные бумажки, оставшиеся после опыта.
7. Пробирку после выполнения опыта необходимо тщательно вымыть с применением ершика.
8. Для отбора жидкости в пипетки обязательно использовать резиновую (силиконовую) грушу или другие приспособления. *Категорически запрещается набирать растворы в пипетки, засасывая их ртом.*
9. Слянки с реактивами нужно закрывать пробками и ставить на место. Не следует путать пробки от разных склянок. Во избежание загрязнения как рабочего стола, так и реактивов, пробку кладут на стол внешней стороной вниз.
10. Избыток реактивов нельзя высыпать или сливать обратно в склянку. Нельзя пользоваться реактивами, если на склянках нет этикеток. Для предотвращения попадания реактивов на кожу руки следует держать склянку этикеткой в ладонь. Каплю, оставшуюся на горлышке, снимают краем той посуды, куда наливают жидкость.

11. Все опыты с кислотами, щелочами, едкими, ядовитыми, дурно пахнущими веществами следует проводить в вытяжном шкафу. Слянки с этими веществами из вытяжного шкафа выносить запрещается.
12. Для приготовления водных растворов использовать только дистиллированную воду. При этом жидкость большей плотности всегда вливается в жидкость с меньшей плотностью; кислоты всегда вливаются в воду.
13. Запрещается пробовать реактивы на вкус, а также пить воду из химической посуды. Запрещается употреблять любые продукты питания в химической лаборатории.
14. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь в ближайшей доступности песок или другие средства тушения огня. В случае воспламенения необходимо погасить спиртовку (горелку), отставить сосуд и тушить пожар, не поддаваясь панике.

Техника безопасности работ со стеклянной посудой

1. Посуду, имеющую трещины или отбитые края, запрещается использовать для выполнения лабораторных работ.
2. При работе со стеклянной посудой нельзя прилагать большое усилие при разъединении заклинивших шлифов, вынимании пробок, надевании резиновых (силиконовых) шлангов.
3. Осколки, образовавшиеся при случайном повреждении стеклянного сосуда, необходимо убрать с помощью щетки и совка.
4. При мытье посуды ершиками дно сосуда направляют только от себя или вниз.
5. Тонкостенную посуду следует закреплять в зажимах штативов или в пробиркодержателях осторожно, слегка поворачивая вокруг вертикальной оси или перемещая вверх–вниз.
6. Для нагревания жидкостей разрешается использовать только тонкостенные сосуды из термостойкого стекла. На открытом огне используются только круглодонные сосуды. Запрещается заполнять сосуд перед нагреванием жидкостью больше, чем на треть объема.
7. При нагревании стеклянных пластинок и небольших пробирок требуется сначала равномерно прогреть весь предмет, а затем нагревать только зону с реактивом.
8. Горло сосудов при нагревании следует направлять в сторону от работающих.
9. В течение всего процесса нагревания запрещается наклоняться над сосудами и заглядывать в них.
10. Недопустимо нагревать сосуды выше уровня жидкости, а также пустые сосуды с каплями влаги внутри.

Оказание первой медицинской помощи

Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи следует обратиться в медицинское учреждение.

1. **Отравление кислотами.** При отравлении кислотами следует выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же взвеси оксида магния в воде и снова вызвать рвоту, после этого сделать еще два промывания желудка чистой теплой водой. Общий объем использованной жидкости не менее 6 л. При попадании внутрь концентрированных растворов кислот и при потере сознания запрещается вызывать искусственную рвоту, применять карбонаты и гидрокарбонаты как противоядие (вместо оксида магния). В этом случае срочно вызвать врача.
2. **Отравление щелочами.** При отравлении щелочами следует выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же водного 2%-го раствора уксусной кислоты. После этого сделать два промывания желудка чистой теплой водой.
3. **Отравление фенолом.** При отравлении фенолом следует выпить 4–5 стаканов теплой воды и вызвать рвоту, затем выпить столько же розового раствора перманганата калия и снова вызвать рвоту. Третье промывание делают водным 5%-м раствором этанола (объем не менее 1 л).
4. **Отравление парами брома.** При отравлении парами брома необходимо дать понюхать с ватного тампона нашатырный спирт (10%-й водный раствор аммиака), затем промыть слизистые оболочки носа и горла 2%-м водным раствором гидрокарбоната натрия (пищевой соды).
5. **Отравление газами.** При отравлении газами пострадавшего выносят на чистый воздух и обеспечивают ему покой, при тяжелых отравлениях дают кислород.
6. **Термические ожоги.** При любом ожоге запрещается пользоваться жирами для обработки обожженного участка. Запрещается также применять красящие вещества (растворы перманганата калия, бриллиантовой зелени, йодной настойки). Ожог первой степени обрабатывают этиловым спиртом или мазью от ожогов, накладывают сухую стерильную повязку и обращаются за медицинской помощью.
7. **При попадании на кожу твердого едкого вещества** главное – как можно быстрее удалить его встряхиванием или снятием пинцетом, сухой бумагой или стеклянной палочкой.
8. **При попадании на кожу растворов кислот или щелочей** стряхивают видимые капли и затем смывают широкой струей прохладной проточной воды. При ожогах негашеной известью (оксид кальция) запрещается пользоваться водой для удаления вещества; снимать известь с кожи

- следует пинцетом или тампоном, смоченным минеральным или растительным маслом.
9. После удаления с кожи поражающего вещества участок тела промывают 2%-м раствором уксусной кислоты (ожог щелочью) или 2%-м раствором гидрокарбоната натрия (ожог кислотой), затем ополаскивают водой и накладывают повязку с риванолом или фурацилином.
 10. Йод и жидкий бром удаляют с кожи этиловым спиртом и накладывают примочку из 5%-го раствора гидрокарбоната натрия. В случае ожога бромом немедленно обратиться к врачу.
 11. Инородные тела, попавшие в глаз, удаляют влажным ватным или марлевым тампоном. Затем промывают глаз водой не менее 7–10 мин. Для подачи воды можно пользоваться чайником или лабораторной промывалкой.
 12. При попадании в глаз едких жидкостей его промывают водой не менее 7–10 мин, а затем 1%-м раствором борной кислоты или 2%-м раствором гидрокарбоната натрия в зависимости от характера попавшего в глаз вещества.
 13. После заключительного промывания глаза чистой водой под веки необходимо ввести 2–3 капли 30%-го раствора альбуцида и направить пострадавшего в медпункт.
 14. **Порезы.** Помощь при порезах проводят следующим образом.
 - При порезе в первую очередь необходимо остановить кровотечение (наложение жгута, пережатие сосуда, давящая повязка).
 - Если рана загрязнена, грязь удаляют только вокруг, но ни в коем случае не из глубинных слоев раны. Кожу вокруг раны обеззараживают йодной настойкой или бриллиантовой зелени и обращаются в медпункт.
 - Если после наложения жгута кровотечение продолжается, на рану накладывают стерильный тампон, смоченный 3%-м раствором пероксида водорода, затем стерильную салфетку и туго бинтуют. Если повязка промокает от проступающей крови, то новую накладывают поверх старой.
 15. **Первая помощь при ушибах** – покой. На область ушиба накладывают давящую повязку и охлаждающий компресс (например, лед в полиэтиленовом пакете). Ушибленную часть тела стараются приподнять.
 16. **При ушибах головы** пострадавшему обеспечивают полный покой и вызывают «скорую помощь».

Контрольные вопросы

1. Какие из перечисленных газов НЕ являются токсичными: H_2 , CO , Cl_2 , H_2S , N_2 , O_2 , NO_2 , NO , HCl , CO_2 , NH_3 ?
2. В ходе лабораторной работы напарник предложил вам проверить реакцию взаимодействия химических реагентов, согласно материалу

- лекций, хотя данный опыт не предусмотрен практикумом. Как вы поступите: а) откажетесь от проведения опыта; б) согласитесь с напарником и проведете его под вытяжкой; в) проведете опыт, предварительно сверив условия его проведения с данными учебника или лекционного материала; г) найдете методику проведения опыта в интернете и проведете. Ответ мотивируйте.
3. Концентрированные растворы азотной и серной кислот при взаимодействии с металлами выделяют токсичные газы, поэтому с ними необходимо работать: а) в резиновых перчатках; б) используя газоотводную трубку; в) под вытяжкой; г) над раковиной?
4. Очистку медной стружки небольшим количеством разбавленной азотной кислоты для приготовления *медно-аммиачного раствора* проводят в 10 литровой бутылки. В ходе процесса, проводимого под вытяжкой, началась слишком бурная реакция с выделением большого количества NO_2 . Какие действия нужно предпринять для прекращения этой реакции: а) дождаться, когда реакция закончится сама; б) залить реагенты в бутылки большим количеством воды; в) заткнуть бутылку пробкой; г) нейтрализовать реакцию щелочью.

1. s–элементы IA и IIA подгрупп

1.1. Общая характеристика элементов

К s–металлам Периодической системы относят элементы IA подгруппы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, которые называют щелочными металлами, и элементы IIA подгруппы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Кальций, стронций, барий и радий называют щелочноземельными металлами. Франций и радий – радиоактивные элементы, имеющие неустойчивые изотопы.

В соответствии со строением валентных электронных уровней, все элементы подгруппы IA проявляют постоянную степень окисления +1, а элементы подгруппы IIA – степень окисления +2.

В подгруппах сверху вниз, вследствие возрастания числа электронных уровней, увеличивается радиус атома и уменьшается энергия ионизации, т. е. усиливаются металлические свойства элементов.

Химические связи в соединениях s–элементов носят преимущественно ионный характер, кроме соединений бериллия. Только бериллий образует прочные координационные соединения, в которых связь носит преимущественно ковалентный характер.

В периодах при переходе от щелочного металла к элементу IIA подгруппы радиус атома уменьшается, а энергия ионизации возрастает, что вызывает ослабление металлических свойств.

Для лития и магния наблюдается диагональное сходство в некоторых физико–химических свойствах простых веществ и их соединений.

Щелочные и щелочноземельные металлы и их летучие соединения окрашивают пламя в характерные цвета: Li – в карминово–красный, Na – в желтый, K – в фиолетовый, Rb и Cs – в синий, Ca – в оранжево–красный, Sr – в красный, Ba – в желтовато–зеленый.

1.1.1. Физические свойства металлов IA и IIA подгрупп

Все щелочные металлы (IA) - легкие (обладают небольшой плотностью), очень мягкие (за исключением Li), легко режутся ножом и могут быть раскатаны в фольгу. Щелочные металлы имеют низкие температуры кипения и плавления (с ростом заряда ядра атома щелочного металла происходит понижение температуры плавления).

В свободном состоянии Li, Na, K и Rb – серебристо–белые металлы, Cs – металл золотисто–желтого цвета. Щелочные металлы хранят в запаянных ампулах под слоем керосина или вазелинового масла, поскольку они обладают высокой химической активностью.

Щелочные металлы обладают высокой тепло– и электропроводностью, что обусловлено наличием металлической связи и объемно–центрированной кристаллической решетки.

Физ. свойства	Li	Na	K	Rb	Cs
<i>Плотность, г/см³</i>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
<i>t_{пл}, °C</i>	181	98	64	39	29
<i>t_{кип}, °C</i>	1340	886	771	630	672

Щелочноземельные металлы (IIA) (по сравнению со щелочными металлами) обладают более высокими $t_{пл}$ °C и $t_{кип}$ °C, потенциалами ионизации, плотностями и твердостью. В обычных условиях поверхность Be и Mg покрыты инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде.

Физ. свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
<i>Плотность, г/см³</i>	1,86	1,74	1,54	2,67	3,61
<i>t_{пл}, °C</i>	1283	649	850	770	710
<i>t_{кип}, °C</i>	2970	1120	1487	1367	1637

1.1.2. Природные соединения металлов IA и IIA подгрупп и их применение

Литий, натрий и калий весьма распространены в природе и образуют много самостоятельных минералов: LiAl(SiO₃)₂ – сподумен, LiAl(PO₄)F – амблигонит, NaCl – галит (каменная, или поваренная соль), Na₂SO₄·10H₂O – мирабилит, KCl – сильвин, NaCl·KCl – сильвинит, KCl·MgCl₂·6H₂O – карналлит, KCl·MgSO₄·3H₂O – каинит. Рубидий и цезий

самостоятельных минералов не образуют, встречаются в виде примесей в минералах калия.

Магний – один из самых распространенных элементов земной коры. Магний представляет собой легкий белый металл, плотность $1,74 \text{ г/см}^3$, т. пл. $651 \text{ }^\circ\text{C}$, мягче и пластичнее бериллия, на воздухе быстро окисляется.

Основные минералы: оливин – Mg_2SiO_4 , магнезит – MgCO_3 , доломит – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, карналлит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Много хлорида магния находится в морской воде (до 0,38 %) и в воде некоторых соленых озер. Магний является биометаллом, входит в состав хлорофилла, играющего важную роль в процессе фотосинтеза. Катион Mg^{2+} – активатор ферментов, регулирует работу сердечно–сосудистой системы.

Кальций широко распространен в земной коре, **стронций** и **барий** – более редкие элементы. Основные минералы: CaCO_3 – кальцит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, CaF_2 – флюорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ – апатиты, SrCO_3 – стронцианит, BaCO_3 – витерит, BaSO_4 – барит.

Литий применяется в качестве легирующей добавки (придает сплавам твердость и пластичность). Натрий используется как теплоноситель в ядерных реакторах и восстановитель в металлотермии, а также как катализатор процессов полимеризации диенов. В лабораториях натрий широко используется для осушки газов и органических растворителей. Калий используется в промышленности как восстановитель и теплоноситель (в основном в виде жидкого сплава с натрием). Рубидий и цезий в основном применяются для изготовления фотоэлементов.

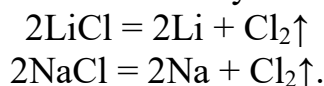
Основная область применения магния – получение сплавов, которые очень легки и прочны. Магний используется в качестве восстановителя при получении других металлов (*магнийтермия*).

Кальций входит в состав костной ткани и зубной эмали животных и человека. Катионы кальция играют важную роль в механизме сокращения мышц.

Щелочноземельные металлы – серебристо–белые, быстро корродирующие на воздухе. Кальций твердый, барий и стронций мягкие, как свинец.

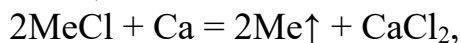
1.1.3. Получение металлов IA и IIA подгрупп

Все щелочные металлы можно получить электролизом расплава их солей, однако на практике таким способом получают только Li и Na:



Это связано с высокой химической активностью K, Rb, Cs. Любой щелочной металл также можно получить восстановлением соответствующего галогенида (хлорида или бромида), применяя в качестве восстановителей

Ca, Mg или Si. Реакции проводят при нагревании (600 – 900 °С) и под вакуумом. Уравнение получения щелочных металлов таким способом в общем виде:

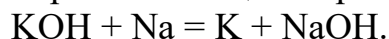


где Me – металл.

Известен способ получения лития из его оксида. Реакцию проводят при нагревании до 300 °С и под вакуумом:



Получение калия возможно по реакции между расплавленным гидроксидом калия и жидким натрием. Реакцию проводят при нагревании до 440 °С:



Литий и натрий получают электролизом ионных расплавов. Калий обычно получают восстановлением расплавов его соединений натрием или магнием. Магний получают электролизом расплава его хлорида или восстановлением оксида магния кремнием.

В промышленности стронций и барий получают электролизом расплавов хлоридов. Барий получают также восстановлением его оксида алюминием при нагревании:

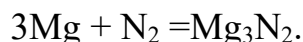


1.1.4. Химические свойства металлов IA и IIA подгрупп

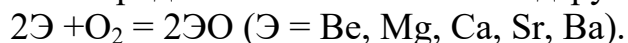
Все рассматриваемые металлы являются сильными восстановителями, причем в подгруппах сверху вниз химическая активность в целом возрастает.

Среди щелочных металлов в твердом состоянии, в парах и в расплаве самым сильным восстановителем является цезий. Однако в водных растворах наиболее отрицательное значение электродного потенциала имеет литий. Это обусловлено самой высокой энергией гидратации маленького иона Li^+ по сравнению с ионами других щелочных металлов.

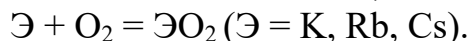
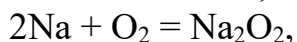
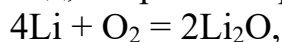
Металлы IA и IIA подгрупп, кроме Be, реагируют (особенно при нагревании) с большинством неметаллов: кислородом, галогенами, серой, водородом, фосфором, азотом. Li – единственный металл, который взаимодействует с азотом при комнатной температуре. Остальные металлы этих подгрупп реагируют с азотом менее интенсивно, чем с кислородом. Однако при горении на воздухе (например, магния), наряду с оксидом может образоваться значительное количество нитрида:



При реакции с кислородом элементы IIA подгруппы образуют оксиды:

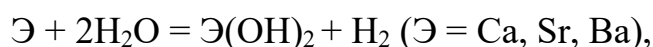


Что касается щелочных металлов, то при взаимодействии с кислородом литий образует оксид, натрий – пероксид, а калий, рубидий и цезий – надпероксиды:



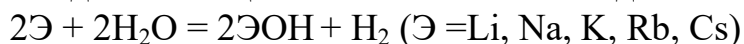
Все рассматриваемые металлы имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и располагаются в ряду напряжений до водорода, поэтому термодинамически ($\Delta G < 0$) способны восстанавливать воду до водорода.

Скорость реакции взаимодействия металла с водой увеличивается в подгруппах сверху вниз из-за увеличения растворимости продукта реакции – гидроксида. Поэтому литий реагирует с водой спокойно, натрий – весьма энергично, калий – с воспламенением, а рубидий и цезий – со взрывом. В подгруппе ПА бериллий не реагирует с водой вследствие образования на поверхности нерастворимой пленки гидроксида, которая предохраняет металл от дальнейшего растворения. Магний, для которого растворимость гидроксида выше, устойчив в холодной воде, но хорошо реагирует с горячей. Щелочноземельные металлы реагируют с водой при комнатной температуре:

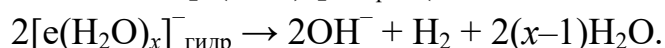
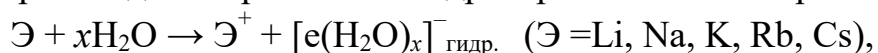


причем скорость реакции возрастает при переходе от Ca к Ba.

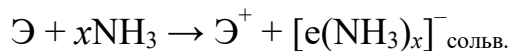
Реакции взаимодействия щелочных металлов с водой



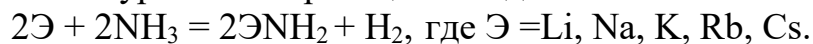
происходят через стадию образования гидратированного электрона:



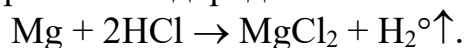
Время жизни гидратированного электрона в воде очень мало, значительно более устойчивые сольватированные электроны образуются при растворении щелочных металлов в жидком аммиаке ($t = -40^\circ\text{C}$).



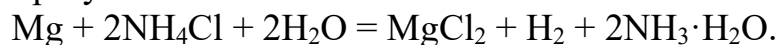
При этом получают интенсивно окрашенные синие растворы (спектр поглощения которых не зависит от природы металла), обладающие парамагнитными свойствами (наличие неспаренных электронов) и высокой электропроводностью. Суммарное уравнение реакции взаимодействия щелочного металла с жидким аммиаком в присутствии катализатора (Fe_2O_3 , Pt) аналогично уравнению реакции с водой:



Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с кислотами, не являющимися окислителями, за счет H^+ , с образованием соли и выделением газообразного водорода:



Магний, не реагирующий с холодной водой, но легко взаимодействует с водным раствором гидролизующейся соли, имеющим $\text{pH} < 7$, поскольку в ходе гидролиза образуется соляная кислота:

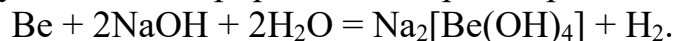


Все металлы реагируют с кислотами, являющимися окислителями, за счет аниона. При этом продуктом восстановления концентрированной

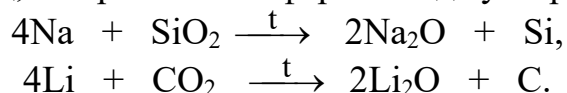
серной кислоты является, в основном, H_2S . Среди продуктов взаимодействия щелочноземельных металлов с очень разбавленной HNO_3 значительную часть составляет ион аммония:



Бериллий, за счет того, что его гидроксид обладает амфотерными свойствами, реагирует с концентрированными растворами щелочей:



Щелочные металлы растворимы в ртути, образуя *амальгамы*, которые медленно разлагаются водой и используются в качестве мягкого восстановителя. Металлы этой группы активно реагируют с оксидами, отбирая у них кислород, и горят в атмосфере оксида углерода (IV):



1.1.5. Качественные реакции на ионы щелочных металлов

Качественной реакцией на щелочные металлы является окрашивание пламени их катионами:

Li^+ окрашивает пламя в красный цвет;

Na^+ – в желтый;

K^+ , Rb^+ , Cs^+ – в фиолетовый.

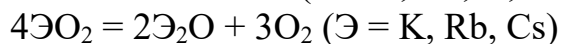
1.2. Кислородные соединения элементов IA и IIА подгрупп

1.2.1. Оксиды и гидроксиды

Все оксиды (кроме желтовато-белого Rb_2O и оранжево-красного Cs_2O) и гидроксиды являются белыми кристаллическими веществами. В подгруппах s-элементов сверху вниз основные свойства оксидов и гидроксидов, их растворимость в воде, термическая устойчивость гидроксидов увеличиваются, что связывают с уменьшением поляризующего действия катионов.

1.2.1.1. Способы получения

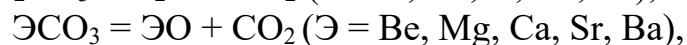
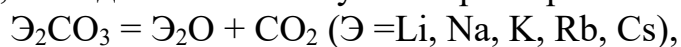
Оксиды элементов подгруппы IIА и оксид лития получают при непосредственном взаимодействии простых веществ. Оксиды натрия, калия, рубидия и цезия можно получить из пероксидов или надпероксидов при нагревании:



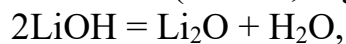
или при взаимодействии с соответствующим металлом:



Кроме того, оксиды можно получать при термическом разложении карбонатов:

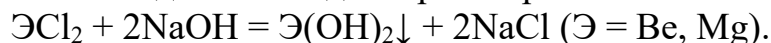


гидроксидов:



и нитратов: $2\text{Э}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{ЭO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ($\text{Э} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

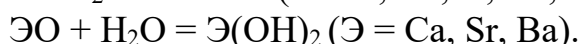
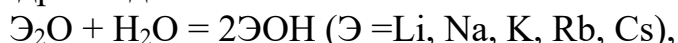
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов получают при взаимодействии оксидов с водой. Малорастворимые гидроксиды бериллия и магния могут быть осаждены из водных растворов солей:



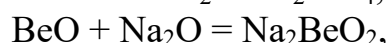
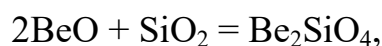
Гидроксиды щелочных металлов получают также электролизом водных растворов соответствующих хлоридов.

1.2.1.2. Химические свойства

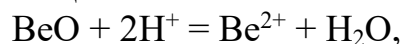
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов – типичные основные оксиды. При их взаимодействии с водой образуются соответствующие гидроксиды:



Свежеприготовленный MgO реагирует с водой очень медленно, а кристаллический – совсем не реагирует. Все оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами. Оксид бериллия – амфотерный оксид, при сплавлении реагирует с кислотными и основными оксидами:

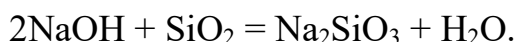


а также с растворами кислот и щелочей:

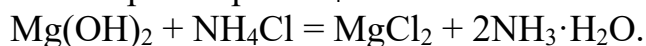


Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – сильные, хорошо растворимые в воде основания (щелочи). Гидроксиды щелочных металлов (кроме гидроксида лития) термически устойчивы и *возгоняются* без разложения. Гидроксид лития и гидроксиды щелочноземельных металлов разлагаются с образованием соответствующего оксида и воды.

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов способны при нагревании разрушать стекло:



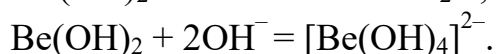
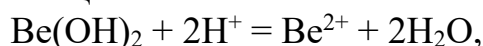
Гидроксид магния – слабое основание, плохо растворимое в воде, растворяется в кислотах и в растворе NH_4Cl :



При нагревании он может взаимодействовать с насыщенным раствором щелочи, проявляя очень слабые кислотные свойства:

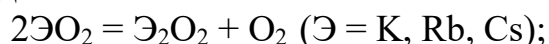


Гидроксид бериллия проявляет типичные амфотерные свойства, реагируя и с кислотами, и со щелочами:

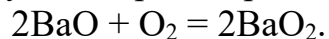


1.2.2. Пероксиды

Пероксид натрия получается при реакции натрия с кислородом, пероксиды калия, рубидия, цезия можно получить путем осторожного нагревания надпероксидов:



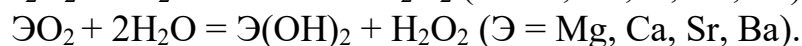
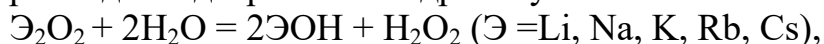
пероксид бария можно получить при нагревании оксида в присутствии кислорода:



Все пероксиды можно получить по реакции концентрированного раствора пероксида водорода с соответствующим гидроксидом.

В подгруппах сверху вниз устойчивость пероксидов увеличивается, так как уменьшается поляризующее действие катионов.

В воде пероксиды подвергаются гидролизу:



Пероксиды проявляют окислительно–восстановительную двойственность за счет кислорода в степени окисления «–1».

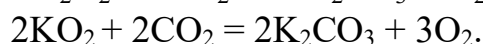
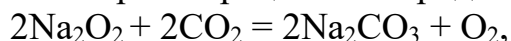
Устойчивые **надпероксиды** (вещества, содержащие ион O_2^-) образуют только металлы, катионы которых обладают наименьшим поляризующим действием, – калий, рубидий, цезий. Надпероксиды возникают при взаимодействии этих металлов с кислородом.

В воде надпероксиды гидролизуются:



Надпероксиды являются сильными окислителями.

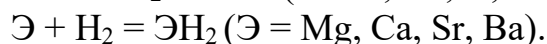
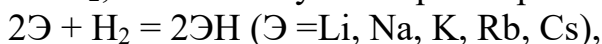
Пероксиды и надпероксиды могут быть использованы для поглощения углекислого газа и регенерации кислорода:



1.3. Гидриды

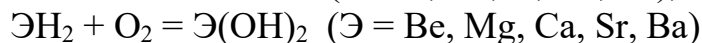
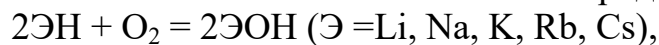
Все *s*–металлы образуют **гидриды**, которые имеют солеобразный характер (у гидроксида бериллия он выражен очень слабо). О наличии отрицательно заряженного H^- свидетельствует тот факт, что при электролизе расплавов гидридов водород выделяется на аноде.

Все гидриды, кроме BeH_2 , можно получить при нагревании металлов с водородом:

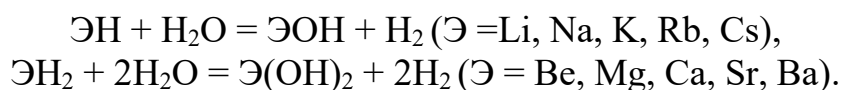


Гидрид бериллия получается при взаимодействии хлорида бериллия с гидридом лития в среде диэтилового эфира: $BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl$.

Гидриды проявляют сильные восстановительные свойства за счет водорода в степени окисления –1. Они окисляются кислородом:

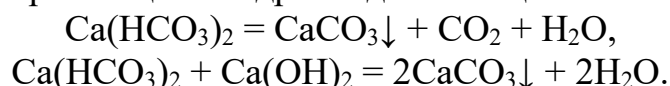


и энергично взаимодействуют с водой:



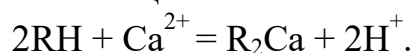
1.4. Жесткость воды

Присутствие в воде гидрокарбонатов магния и кальция обуславливает ее временную (карбонатную) *жесткость*, которая может быть устранена кипячением или нейтрализацией гидроксидом кальция:

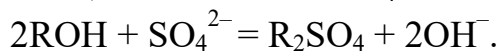


Постоянная жесткость воды вызывается другими растворимыми солями кальция и магния. Ее можно устранить осаждением ионов кальция и магния в виде карбонатов: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Жесткость воды устраняется при помощи *ионитов*: катионитов и анионитов. *Иониты* представляют собой полимерные смолы (R), содержащие катионы (в случае катионитов) или анионы (в случае анионитов), способные замещаться на другие катионы или анионы. При пропускании воды, в которой содержатся ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , через катионит, содержащий ионы H^+ , они замещаются на ионы кальция:



Если затем полученную воду пропустить через анионит, содержащий ионы OH^- , то они замещаются на ионы SO_4^{2-} :



Протоны взаимодействуют с гидроксид-ионами: $2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате полученная таким образом деионизированная вода не будет содержать катионов и анионов. Иониты могут быть регенерированы для нового использования. Для этого через катионит следует пропустить раствор кислоты, а через анионит – раствор щелочи.

1.5. Лабораторные работы

1.5.1. Простые вещества

Опыт 1 (в вытяжном шкафу).

Извлечь из керосина пинцетом кусок натрия, положить его на сухую фильтровальную бумагу, лежащую на стекле или керамической плитке. Осушить металл фильтровальной бумагой. Держа натрий пинцетом, срезать скальпелем или ножом наружный слой металла, обнажив его чистую поверхность с характерным металлическим блеском. Отделить небольшой кусочек металла (со спичечную головку), оставшийся металл поместить назад в сосуд с керосином. Перенести отрезанный кусочек в пробирку с водой (2 – 3 мл) и накрыть воронкой. Поднести к отверстию воронки зажженную лучинку. Какой газ выделяется? После окончания реакции добавить в воду 1 – 2 капли раствора *фенолфталеина*. Обосновать наблюдаемые явления.

Опыт 2 (в вытяжном шкафу).

Налить в пробирку 2 – 3 мл воды и внести в нее пинцетом маленький кусочек металлического кальция (с металлическим кальцием работать так же как в опыте 1 с натрием). Что происходит? Почему вода мутнеет? Прибавить к полученному раствору 1 – 2 капли раствора фенолфталеина, сделать вывод о реакции среды в растворе. Обосновать наблюдения.

Опыт 3.

В две пробирки налить по 2 мл воды и всыпать немного порошка магния (или положить по кусочку магниевой ленты, очищенной наждачной бумагой от оксидной пленки). Взаимодействует ли магний с холодной водой? Одну пробирку нагреть. Что происходит? Прибавить к полученному раствору 1 – 2 капли раствора фенолфталеина и установить реакцию среды. Во вторую пробирку с магнием добавить 1 – 2 мл раствора хлорида магния. Что происходит? Обосновать наблюдения.

Опыт 4.

В отдельных пробирках испытать действие разбавленной и концентрированной серной и азотной кислот на магний. Доказать, что в случае разбавленной H_2SO_4 выделяется водород, а в случае концентрированной – сероводород (поднося к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную нитратом свинца (II)). Обосновать различный характер продуктов реакции магния с концентрированной и разбавленной серной кислотой. Какие продукты образуются в случае азотной кислоты?

Опыт 5 (в вытяжном шкафу).

Взять *тигельными* щипцами небольшую ленту магния (2 – 3 см) и поджечь в пламени спиртовки. После окончания реакции поместить продукты горения в пробирку и прибавить туда несколько капель дистиллированной воды. Перемешать стеклянной палочкой и добавить 1 – 2 капли раствора фенолфталеина, сделать вывод о реакции среды в растворе. Затем прилить несколько капель концентрированного раствора щелочи и раствор слегка нагреть, отметить запах выделяющегося газа. Обосновать наблюдения и сделать вывод о том, с какими составными частями воздуха взаимодействует магний.

1.5.2. Оксиды и гидроксиды

Опыт 6.

Маленький кусочек мела или мрамора ($CaCO_3$) взять тигельными щипцами и прокалить 3 – 5 мин. в пламени спиртовки. Поместить прокаленный кусочек в фарфоровую чашку и после охлаждения смочить его по каплям водой. Что происходит? Полученный порошок размешать с небольшим количеством воды и прибавить 1 – 2 капли фенолфталеина и отметить появление окраски. Обосновать наблюдаемые превращения.

Опыт 7.

Поддействовать на раствор соли кальция раствором гидроксидом бария. Что происходит? Обосновать наблюдение. Как и почему изменяется растворимость в воде в ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$?

Опыт 8.

В две пробирки налить по ~1 мл разбавленного раствора аммиака.

В одну добавить ~1 мл раствора хлорида аммония, а в другую ~1 мл воды. В каждую из пробирок добавить по ~1 мл раствора соли магния. Что происходит? Объяснить, почему осадок выпадает только в одной пробирке.

1.5.3. Соли

Опыт 9.

В отдельных пробирках поддействовать на раствор хлорида бария растворами карбоната и сульфата натрия. Что происходит? Испытать действие на полученные осадки раствора соляной кислоты. Обосновать результаты опыта.

Опыт 10.

Плохо растворимые соли натрия и калия. К нейтральному раствору соли натрия добавить равный объем раствора гексагидроксоантимоната (V) калия ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$), а к раствору соли калия в трех пробирках – растворы виннокислого натрия ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), перхлората натрия и гексанитрокобальтата (III) натрия ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$). Если осадки сразу не выпадут, потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

Опыт 11.

Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов. Получить у лаборанта *нихромовую проволоку*, согнутую в кольцо. Очистить ее, опустив в концентрированную соляную кислоту, и прокалить в пламени спиртовки (чистая проволока не должна вызывать окрашивания пламени). Очищенную проволоку опустить в растворы BaCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , LiCl , NaCl , KCl (перед каждым опытом очищать проволоку, как указано ранее) и внести в пламя спиртовки. Отметить цвет пламени спиртовки в каждом случае.

2. Элементы IIIA подгруппы

Элементы IIIA подгруппы: бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Общая электронная формула их атомов – ns^2np^1 – обуславливает образование этими элементами соединений в степени окисления +3. С увеличением порядкового номера наряду с данной степенью окисления становится возможным проявление степени окисления +1. Для таллия степень окисления +1 наиболее характерна за счет устойчивости конфигурации $6s^2$.

Увеличение **эффективного атомного радиуса** и уменьшение **электроотрицательности** при переходе от бора к таллию приводит к

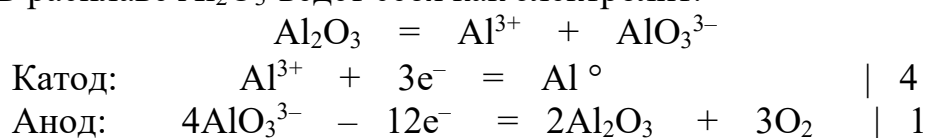
нарастанию металлических свойств простых веществ. Так, бор – неметалл, алюминий – активный металл, соединения которого проявляют амфотерные свойства, а таллий – активный, напоминающий щелочные металл.

2.1. Алюминий

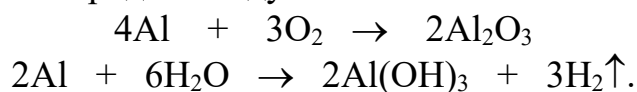
Алюминий – один из наиболее распространенных элементов земной коры. Основные минералы: Al_2O_3 – корунд (окрашенные модификации – рубин, сапфир), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – боксит, Na_3AlF_6 – криолит. Значительное количество алюминия находится в земной коре в виде алюмосиликатов.

Алюминий – серебристо-белый металл с высокой электро- и теплопроводностью, очень легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$). Широко применяется в электротехнике, по электропроводности уступает только золоту, серебру и меди. Пластичен, хорошо обрабатывается прессованием и ковкой. Сплавы алюминия: силумины (11–14 % кремния), дюралюминий (3,5–4 % меди, 0,5–1 % магния, кремния и марганца), магналий (3–30 % магния) отличаются высокой прочностью и легкостью, что делает их основными конструкционными материалами в самолето- и ракетостроении.

В промышленности алюминий получают электролизом *глинозема* (технический оксид алюминия), растворенного в расплаве *криолита* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. В расплаве Al_2O_3 ведет себя как электролит.



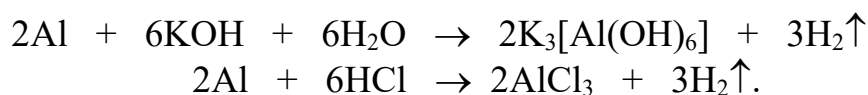
Алюминий – очень активный металл, по активности уступает только щелочным и щелочноземельным металлам. Однако прочная оксидная пленка на поверхности алюминия придает ему повышенную устойчивость в обычных условиях. Если оксидную пленку удалить, алюминий активно реагирует с водой и кислородом воздуха:



При высоких температурах оксидная пленка не защищает алюминий, и металл энергично взаимодействует с кислородом, серой, галогенами, азотом, фосфором, углеродом, образуя соответствующие бинарные соединения. Высокое сродство алюминия к кислороду позволяет использовать его для восстановления металлов из их оксидов (алюмотермия):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Алюминий легко растворяется в водных растворах щелочей и кислот, не обладающих окислительными свойствами:



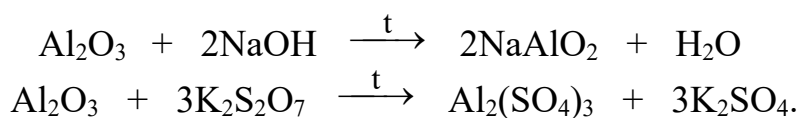
Концентрированные кислоты - окислители, и очень разбавленная азотная кислота пассивируют алюминий, взаимодействие возможно при нагревании:



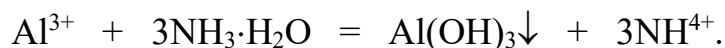
2.2. Соединения алюминия

В стабильных соединениях алюминий проявляет степень окисления +3, образуя оксид, гидроксид и соли.

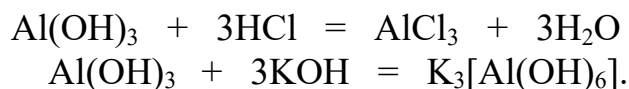
Оксид алюминия существует в нескольких модификациях, основной из которых является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) – твердое, тугоплавкое соединение (т. пл. 2050 °С). По твердости уступает только алмазу, *эльбору и карборунду*. Очень устойчивое соединение, не реагирующее с водными растворами кислот и щелочей. При сплавлении проявляет свойства амфотерного оксида:



Гидроксид алюминия выделяется при действии аммиака на водные растворы солей алюминия:



Свежеполученный $\text{Al}(\text{OH})_3$ реакционноспособное вещество, типичный амфотерный гидроксид, растворимый в растворах кислот и щелочей:



Со временем гидроксид алюминия теряет активность за счет частичной потери воды и образования полимерных структур.

Фторид алюминия представляет собой полимерное вещество, не растворимое в воде и органических растворителях. Хлорид, бромид и йодид алюминия – летучие кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях, в парах и в инертных растворителях, существуют в виде димерных молекул: Al_2Cl_6 .



Галогениды алюминия – сильные *кислоты Льюиса*, очень энергично растворяются в воде, йодид алюминия – со взрывом.

Большинство солей алюминия хорошо растворимы в воде, сильно гидролизуются. Соли алюминия со слабыми кислотами гидролитически неустойчивы и существуют только в безводных условиях. Например:



К бинарным соединениям алюминия относят такие, как гидриды, нитриды, карбиды, фосфиды, сульфиды и т.д. Они, как и оксид алюминия,

обладают амфотерными свойствами и могут вступать в химические реакции с основными соединениями.

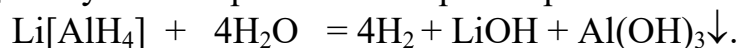
Амфотерное соединение	Основное соединение	Уравнение реакции
Al_2O_3	K_2O	$K_2O + Al_2O_3 = 2K[AlO_2]$
AlH_3	KH	$KH + AlH_3 = K[AlH_4]$
AlN	K_3N	$K_3N + AlN = K_3[AlN_2]$
Al_2S_3	K_2S	$K_2S + Al_2S_3 = 2K[AlS_2]$

Бинарные соединения могут быть получены прямым или косвенным методом: $AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl$ (реакция в диэтиловом эфире).

При избытке LiH образуется тетрагидроксоалюминат лития, используемый как сильнейший восстановитель:



$Li[AlH_4]$ бурно разлагается водой, он взрывоопасен, поэтому применяется для осушения органических растворителей:



Наибольшее применение находят соединения алюминия, такие, как сульфат алюминия и двойные соли – алюмокалиевые квасцы ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), а также многие природные минералы, называемые *алюмосиликатами*.

2.3. Лабораторные работы

Опыт 1.

Алюминиевую проволоку (пластинку, стружку) очистить от оксидной пленки наждачной бумагой и поместить в стаканы с водой при комнатной температуре и с горячей водой. Происходит ли выделение водорода? Обоснуйте влияние температуры на эффективность процесса взаимодействия алюминия с водой.

Опыт 2.

В отдельных пробирках испытайте действие разбавленных и концентрированных соляной и азотной кислот на алюминиевую стружку. Что происходит? Как и почему влияет концентрация кислоты на характер процессов? Обоснуйте наблюдения.

Опыт 3.

Алюминиевую стружку погрузить на ~5 мин. в пробирку с концентрированной азотной кислотой. Слить раствор с металла и осторожно промыть его несколько раз водой. Испытайте действие раствора соляной кислоты на металл. Сравните и обоснуйте различную эффективность реакции взаимодействия алюминия с соляной кислотой непосредственно (опыт 2) и после обработки его концентрированной азотной кислотой.

Опыт 4.

Алюминиевую стружку поместить в пробирку, добавить ~2 мл раствора концентрированной 30%-й щелочи и реакционную смесь осторожно нагреть в пламени спиртовки. С помощью тлеющей лучинки испытать горючесть выделяющегося газа.

Опыт 5.

В пробирку налить ~3 мл раствора хлорида алюминия и по каплям добавить разбавленный раствор гидроксида натрия до образования студенистого осадка. Полученную суспензию разделить на четыре части. Одну часть обработать разбавленной соляной кислотой, другую избытком гидроксида натрия. В третьей и четвертой пробирке осторожно слить раствор с осадка и добавить растворы хлорида аммония и аммиака. В каких случаях происходит растворение осадка? Обосновать наблюдаемые превращения.

Опыт 6.

Получить щелочной раствор гидроксида алюмината натрия. Для этого к раствору соли нитрата или хлорида алюминия прилить раствор щелочи до выпадения и последующего растворения осадка. Затем прибавить равный объем насыщенного раствора хлорида аммония и трехкратный объем воды. Смесь осторожно прокипятить и наблюдать образование осадка. Обосновать роль хлорида аммония, воды и нагревания.

Опыт 7.

а) На синюю лакмусовую бумажку нанести несколько капель раствора хлорида алюминия и определить реакцию среды.

б) В две пробирки налить водный раствор хлорида алюминия. Затем в одну добавить раствор карбоната натрия, а в другую – сульфида натрия. Отметить образование осадков. Испытать растворимость осадков при добавлении водных растворов кислоты и щелочи. Обосновать наблюдаемые превращения.

2.4. Контрольные вопросы

1. Как и почему изменяются радиусы атомов и энергия их ионизации в ряду щелочных металлов? Щелочноземельных металлов?
2. Докажите возможность существования молекул щелочных металлов типа Me_2 с позиций *метода молекулярных орбиталей*.
3. Кратко охарактеризуйте химические свойства металлов IA подгруппы.
4. Охарактеризуйте отношение щелочных металлов к воде. Как и почему изменяется эффективность этого взаимодействия?
5. Охарактеризуйте отношение щелочных металлов к кислороду. Объясните различие продуктов, образующихся при окислении щелочных металлов.
6. Способы получения щелочных металлов.
7. Приведите примеры малорастворимых солей натрия, калия, рубидия и цезия.

8. Почему литий по некоторым свойствам больше похож на магний, чем на другие щелочные металлы?
9. Кратко охарактеризуйте химические свойства металлов IIА подгруппы.
10. В чем проявляется отличие химии бериллия от остальных элементов IIА подгруппы? Чем объяснить сходство химических свойств бериллия и алюминия?
11. Способы получения щелочноземельных металлов.
12. Какая соль: нитрат бериллия или нитрат магния больше подвержена гидролизу? Почему? Как сместить равновесие процесса гидролиза?
13. Как и почему изменяются термическая устойчивость, растворимость и кислотно–основные свойства гидроксидов металлов IIА подгруппы?
14. Как можно определить содержание углекислого газа в воздухе?
15. Как и почему изменяется термическая устойчивость карбонатов и нитратов s–металлов?
16. Охарактеризуйте получение, свойства и применение пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов.
17. Жесткость воды и способы ее устранения.
18. Охарактеризуйте закономерности в изменении электронной конфигурации щелочных металлов. Как изменяются атомные радиусы и потенциалы ионизации по группе? Почему литий занимает особое положение?
19. В чем отличие физических свойств щелочных металлов от физических свойств других металлов (*плотность, твердость, электропроводность, температуры кипения и плавления*)?
20. Каков характер химических связей в соединениях щелочных металлов?
21. Как изменяется термическая устойчивость, растворимость и сила оснований в ряду LiOH – NaOH – KOH – RbOH – CsOH ?
22. Укажите закономерности в строении и свойствах (термическая устойчивость, кислотно–основные свойства) основных типов соединений: оксидов, пероксидов, карбонатов, гидроксидов и галогенидов.
23. Что означают понятия: кристаллическая, кальцинированная, питьевая сода? Опишите получение соды (аммиачный и сульфатный методы).
24. Охарактеризуйте области применения щелочных металлов и их соединений.
25. Охарактеризуйте способы получения щелочных металлов.
26. Как объяснить, что литий, имеющий самую высокую из щелочных металлов энергию ионизации, в водном растворе – самый сильный восстановитель?
27. Почему растворы щелочей разрушают стеклянную посуду?
28. Опишите с помощью химических реакций взаимодействие щелочных металлов с водородом, кислородом, углеродом, галогенами, азотом, серой и водой.
29. Какой из s–элементов IIА подгруппы может растворяться в щелоках? Чем это можно объяснить? Составьте уравнение химической реакции

- процесса растворения. В чем проявляется сходство химических свойств бериллия и алюминия? Чем объясняется это сходство?
30. Какие продукты образуются при горении магния на воздухе? Почему горящий магний нельзя тушить водой? Ответ обоснуйте соответствующими уравнениями химических реакций. Может ли гореть магний в каких-либо газах в отсутствие кислорода?
 31. Какой состав имеет натронная известь? Какие из приведенных газов: Cl_2 , SO_2 , O_2 , H_2 , H_2S , CH_4 можно сушить натронной известью? Почему остальные сушить нельзя? Напишите уравнения соответствующих реакций.
 32. Опишите роль магния в живой природе.
 33. Чем обусловлена *временная и постоянная жесткость воды*? Какую воду называют «мягкой»? Объясните, почему для устранения временной жесткости, обусловленной солями магния, требуется большее количество извести, чем для устранения временной жесткости, обусловленной солями кальция.
 34. Охарактеризуйте физические свойства щелочноземельных металлов в сравнении с другими металлами (плотность, твердость, электропроводность, температуры кипения и плавления)?
 35. С какими из перечисленных ниже растворов будет реагировать металлический кальций: HNO_3 , KOH , FeSO_4 , HBr ? Напишите уравнения происходящих реакций.
 36. Как распознать следующие вещества, используя только воду и азотную кислоту: мел, гипс, сода, апатит? Ответ обоснуйте и подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
 37. Постройте график зависимости *изобарно-изотермического потенциала* реакции образования из оксидов гидроксидов, карбонатов, сульфатов и силикатов от атомного номера s -элементов IIА подгруппы. Чем можно объяснить повышение термической устойчивости карбонатов, силикатов и сульфатов с увеличением порядкового номера s -элементов IIА подгруппы.
 38. Магний и щелочноземельные металлы проще всего получать электролизом расплава их галогенидов. Укажите, какие электроды можно при этом использовать и составьте уравнения электрохимических реакций для хлорида магния и бромида стронция. Возможно ли выделение металла при электролизе растворов этих же солей? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
 39. В каких условиях может быть получен гидрид алюминия? В чем проявляется различие в структуре и свойствах водородных соединений алюминия и бора? Рассмотрите на основе метода молекулярных связей строение молекулы AlH_3 . Что можно сказать о димерных молекулах $(\text{AlH}_3)_2$?

40. Какими свойствами обладают оксид и гидроксид алюминия? Как можно получить эти соединения? На какие ионы диссоциирует в водном растворе $\text{Al}(\text{OH})_3$? Какова особенность взаимодействия щелочей с гидроксидом алюминия? Каков состав алюминатов, получаемых в водных растворах и методом спекания?
41. Почему практически не растворимый в воде алюминий может растворяться в водных растворах NH_4Cl и Na_2CO_3 ?
42. Приведите примеры различных кристаллических модификаций оксида алюминия. Охарактеризуйте свойства и получение каждой из них. Что представляют собой драгоценные камни рубин и сапфир?
43. Объясните с точки зрения теории валентных связей образование молекулы AlCl_3 . Как вы думаете, почему в парообразном состоянии хлорид алюминия димеризован; какую пространственную структуру имеет эта молекула?
44. Напишите уравнения реакций взаимодействия AlH_3 , Al_2O_3 , AlN , Al_2S_3 с однокислотными KH , K_2O , K_3N , K_2S , соответственно. О каких свойствах бинарных соединений алюминия свидетельствуют эти реакции?
45. Опишите, используя уравнения реакций, как получают алюминий в промышленности. Где он находит применение?
46. Назовите важнейшие природные соединения алюминия, которые имеют наибольшее практическое применение. Где в нашей стране находятся важнейшие месторождения алюминий содержащих минералов?
47. Известно, что монофосфид алюминия реагирует с горячей водой, с хлороводородной, серной и азотной кислотами, с гидроксидом натрия и гидратом аммиака. Напишите уравнения реакций. Какие реакции будут протекать как окислительно-восстановительные? Рассчитайте *молярные массы электрохимических эквивалентов* окислителя и восстановителя.
48. Почему нельзя получить карбонат или сульфид алюминия в водном растворе? Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. p-элементы VIIA подгруппы

3.1. Общая характеристика элементов

К p-элементам VIIA подгруппы относятся типические элементы (фтор и хлор) и элементы подгруппы брома (бром, йод, астат).

Наличие одного неспаренного электрона на валентных орбиталях атомов галогенов определяет возможность образования ими только одной двухэлектронной связи $\text{Hal}-\text{X}$ и, как следствие, существование единственной формы существования простого вещества – двухатомных молекул Hal_2 .

Наряду с простым веществом F_2 фтор образует соединения с большинством элементов Периодической системы только со степенью

окисления –1. Для остальных галогенов возможно образование устойчивых соединений с формально положительными степенями окисления +1, +3, +5, +7.

Координационные числа галогенов в соединениях с ростом их радиуса, степени окисления и уменьшения радиуса заместителей закономерно увеличиваются. Например, *оксокомплексы* хлора (VII) и брома (VII) имеют тетраэдрическое строение $[\text{ClO}_4]^-$ и $[\text{BrO}_4]^-$ с координационным числом 4, в то время как для йода (VII) более характерно образование октаэдрического комплекса – $[\text{IO}_6]^{5-}$.

3.2. Простые вещества

С увеличением в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ длины связи и *диффузности валентных атомных орбиталей* увеличивается межмолекулярное дисперсионное взаимодействие. Это приводит к закономерному увеличению по группе температур кипения и плавления простых веществ галогенов и определяет закономерное изменение их агрегатного состояния при нормальных условиях.

Все галогены обладают резким запахом и отличаются сильным раздражающим действием на слизистые оболочки.

Физические свойства	F₂	Cl₂	Br₂	I₂	At₂
Длина связи Hal ₂ , нм	0,142	0,200	0,229	0,267	–
E связи, кДж/моль	159	243	199	151	117
Температура плавления, °С	–233	–101	–7	114	299
Температура кипения, °С	–187	–34	59	185	411
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Твердое	Твердое
Цвет	Светло–зеленый	Желто–зеленый	Красно–коричневый	Черно–фиолетовый	–

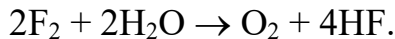
Вследствие неполярности молекул галогены плохо растворяются в воде и хорошо растворяются в *неполярных органических растворителях* (бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, бензине и др.). Это позволяет легко *экстрагировать* галогены из водных растворов. Вследствие высокой активности фтор энергично окисляет воду и органические растворители.

Относительно малая прочность молекул Hal₂ определяет их низкую устойчивость к процессу гомолитического разрыва связи $\text{Hal}_2 \rightarrow 2\text{Hal}$ с образованием высокореакционных радикалов галогенов. Поэтому все галогены являются сильными окислителями и образуют галогенидные соединения при взаимодействии с большинством элементов Периодической системы (кроме He, Ne, Ar, O). С типичными металлами галогены образуют соли, с водородом – галогеноводороды, с неметаллами – галогенангидриды. Окислительная активность галогенов в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ закономерно снижается.

Восстановительные свойства в ряду $F_2 - I_2$ возрастают по мере уменьшения значений энергии ионизации атомов галогенов. Так, если фтор вообще не окисляется, то йод окисляется, как фтором, хлором, бромом, так и азотной кислотой:



Фтор окисляет воду по реакции



Поскольку в ходе реакции образуется атомарный кислород, то, кроме молекулярного кислорода, в системе образуются также побочные продукты, являющиеся результатом взаимодействия атомарного кислорода с компонентами системы – O_3 , H_2O_2 , OF_2 .

Растворение галогенов в воде не подчиняется закону Генри вследствие реакции их **диспропорционирования** в водных растворах:



Равновесие реакции диспропорционирования смещено в сторону гидратированных молекул галогенов (константы равновесия эти процессов значительно меньше 1).

На эффективность процессов диспропорционирования галогенов значительно влияет рН раствора. В щелочных растворах равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов диспропорционирования.

При комнатной и более низких температурах при взаимодействии хлора со щелочью практически образуются только гипохлорит- и хлорид-ионы:



При температуре более $75^\circ C$ процесс диспропорционирования хлора сопровождается образованием хлорат- и хлорид-ионов:



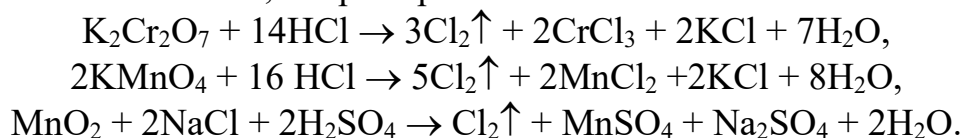
В щелочных растворах бром и йод практически полностью диспропорционируют до бромат- и бромид-ионов и йодат- и йодид-ионов, соответственно.

3.3. Получение галогенов

В свободном состоянии галогены в природе не встречаются. Обычно они находятся в восстановленном (галогениды) состоянии, а йод встречается и в окисленном состоянии в виде иодатов.

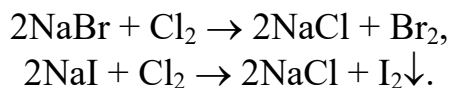
Фтор можно получить только электролизом расплавов его фторидов. В качестве электролита обычно используют расплав безводного фторида калия в жидком фтороводороде.

Хлор в лаборатории обычно получают взаимодействием хлоридов с различными окислителями, например:

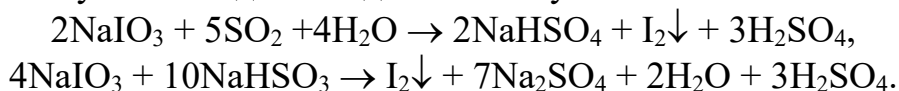


Хлор, бром и йод можно получить путем электролиза водных растворов соответствующих галогенидов с изолированными катодным и анодным пространствами.

Бром и йод получают взаимодействием бромидов и соответствующих им галогеноводородов с окислителями. В качестве окислителя можно используют хлор:



Для получения йода из йодатов пользуются восстановителями:



3.4. Галогеноводороды

Рост радиуса и уменьшение относительной электроотрицательности галогенов от фтора к йоду приводит к закономерному увеличению длины и уменьшению как ковалентной, так и ионной составляющих энергии связи в ряду галогеноводородов при переходе от HF к HI. В ряду HCl–HBr–HI температуры кипения и плавления возрастают вследствие увеличения *поляризуемости* молекул и усиления дисперсионного межмолекулярного взаимодействия.

Температуры кипения и плавления фтороводорода аномально высоки вследствие образования между молекулами очень прочных водородных связей {...H–F...H–F...}. Фтороводород *ассоциирован* даже в газовой фазе. В зависимости от температуры и давления ассоциат может содержать от двух до девяти молекул HF.

Все галогеноводороды ряда HF–HI хорошо растворимы в воде. Их водные растворы характеризуются кислотными свойствами.

Плави́ковая кислота – водный раствор HF – кислота слабая. Характерным свойством как газообразного фтороводорода, так и его водного раствора является взаимодействие с кварцем, стеклом и другими материалами, содержащими SiO₂: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, поэтому хранить плави́ковую кислоту в стеклянной или керамической посуде нельзя.

Фтороводородная кислота взаимодействует со многими металлами, но зачастую реакция протекает только на поверхности металла вследствие образования нерастворимых фторидов.

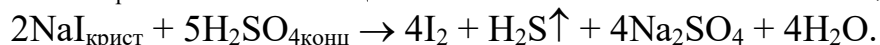
Хлоро-, бромо- и йодоводородная кислоты являются сильными кислотами и в водном растворе диссоциируют практически нацело. Все кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода. HCl, HBr и HI являются восстановителями, при этом восстановительные свойства в ряду HCl–HBr–HI усиливаются. Так, соляная кислота молекулярным кислородом не окисляется. А бромоводородная и

йодоводородная кислоты при длительном хранении приобретают бурую окраску вследствие выделения свободного галогена.

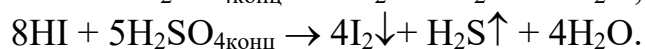
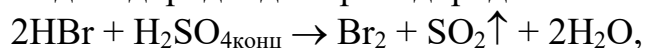
При действии концентрированной серной кислоты на сухой хлорид натрия выделяется хлороводород:



Взаимодействие бромидов и йодидов с концентрированной серной кислотой в аналогичных условиях протекает иначе:



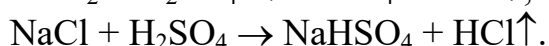
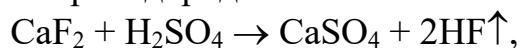
Из уравнений следует, что хлороводород не восстанавливает концентрированную серную кислоту, бромоводород же восстанавливает ее до сернистого газа, а йодоводород – до сероводорода:



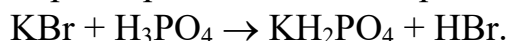
3.5. Получение галогеноводородов

Галогеноводороды могут быть получены прямым синтезом из водорода и соответствующего галогена. Взаимодействие фтора с водородом даже в темноте протекает со взрывом. Синтез хлороводорода при обычной температуре и воздействии рассеянного света протекает медленно. При нагревании или интенсивном освещении реакция протекает со взрывом. Фтор и хлор реагируют с водородом по цепному механизму. Бром и йод реагируют с водородом значительно менее активно.

Газообразные галогеноводороды получают взаимодействием кислот с соответствующими галогенидами. Серную кислоту можно использовать при получении фторо- и хлороводорода:



При получении бромо- и йодоводорода можно использовать фосфорную кислоту, которая практически не проявляет окислительных свойств:



3.6. Кислородные соединения галогенов

Соединения фтора с кислородом, OF_2 , следует относить к классу фторидов. Поскольку электроотрицательность фтора больше, чем кислорода, фтор проявляет в этом соединении степень окисления -1 , а кислород $+2$. Аналогичные по составу соединения хлора и брома являются оксидами, галогены проявляют в этих соединениях степень окисления $+1$.

Наиболее характерные степени окисления, проявляемые галогенами в их кислородных соединениях: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$.

3.7. Кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства кислородных соединений галогенов

Так, при общей неустойчивости соединений в ряду $\text{HClO}–\text{HBrO}–\text{HIO}$ наблюдается рост их относительной стабильности. Данные кислоты существуют только в водных растворах. При нагревании они диспропорционируют: $3\text{HHalO} \rightleftharpoons 2\text{HHal} + \text{HHalO}_3$, а под действием света, восстановителей или катализаторов разлагаются с выделением кислорода: $2\text{HHalO} \rightarrow 2\text{HHal} + \text{O}_2$.

Все кислоты типа HHalO являются слабыми, при этом в ряду $\text{HClO}–\text{HBrO}–\text{HIO}$ кислотные свойства ослабевают. HIO обладает амфотерными свойствами. Соответствующие кислотам типа HHalO соли сильно гидролизуются и легко диспропорционируют.

В ряду $\text{HClO}_3–\text{HBrO}_3–\text{HIO}_3$ и соответствующих им солях устойчивость соединений возрастает. Хлорноватая кислота существует только в растворе, йодноватую кислоту можно выделить в свободном состоянии, а соли йодноватой кислоты являются природными соединениями йода.

В рассматриваемом ряду соединений окислительные свойства падают от хлора к йоду, хотя при нагревании йодаты также проявляют сильные окислительные свойства. Кислотные свойства в ряду $\text{HClO}_3–\text{HBrO}_3–\text{HIO}_3$ также падают, например, хлорноватая кислота сопоставима с азотной, а йодноватая значительно слабее.

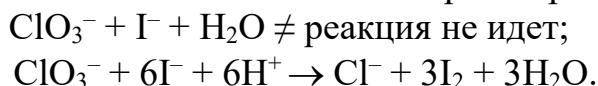
Устойчивость и окислительные свойства соединений галогенов в высшей степени окисления +7 в значительной степени определяются явлением *вторичной периодичности*. Поэтому для брома и особенно астата образование устойчивых соединений в степени окисления +7 не характерно. Так, в ряду $\text{HClO}_4–\text{HBrO}_4–\text{HIO}_4$ наименее устойчивой является бромная кислота и ее соли. Эти же соединения являются наиболее сильными окислителями.

При переходе от хлорной кислоты к йодной кислотные свойства уменьшаются. В этом ряду увеличивается координационное число галогенидного атома. Так, хлорная кислота в водном растворе существует в форме HClO_4 , а йодная – в виде нескольких форм: HIO_4 – метайодная, H_3IO_5 – мезойодная и H_5IO_6 – ортойодная. Йодная кислота, в отличие от остальных этого ряда, диссоциирует ступенчато, что обуславливает образование кислых солей при ее нейтрализации.

В ряду $\text{HClO}–\text{HClO}_2–\text{HClO}_3–\text{HClO}_4$ увеличение степени окисления галогена сопровождается закономерным усилением окислительных свойств соединений и уменьшением их устойчивости. ***В то же время сила кислот в этом ряду возрастает.*** Хлорная кислота является сильнейшей среди известных минеральных кислот.

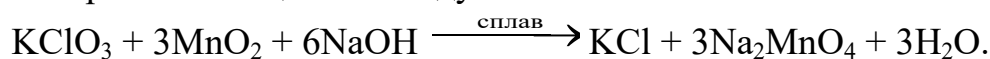
В ряду $\text{ClO}^-–\text{ClO}_2^-–\text{ClO}_3^-–\text{ClO}_4^-$ по мере увеличения степени окисления элемента устойчивость анионов возрастает, что сопровождается

ослаблением их окислительной активности. Так, гипохлориты являются сильными окислителями в любой среде, а хлораты проявляют окислительные свойства только в сильноокислых растворах:



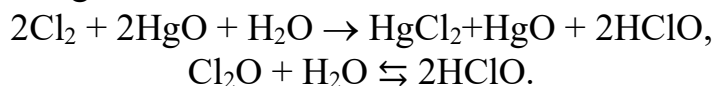
Окислительная способность ClO_3^- иона в растворах практически не проявляется.

При нагревании устойчивость анионов уменьшается, и поэтому хлораты в расплавах щелочей ведут себя как сильные окислители:



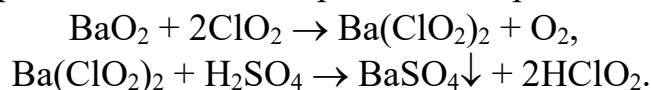
Получение. Непосредственно с кислородом галогены не соединяются.

Хлорноватистую кислоту HClO можно получить, пропуская хлор через водную взвесь HgO , или из оксида:

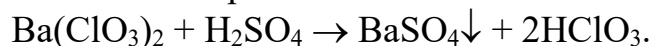


Гипохлориты образуются совместно с хлоридами при взаимодействии на холоде хлора со щелочами или при электролизе раствора хлорида щелочного металла.

Хлористую кислоту HClO_2 можно получить из ее бариевой соли, которую в свою очередь можно синтезировать из пероксида бария и оксида хлора (IV):

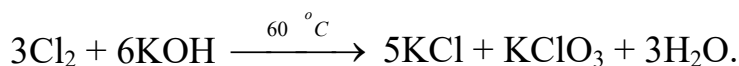


Хлорноватая кислота HClO_3 получается обменной реакцией между хлоратом бария и разбавленной серной кислотой:

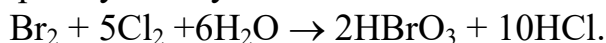


Раствор HClO_3 выпариванием под вакуумом может быть сконцентрирован до 40%-го содержания вещества. При 50%-м содержании кислоты раствор со взрывом разлагается. Разбавленные растворы хлорноватой кислоты в обычных условиях недостаточно устойчивы.

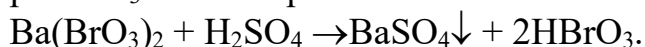
Хлораты легко получают при взаимодействии хлора с горячими растворами щелочей:



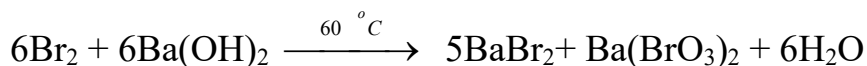
Бромноватая кислота HBrO_3 известна только в растворах, содержащих не более 50 % HBrO_3 . HBrO_3 в смеси с соляной может быть получена при пропускании хлора в бромную воду:



Водный раствор HBrO_3 можно приготовить и по обменной реакции:

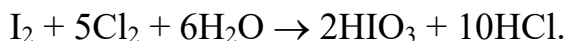


Броматы, как и хлораты, можно получить при взаимодействии брома со щелочью:



или при электролизе водных растворов бромидов.

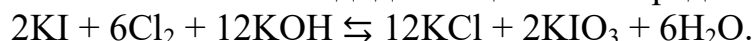
Йодноватую кислоту HIO_3 получают окислением йода концентрированной азотной кислотой или избытком хлора:



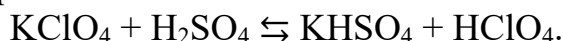
Йодаты получают взаимодействием йода с основаниями:



или окислением йодидов в щелочной среде:



Хлорная кислота HClO_4 получается при действии на перхлорат калия концентрированной серной кислоты:

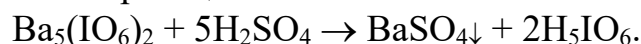


Безводная хлорная кислота малоустойчива и может взрываться при хранении и нагревании. Водные растворы HClO_4 вполне устойчивы.

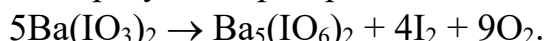
Перхлораты щелочных металлов получают электролизом водных растворов хлоратов или разложением их при нагревании без катализаторов: $4\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$.

Остальные перхлораты получают растворением металлов, гидроксидов или гидрокарбонатов в водном растворе хлорной кислоты.

Йодная кислота в твердом состоянии существует только в виде H_5IO_6 . Получить можно обменной реакцией:

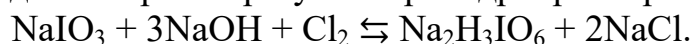


Ортопериодат бария образуется при прокаливании йодата бария:



Метапериодат калия образуется при окислении йодата калия хлором в щелочной среде: $\text{KIO}_3 + 2\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{KIO}_4 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$,

а при окислении йодата натрия образуется тригидроортопериодат:



3.8. Лабораторные работы

3.8.1. Получение и свойства галогенов

Опыт 1.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

а) Смешайте в сухой пробирке 0,2 – 0,3 г кристаллического хлорида натрия и оксида марганца (IV). Добавьте к смеси около 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и осторожно нагрейте в пламени спиртовки. Поднесите к горлышку пробирки бумажку, смоченную раствором йодида калия. С чем связано ее потемнение? Напишите уравнения реакций.

б) Прodelайте тот же опыт, заменив кристаллический хлорид натрия на кристаллический NaBr .

в) Прodelайте тот же опыт, заменив кристаллический хлорид натрия на кристаллический KI.

Опыт 2.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

а) Несколько кристалликов бертолетовой соли ($KClO_3$) поместите в сухую пробирку, добавьте примерно 0,5 мл концентрированной HCl и осторожно нагрейте. Поднесите к горлышку пробирки бумажку, смоченную раствором KI.

б) То же прodelайте, заменив $KClO_3$ на PbO_2 .

Опыт 3.

В пробирку налейте 2 мл раствора $NaIO_3$ (или KIO_3). Затем осторожно, по каплям, добавьте немного сульфита натрия. Продолжаете добавлять сульфит натрия по полного растворения осадка. Почему осадок растворился в избытке восстановителя? Почему, в отличие от предыдущих опытов, для получения галогена используем восстановитель, а не окислитель.

Опыт 4.

В две пробирки: одну – с раствором бромида калия и другую – с разбавленным раствором йодида калия добавьте по несколько капель хлорной воды. После перемешивания отметьте окраску растворов и добавьте в каждую из них по 0,5–1 мл бензола (или четыреххлористого углерода). Растворы взболтайте и дайте отстояться. Отметьте изменение окраски водного и органического слоев. Почему окрасился органический растворитель? Каков химический состав имеют хлорная, бромная и йодная вода?

Опыт 5.

а) Взять три пробирки. В первую прилить раствор *индиго*, во вторую – сероводородную воду, в третью – сульфат железа (II). Во все три пробирки прилить хлорную воду. Отметить результаты.

б) Прodelать то же, заменив хлорную воду на бромную.

3.8.2. Галогеноводороды

Опыт 6.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Насыпьте в сухую пробирку $NaCl$ слоем 1 см и смочите ее концентрированной серной кислотой. Пробирку плотно закройте пробкой с газоотводной трубкой. Слегка подогрейте пробирку до появления «белого дыма» из газоотводной трубки. Поднесите к трубке синюю лакмусовую бумажку. Наблюдайте изменение окраски. Опустите газоотводную трубку с выделяющимся газом в пробирку с чистой водой так, чтобы кончик трубки не касался воды. Продолжайте нагревать. После окончания нагревания добавьте в пробирку с водой нитрат серебра. Наблюдайте выпадение белого осадка. Объясните наблюдения.

Опыт 7.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Взять две сухие пробирки. В первую насыпать несколько кристаллов NaBr, а во вторую – KI. В обе добавить концентрированную серную кислоту. Пробирки подогреть и отметить цвет и запах образовавшихся продуктов реакции. Почему бромоводород и йодоводород невозможно, в отличие от хлороводорода, получить обменной реакцией галогенидов с серной кислотой?

3.8.3. Качественные реакции на галогенид–ионы

Опыт 8.

а) Взять три пробирки. В первую налить раствор NaCl, во вторую – раствор NaBr, в третью – раствор KI. Во все три пробирки добавьте раствор AgNO₃. Отметьте цвет осадков. Напишите уравнения реакций.

б) Прделайте то же, взяв вместо нитрата серебра раствор Pb(NO₃)₂.

3.8.4. Кислородные соединения галогенов

Опыт 9.

Взять три пробирки. В первую налить хлорную воду, во вторую – бромную, в третью – йодную. Во все три пробирки добавьте раствор NaOH. Наблюдайте изменение окраски растворов и исчезновение запаха галогенов. Напишите уравнения реакций. Пробирки, содержащие бромную и йодную воду (т.е. 2- и 3–ю) оставьте для следующего опыта.

Опыт 10.

Взять две пробирки с растворами из предыдущего опыта. В обе добавьте раствор серной кислоты (20%–й) до появления окраски. Напишите уравнения реакций. Поясните результаты опыта с точки зрения принципа Ле–Шателье.

3.9. Контрольные вопросы

1. Опишите строение атомов галогенов. Какие валентные состояния и степени окисления возможны для галогенов в соединениях? При каких степенях окисления галогены обладают окислительно–восстановительной двойственностью? Приведите примеры.
2. Как изменяются радиусы атомов, значения первых энергий ионизации, энергий сродства к электрону, характерные степени окисления, координационные числа галогенов с увеличением их порядкового номера.
3. Как и почему в ряду галогенов – простых веществ изменяются энергии диссоциации молекул, температуры плавления и кипения, агрегатное состояние (при н. у.), окислительно–восстановительные свойства. Приведите примеры.
4. Промышленные и лабораторные способы получения галогенов. Почему фтор получают в никелевой аппаратуре?
5. Получение фтора. В чем проявляется отличие химии фтора от химии других галогенов? Укажите причины этих отличий.

6. Хлор. Получение и свойства. Реакции взаимодействия хлора с водородом, водой, растворами щелочей.
7. Схема цепной реакции хлора с водородом. Какую роль в ней играет освещение? Имеет ли значение длина волны света?
8. Йод и бром. Получение и свойства. Почему йод и бром лучше растворяются в органических растворителях, чем в воде? Взаимодействие йода с SO_2 и NO_2 .
9. Взаимодействие галогенов с водой и растворами щелочей. Влияние кислотности среды и температуры на полноту протекания реакций и характер образующихся продуктов.
10. Какой состав и почему имеет хлорная вода? Какие процессы происходят при добавлении к хлорной воде щелочи?
11. Действием каких галогенов можно выделить бром из растворов: а) бромида калия; б) бромата калия? Ответ поясните.
12. Взрывоопасны ли смеси: а) фтора и водорода; б) фтора и хлора; в) хлора и водорода; г) хлора и кислорода? Ответ обосновать.
13. Галогеноводороды. Строение. Сравнительная характеристика. Как и почему изменяются в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$: а) температуры кипения и плавления; б) термическая устойчивость; в) восстановительные и г) кислотные свойства?
14. Могут ли галогеноводороды в каких-либо реакциях играть роль окислителей? Ответ поясните.
15. Способы получения галогеноводородов. Почему HI нельзя получить способами, применяемыми для получения HF и HCl ? Устойчивы ли водные растворы галогеноводородов?
16. Уравнения реакций, протекающих при травлении стекла фтороводородом. В чем отличие процессов матового и прозрачного травления?
17. Плавиковая кислота. Свойства и получение.
18. Соляная кислота. Получение, свойства. Характерны ли восстановительные свойства для ее солей?
19. Почему соли галогеноводородных кислот, в отличие от галогеноводородов, как правило, имеют высокие температуры плавления?
20. Сравнить растворимость в воде, температуры плавления и температуры разложения для соединений: а) $\text{LiF} - \text{NaF}$, б) $\text{AgF} - \text{AgCl}$. Объяснить причины изменения свойств.
21. Как и почему изменяется рН среды в водных растворах: фторида натрия – фторида аммония – фторида кремния?
22. Оксиды хлора. Получение, свойства.
23. Как и почему изменяются кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства и термическая устойчивость в рядах: а) $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{HBrO}_4 \rightarrow \text{HIO}_4$; б) $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}$?

24. Как и почему изменяются кислотно–основные, окислительно–восстановительные свойства и термическая устойчивость в рядах:
а) $\text{HIO}_4 \rightarrow \text{HIO}_3 \rightarrow \text{HIO}$; б) $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HIO}$?
25. Почему кислородсодержащие кислоты галогенов обладают более сильными окислительными свойствами и менее устойчивы, чем их соли?
26. Получение хлората калия в лаборатории и в промышленности.
27. Свойства хлората калия.
28. Как и почему изменяется рН в растворах: хлорида–перхлората–хлората–хлорита–гипохлорита натрия?
29. Какие соединения называются *межгалоидными*? Привести примеры.
30. Способы получения межгалоидных соединений. Строение, свойства, устойчивость. Гидролиз.

4. р–элементы VIA подгруппы

4.1. Общая характеристика элементов VIA подгруппы

К р–элементам VI группы относятся типические элементы кислород и сера, а также элементы подгруппы селена. Характерные степени окисления изменяются от -2 до $+4$ и $+6$. По химическим свойствам элементы этой подгруппы, кроме полония, неметаллы. В ряду O–Po увеличение радиусов и, соответственно, уменьшение энергий ионизации приводит к появлению металлических свойств.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона и две неподеленные электронные пары, что указывает на способность кислорода образовывать четыре ковалентные связи. Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, степень окисления кислорода в подавляющем большинстве соединений принимается равной -2 .

В отличие от кислорода у серы валентными являются и $3d$ –орбитали, что соответствует увеличению числа неспаренных электронов. Поэтому для серы характерны более высокое координационное число и более широкий спектр степеней окисления: -2 , $+4$ и $+6$.

4.2. Сера и ее соединения

Сера значительно отличается от кислорода своей способностью образовывать гомоцепи, имеющие зигзагообразную форму (рис. 1).

Наиболее стабильны циклические молекулы S_8 .

Сера имеет несколько модификаций. При обычных условиях она образует хрупкие желтые ромбические кристаллы, хорошо растворяющиеся



Рис. 1.

в сероуглероде и бензоле. При температуре выше 94,5 °С устойчивы кристаллы моноклинной серы плотностью 1,96 г/см³, $t_{пл} = 119,3$ °С. Кристаллы ромбической и моноклинной серы отличаются взаимной ориентацией колец S₈, т.е. структурой. В парах серы с повышением температуры число атомов в молекуле уменьшается: S₈, S₆, S₄ и S₂.

Пластическая сера – коричневая липкая растягивающаяся масса – может быть получена при выливании струйкой нагретой примерно до кипения серы в холодную воду. Через час–два она вновь превращается в ромбическую серу.

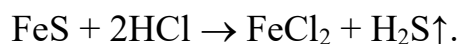
При нагревании сера довольно легко окисляется кислородом, галогенами, при сплавлении взаимодействует с металлами.

Сера с водой и разбавленными кислотами не реагирует. При кипячении в щелочных растворах она диспропорционирует:

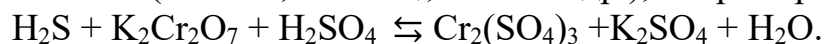


4.2.1. Сероводород и сульфиды

Молекула сероводорода H₂S имеет угловую форму, но с меньшей способностью к образованию водородных связей, чем у молекулы воды. В обычных условиях сероводород – газ с неприятным запахом ($t_{пл} = -85,6$ °С, $t_{кип} = -60,75$ °С), ядовит. В лаборатории получают действием разбавленной HCl на FeS:



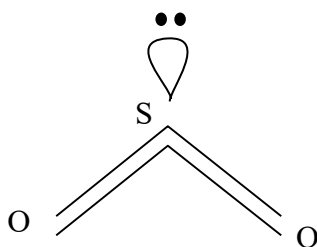
Сероводород обладает восстановительными свойствами, реагирует со многими окислителями (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂SO₄ и др.), например:



H₂S растворяется в воде: 1 объем воды при обычных условиях поглощает около 3 объемов сероводорода. В водном растворе сероводород ведет себя как очень слабая двухосновная кислота:



Соли сероводородной кислоты – сульфиды и гидросульфиды. Все кислые сульфиды хорошо растворимы в воде. Средние сульфиды можно разделить на три группы. Первая – это растворимые в воде сульфиды



щелочных и щелочноземельных металлов. В водных растворах они сильно гидролизуются: $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHS}$.

Их растворы имеют сильнощелочную реакцию. Вторая группа сульфидов (FeS, MnS и др.) не растворяется в воде, но взаимодействует с разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄).

Третья группа сульфидов может быть разрушена только при взаимодействии с концентрированной HNO₃:



Сульфиды, как и сероводород, обладают восстановительными свойствами. Наибольшее практическое значение из сульфидов имеет Na₂S.

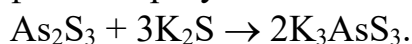
Полностью гидролизуются сульфиды алюминия, хрома (III) и других металлов, растворимость которых меньше растворимости сульфидов:



поэтому при действии на растворы солей алюминия и хрома (III) растворами Na₂S или (NH₄)₂S образуются не сульфиды, а продукты их гидролиза:

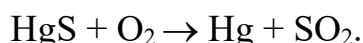
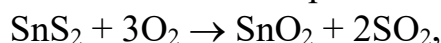


В кислотно-основных взаимодействиях сульфиды сходны с оксидами. При этом основным оксидам соответствуют основные сульфиды (щелочных и щелочноземельных металлов). Кислотным оксидам соответствуют, в свою очередь, кислотные сульфиды. При взаимодействии основных и кислотных сульфидов образуются тиосоли:



Однако из-за различия характера связей в оксидах и сульфидах основные свойства последних менее выражены.

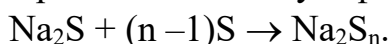
При нагревании сульфидов в присутствии кислорода они окисляются. В процессе нагревания неустойчивые оксиды разлагаются:



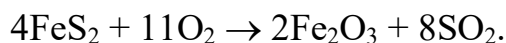
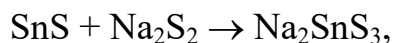
4.2.2. Персульфиды

Кроме сульфидов для серы характерно образование многочисленных полисульфидов (*персульфидов*) типа Me₂S_x.

Полисульфиды получают взаимодействием серы с концентрированным раствором основного сульфида:



Полученные вещества широко встречаются в природе. Например, широко распространенный минерал *пирит* FeS₂. Подобные соединения проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



Из полисульфидов наибольшее значение имеют полисульфиды натрия и аммония. Смесь полисульфидов натрия известна под названием серная печень. Ее получают сплавлением натрия с серой.

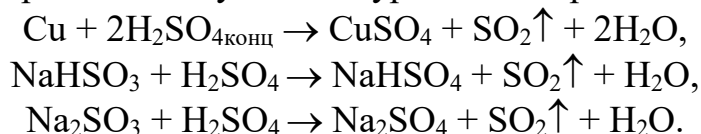
4.2.3. Оксиды, кислородсодержащие кислоты серы и их соли

Оксиды серы: S_2O , SO , S_2O_3 , SO_2 , SO_3 и другие, важнейшие из них SO_2 и SO_3 .

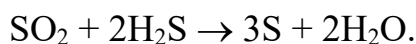
Оксид серы (IV) – сернистый газ – имеет электронное строение, аналогичное строению молекулы озона. Атом серы имеет sp^2 -гибридное состояние и угловое строение молекулы. SO_2 – бесцветный газ ($t_{пл} = -75$ °C, $t_{кип} = -10$ °C) с резким запахом горящей серы, ядовит. Хорошо растворим в воде: 1 объем воды растворяет 40 объемов SO_2 (20 °C). При испарении жидкого SO_2 происходит сильное понижение температуры (до -50 °C).

Оксид серы (IV) получают в промышленности либо обжигом пирита, либо при горении серы. Извлекают его также из отходящих газов металлургических и других предприятий. Это является важной проблемой защиты окружающей среды от вредных выбросов и представляет экономический интерес, так как SO_2 можно переработать в H_2SO_4 .

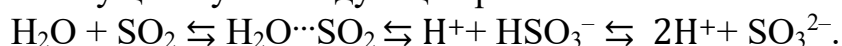
В лаборатории SO_2 получают по уравнениям реакций:



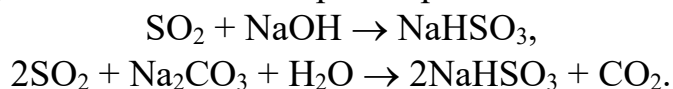
При взаимодействии с сильными восстановителями SO_2 может проявлять окислительные свойства:



Водный раствор SO_2 называют **сернистой кислотой** и условно записывают формулой H_2SO_3 ($K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$). В водном растворе SO_2 одновременно существуют следующие равновесия:



Поскольку сернистая кислота двухосновна, она образует два ряда солей: гидросульфиты – кислые соли и сульфиты (средние соли). Почти все гидросульфиты устойчивы только в растворах:

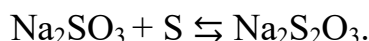


Хорошо растворимы в воде лишь сульфаты щелочных металлов. Сульфиты щелочноземельных металлов труднорастворимы, но хорошо растворяются их гидросульфиты.

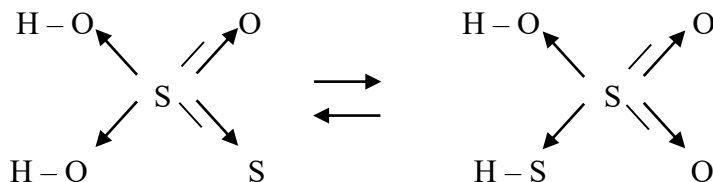
Наиболее характерны для сернистой кислоты и ее солей восстановительные свойства. В водных растворах H_2SO_3 и ее соли окисляются галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2), $KMnO_4$ и другими окислителями до H_2SO_4 и сульфатов:



При кипячении раствора Na_2SO_3 с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия – соль тиосерной кислоты:



Тиосерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечают структуры:

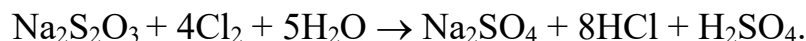


Как видно на схеме, атомы серы в обеих формах находятся в различных степенях окисления: «+6» центральный атом и «-2» боковой.

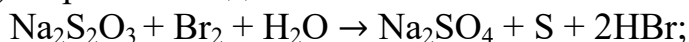
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – непрочная двухосновная кислота, по силе близка к серной кислоте, ее соли тиосульфаты вполне устойчивы. Наибольшее практическое значение имеет кристаллогидрат тиосульфата натрия, содержащий 5 молекул воды $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В кислой среде тиосульфаты неустойчивы:



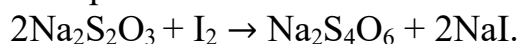
Будучи энергичными восстановителями, тиосульфаты окисляются. Данную реакцию используют для удаления следов хлора, применяемого для отбеливания тканей:



Реакции со сравнительно слабыми восстановителями протекают несколько иначе: а) с бромной водой:



б) с йодной водой реакция используется в аналитической химии в одном из методов *титриметрического анализа*. В результате образуется тетрагидрат натрия – соль тетрагидроксиановой кислоты:



Молекула **оксида серы (VI)** в газообразном состоянии имеет строение плоского треугольника, в котором атом серы находится в sp^3 -гибридном состоянии. При конденсации паров SO_3 образуется летучая жидкость с $t_{\text{кип}} = -44,8$ °С, состоящая преимущественно из циклических трехмерных молекул $(\text{SO}_3)_3$ (рис. 2).

Оксид серы (VI) координационно ненасыщенный, склонен к реакциям присоединения. Бурно реагирует с водой, образуя H_2SO_4 :



Эта реакция лежит в основе промышленных методов производства серной кислоты.

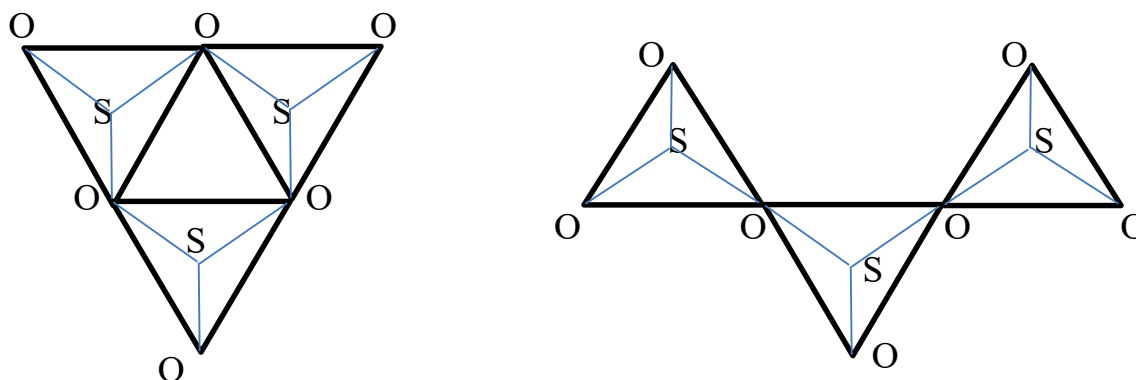
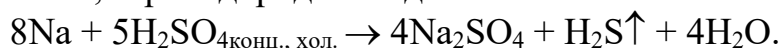


Рис. 2. Циклическая и зигзагообразная молекулы различных полиморфных модификаций SO_3

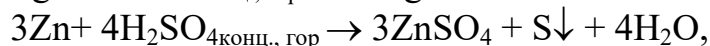
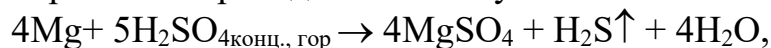
Серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллическую массу при $+10,6\text{ }^\circ\text{C}$. Чистая 100%-я серная кислота (моногидрат) плотностью $1,836\text{ г/см}^3$ практически не проводит электрический ток. Серная кислота – сильная двухосновная кислота. Поступающая в продажу концентрированная серная кислота имеет плотность $1,87\text{ г/см}^3$ и содержит около 98 % моногидрата. Такая кислота кипит без изменения состава при температуре $338\text{ }^\circ\text{C}$.

В холодной серной кислоте Fe, Al, Cr устойчивы, они пассивируют за счет образования оксидной пленки.

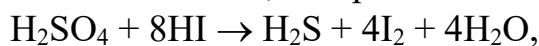
Концентрированная H_2SO_4 вступает в реакцию с легкими металлами ($\rho < 5\text{ г/см}^3$), стоящими в ряду напряжений до алюминия, включительно, с образованием соли, сероводорода и воды:



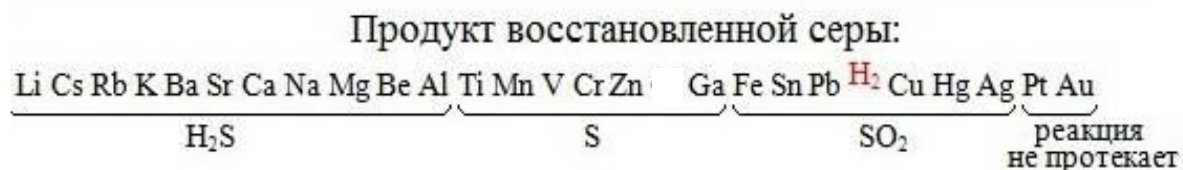
Тяжелые металлы реагируют с нею медленно или совсем не реагируют, как, например, Fe, Cr и др. Горячая концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами, за исключением платиновых. В зависимости от активности металла она может восстанавливаться до SO_2 , S или H_2S , металлы при этом переходят в высшую степень окисления:



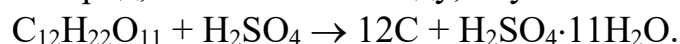
При взаимодействии концентрированной H_2SO_4 с металлами водород не выделяется – окислителем здесь является $[\text{S}^{+6}]$. Наиболее сильными восстановителями концентрированная H_2SO_4 может быть восстановлена до S^0 или $[\text{S}^{-2}]$. H_2SO_4 окисляет HI и HBr, но практически не окисляет HCl:



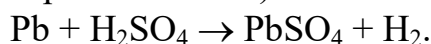
Правило взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами представлено на схеме:



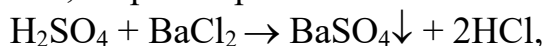
Концентрированная серная кислота – сильное водоотнимающее средство, часто применяемое для осушения газов и других продуктов кислотного характера. От многих органических веществ, имеющих в своем составе водород и кислород, она отнимает воду, обугливая их:



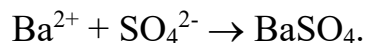
Разбавленная H₂SO₄ (окислитель H⁺) взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода. Свинец практически с нею не реагирует (поверхность металла экранирует образующийся малорастворимый PbSO₄):



Качественной реакцией на серную кислоту и ее соли является реакция с растворимыми солями бария. При этом образуется малорастворимый сульфат бария белого цвета, не растворимый в кислотах:



или в ионном виде:



H₂SO₄ как двухосновная кислота дает два ряда солей: нормальные (сульфаты) и кислые (гидросульфаты), причем последние в твердом состоянии выделены лишь для немногих самых активных металлов (Na, K и др.).

Многие сульфаты бесцветны, хорошо кристаллизуются и легко растворимы в воде. Малорастворимым является CaSO₄, еще менее растворимы SrSO₄, PbSO₄ и BaSO₄.

По отношению к нагреванию сульфаты можно подразделить на две группы. Одни из них (соли K, Na, Ba) не разлагаются даже при 1000 °С, другие (соли Cu, Al, Fe) распадаются на оксид металла и SO₃ при гораздо более низких температурах: CuSO₄ ⇌ CuO + SO₃.

Серная кислота – один из важнейших продуктов химической технологии. Она используется для получения минеральных удобрений, красителей, искусственного шелка, солей, кислот и глюкозы, взрывчатых веществ.

В больших количествах серная кислота используется для очистки нефтепродуктов и в качестве электролита в аккумуляторах. Соли серной кислоты находят следующее применение:

– $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) – в производстве соды, стекла, а также в медицине;

– $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос) – в сельском хозяйстве при борьбе с вредителями;

– $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) – в строительстве и медицине.

Серная кислота очень легко растворяет SO_3 в любых соотношениях. При этом образуется целый набор полисерных кислот с общей формулой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$. При $x = 1$ образуются бесцветные кристаллы **дисерной кислоты** ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), соли которой называются дисульфатами ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Строение полисерных кислот представлено на рис. 3.

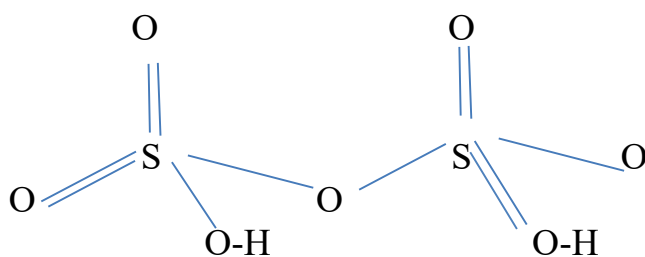


Рис. 3. Дисерная кислота

Аналогично выглядят $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ и т.д. При взаимодействии с водой связи $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ разрываются и полисерные кислоты превращаются в серную:



Смесь полисерных кислот с серной кислотой –

густая маслянистая жидкость, дымящая на воздухе, имеет техническое название *олеум*.

К **пероксокислотам** серы относятся H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 4):

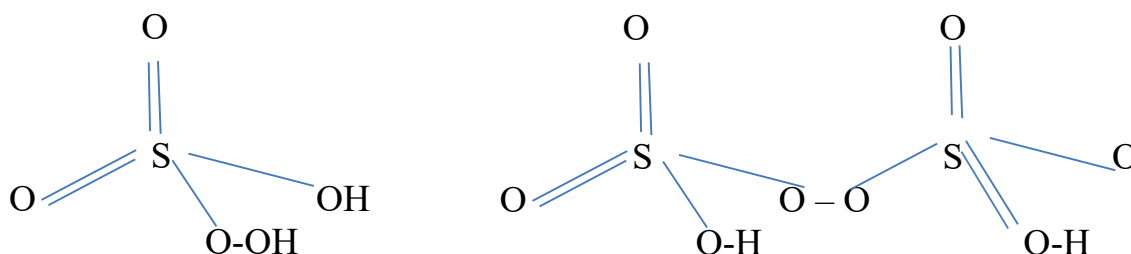
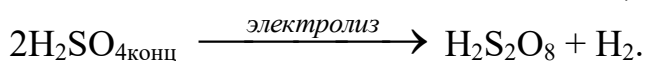
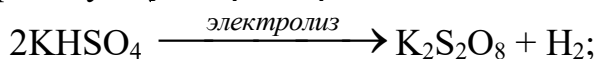


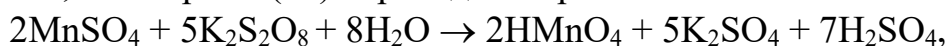
Рис. 4. Пероксосерная и пероксодисерная кислоты

Обе кислоты являются производными пероксида водорода, в которых один или два атома водорода замещены на группу HSO_3^- . Поэтому H_2SO_5 является практически одноосновной кислотой. Пероксодисерная кислота получается, если концентрированный раствор гидросульфата калия или H_2SO_4 подвергнуть электролизу. Суммарно процесс можно записать:



Пероксокислоты и их соли пероксосульфаты являются очень сильными окислителями. Под действием пероксосульфатов из растворов

солей Mn (II), Pb (II), Ni (II) и Co (II) осаждаются высшие оксиды этих металлов, соли хрома (III) переходят в хроматы:



В сухом состоянии пероксосульфаты являются совершенно устойчивыми, все они хорошо растворимы в воде.

4.3. Лабораторные работы

4.3.1. Получение и свойства сероводорода и сульфидов

Опыт 1.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Поместить в сухую пробирку немного сульфида железа (II) и прилить 20%-й раствор соляной кислоты. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой. К отверстию газоотводной трубки поднести бумажку, смоченную раствором нитрата свинца. Спустя некоторое время, когда воздух будет полностью вытеснен из пробирки, выделяющийся газ можно поджечь с помощью горящей лучинки. Внести в пламя холодную фарфоровую чашку и наблюдать образование желтого пятна на ее поверхности. Обосновать наблюдения.

Опыт 2.

Взять четыре пробирки. В первую налить раствор бромной воды, во вторую – йодной воды, в третью – раствор перманганата калия и несколько капель серной кислоты для подкисления раствора, в четвертую – раствор соли хлорида железа (III). Отметить окраску каждого раствора. В каждую пробирку добавить избыток сероводородной воды и отметить изменение цвета раствора. Написать уравнения реакций.

Опыт 3.

а) В пробирку налить 1 мл сульфида натрия и добавить 1–2 капли фенолфталеина.

б) Капнуть каплю раствора Na_2S на красную лакмусовую бумажку.

На основании наблюдений установите реакцию среды. Напишите уравнения реакций.

Опыт 4.

Взять две пробирки и в каждую налить примерно по 1 мл сульфида натрия. В первую пробирку прилить 1–2 мл раствора сульфата алюминия, во вторую – такой же объем раствора хлорида цинка. Наблюдать образование осадков. Прилить к осадкам по 2 мл концентрированного раствора щелочи. В какой пробирке осадок растворился? Почему? Обосновать наблюдения.

Опыт 5.

Взять три пробирки. В первую налить раствор сульфата железа (II), во вторую – раствор сульфата марганца (II), в третью – раствор соли меди (II). Ко всем растворам прилить раствор сульфида натрия. Отметить цвет

осадков. Ко всем осадкам добавить раствор соляной кислоты. Все ли осадки растворились?

4.3.2. Оксид серы (IV) и сульфиты

Опыт 6.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

В сухую пробирку поместить примерно 0,5 г кристаллического Na_2SO_3 и прилить 3 мл концентрированной H_2SO_4 . Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ пропустить через 10 мл воды, налитой в стаканчик. Полученный водный раствор оксида серы (IV) – сернистую кислоту разлить на пять пробирок. В первую пробирку добавить хлорную воду, во вторую – бромную, в третью – раствор соли железа (III), в четвертую – разбавленный раствор перманганата калия, в пятую – 3 мл сероводородной воды.

Затем нужно доказать в первых четырех пробирках наличие сульфат-иона, образующегося в результате окисления SO_2 . Для этого в первые четыре пробирки нужно добавить хлорид бария и наблюдать образование белого осадка. В пятой пробирке наблюдать образование желтой взвеси. Написать уравнения реакций.

Опыт 7.

а) В пробирку налить раствор сульфита натрия и добавить к нему 2–3 капли фенолфталеина.

б) Капнуть каплю раствора сульфита натрия на красную лакмусовую бумажку.

Сделать вывод о реакции среды. Написать уравнения гидролиза.

Какие соли гидролизуются сильнее: сульфиды или сульфиты? Почему?

4.3.3. Тиосерная кислота и тиосульфаты

Опыт 8.

К раствору тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) добавить соляной кислоты. Наблюдать образование взвеси.

Опыт 9.

Взять три пробирки. В первую налить хлорной воды, во вторую – бромной, в третью – йодной. Затем во все три пробирки добавить раствор тиосульфата натрия по каплям до исчезновения запаха хлора и обесцвечивания бромной и йодной воды. В первых двух пробирках с помощью раствора хлорида бария доказать наличие сульфат-ионов. Обосновать проявление тиосульфат-ионом восстановительных свойств.

Опыт 10.

К раствору тиосульфата натрия добавить нитрат серебра по каплям до образования белого осадка. Затем наблюдать постепенное изменение цвета осадка. Пояснить наблюдения.

Опыт 11.

В пробирке получить осадок хлорида серебра, слив для этого растворы хлорида натрия и нитрата серебра. К полученному белому осадку добавить раствор тиосульфата натрия. Осадок должен полностью раствориться. Прodelать тот же опыт, но с раствором йодида калия. Растворится ли осадок?

4.3.4. Серная кислота и сульфаты

Опыт 12.

На листке бумаги острой лучинкой сделать надпись разбавленной серной кислотой.

Осторожно подсушить листочек с надписью над пламенем спиртовки. Что наблюдается? Почему?

Опыт 13.

Взять две пробирки. В обе поместить по кусочку цинка.

В первую добавить разбавленную серную кислоту и наблюдать образование пузырьков газа. Какой газ выделяется?

Во вторую прилить концентрированную серную кислоту и пробирку нагреть (в вытяжном шкафу!). Отметить выделение газа (какой?) и налета на стенках пробирки.

Опыт 14.

В пробирку поместить кусочек серы и прилить концентрированную серную кислоту. Пробирку осторожно нагреть (в вытяжном шкафу!). К горлышку пробирки поднести бумажку, смоченную раствором перманганата калия. Установить природу выделяющегося газа.

Опыт 15.

На синюю лакмусовую бумажку капнуть раствор сульфата цинка. Определить реакцию среды. Написать уравнение гидролиза.

Опыт 16.

Взять три пробирки. В первую налить раствор соли кальция, во вторую – соли бария, в третью – соли свинца (II). Во все три добавить сульфат натрия. Наблюдать образование белых осадков.

Полученные осадки попытаться растворить, добавив к ним раствор соляной кислоты. Идет ли растворение осадков?

4.4. Контрольные вопросы

1. Объясните наблюдаемую закономерность в изменении энергии связи (Э–Э) (кДж/моль) между одинаковыми атомами в простых веществах: 138,16 (O–O), 213,5 (S–S), 184,22 (Se–Se), 138,16 (Te–Te)?

2. Как и почему изменяются формы существования и физико–химические свойства простых веществ *халькогенов*? В каких условиях могут существовать двухатомные молекулы халькогенов? Чем объяснить различие в устойчивости O_2 и остальных молекул?
3. Сера – простое вещество. Аллотропия. Свойства. Почему температуры плавления и кипения серы значительно выше соответствующих температур для кислорода?
4. Приведите примеры минералов серы. Какой из них относительно богаче серой (рассчитайте массовую долю)? Укажите, к какой группе элементов по распространенности в земной коре можно отнести серу. Укажите изотопный состав природной серы, сравните среднее значение атомной массы изотопов с табличной величиной, сделайте вывод. Какова биологическая роль серы?
5. Как изменяются окислительно–восстановительные свойства соединений серы при изменении ее степени окисления от -2 до $+6$?
6. Сероводород. Строение и свойства.
7. Сульфиды, их свойства. Природные сульфиды.
8. Сульфиды по составу и свойствам подразделяются на четыре группы; приведите примеры трех сульфидов каждой группы. Как объяснить, что:
а) ZnS , в отличие от MnS , не растворяется в уксусной кислоте; б) PbS , в отличие от FeS , не растворяется в соляной кислоте? Ответ поясните расчетом константы равновесия процесса. Применение сульфидов в аналитической химии.
9. В лаборатории сероводород получают в аппарате Киппа по реакции твердого сульфида железа (II) с соляной кислотой. Можно ли заменить HCl на H_2SO_4 (разб.), H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (разб.), HNO_3 (конц.)? Ответ поясните.
10. **Сульфаны и полисульфиды.** Особенности строения. Свойства.
11. Оксиды серы. Получение. Строение и свойства. Применение.
12. Водный раствор сернистого газа. Кислотные и окислительно–восстановительные свойства. Сульфиты.
13. Серная кислота. Строение. Физические свойства.
14. Серная кислота. Кислотные и окислительные свойства.
15. Серная кислота. Применение.
16. Сульфаты. Какие малорастворимые сульфаты встречаются в природе? Подвергаются ли растворимые сульфаты гидролизу по аниону?
17. Контактный метод синтеза серной кислоты.
18. Нитрозный метод синтеза серной кислоты.
19. Какие соединения относятся к *галогенангидридам* серной и сернистой кислот? Опишите их строение и реакционную способность. Дайте систематические и тривиальные названия.

20. С использованием метода валентных связей рассмотрите строение молекул SF_6 , SOF_4 , SO_2F_2 . Укажите, будут ли эти частицы иметь дипольный момент.
21. С использованием метода валентных связей рассмотрите строение молекул SCl_4 , SO_2Cl_2 , SOCl_2 , SO_2 . Укажите, будут ли эти частицы иметь дипольный момент.
22. С использованием метода валентных связей объясните строение анионов $(\text{SO}_3)^{2-}$ и $(\text{SO}_4)^{2-}$. Какой из них должен быть более устойчивым с точки зрения структуры (используйте при ответе характеристики связи)?
23. Концентрированная серная кислота используется в лаборатории для осушки газов. Какие из приведенных газов не следует подвергать осушке с использованием H_2SO_4 : HCl , SO_2 , HI , воздух, Ar , CO , HBr , H_2 , CO_2 , CO , NH_3 , CH_4 , O_3 , H_2S , NO ? Приведите уравнения возможных реакций.
24. Тиосерная кислота. Строение, свойства, получение.
25. Тиосульфаты. Свойства. С чем связаны названия тиосульфата натрия «антихлор», «фиксаж», а также применение его в медицине? Чем обусловлено многообразие продуктов, образующихся в реакциях с участием тиосульфата? Запишите уравнения реакций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с галогенами, кислотами, хлоридом железа (III), составьте схему электролиза раствора тиосульфата на инертных электродах.
26. Даны четыре раствора, содержащие сульфат-, сульфит-, сульфид- и тиосульфат-ион. С помощью каких реакций можно определить каждый из этих ионов? Напишите соответствующие уравнения.
27. Какие кислоты называются полисерными? Свойства, строение и способы получения.
28. Какие кислоты называются политионовыми? Свойства, строение и способы получения.
29. Какие кислоты называются пероксосерными? Свойства, строение и способы получения. Пероксосульфаты.
30. Галогениды серы. Строение и свойства.

5. p-элементы V A группы

5.1. Общая характеристика элементов

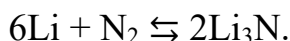
К p-элементам V группы относятся типические элементы (азот и фосфор), элементы подгрупп мышьяка (мышьяк, сурьма и висмут). В ряду N – Bi происходит увеличение размеров атомов, уменьшение энергии ионизации, уменьшение относительной электроотрицательности. В подгруппе проявляется вторичная периодичность, которая в основном отмечается в свойствах элементов в высшей степени окисления (+5). Так, при переходе от N к P устойчивость соединений в высшей степени

окисления +5 увеличивается, а при переходе к As, Sb, Bi уменьшается, и наиболее вероятной степенью окисления элементов подгруппы мышьяка (в отличие от фосфора) становится +3.

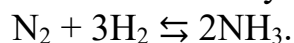
5.2. Азот его соединения

Молекулярный азот существует в виде двухатомной молекулы N_2 , с тройной связью $N \equiv N$, которая обеспечивает очень высокую энергию связи (940 кДж/моль) и высокую термическую устойчивость. Молекула азота неполярна и слабо поляризуется, поэтому молекулярный азот имеет очень низкие температуры плавления ($-209,86\text{ }^\circ\text{C}$) и кипения ($-195,8\text{ }^\circ\text{C}$), плохо растворяется и в воде, и в органических растворителях.

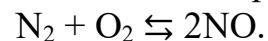
В обычных условиях азот химически малоактивен и взаимодействует только с литием:



При активации азот в большинстве случаев проявляет окислительные свойства:



Восстановительные свойства азота проявляются только в реакциях с кислородом и фтором:



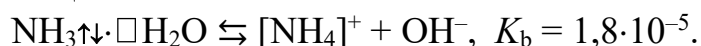
Азот может проявлять следующие отрицательные степени окисления: -3 , -2 , -1 . Свойства нитридов, получаемых окислением металлов, закономерно изменяются в зависимости от характера химической связи. Нитриды *s*-элементов I и II групп имеют преимущественно ионный характер связи и проявляют основные свойства. Нитриды *p*-элементов VI и VII групп имеют ковалентный характер связи и проявляют кислотные свойства. Нитриды бора, алюминия, кремния, германия (III и IV групп) – амфотерные соединения.

5.2.1. Аммиак

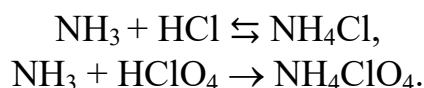
Важнейшим ковалентным нитридом является аммиак (NH_3) – бесцветный газ с резким запахом. Вследствие sp^3 -гибридизации атомных орбиталей азота молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды. Молекула с ярко выраженным дипольным моментом является активным электронным донором. Для аммиака характерно образование водородных связей, наличие которых определяет аномально высокие температуры плавления ($-77,75\text{ }^\circ\text{C}$) и кипения ($-33,35\text{ }^\circ\text{C}$).

Аммиак хорошо растворяется в воде (в 1 объеме воды растворяется 700 объемов аммиака при $20\text{ }^\circ\text{C}$), образуя гидраты аммиака.

Так как молекула NH_3 лучше, чем H_2O , акцептирует протон, то происходит ионизация:



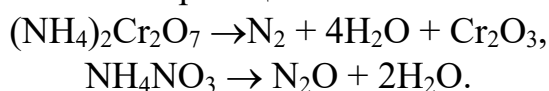
Таким образом, гидроксида аммония как индивидуального соединения при обычных условиях не существует. Образование катиона аммония более эффективно происходит при взаимодействии с лучшими, чем вода, донорами протонов – кислотами:



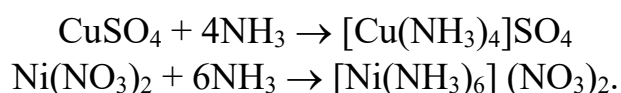
Причем, чем сильнее кислота, тем более термически устойчивыми являются аммониевые соли. Характер термического разложения аммониевых солей зависит от свойств кислоты, образующей соль. Если кислота нелетуча, то разложение приводит к образованию газообразного аммиака и кислоты, остающихся в сосуде: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Если же кислота – летучее вещество, то термическое разложение соли $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ сопровождается ее синтезом в газовой фазе.

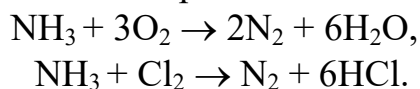
В случае, когда аммонийная соль образована кислотой, анион которой проявляет окислительные свойства, разложение приводит к необратимой окислительно–восстановительной реакции:



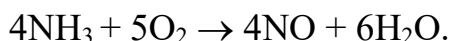
Электронно–донорные свойства аммиака определяют его способность выступать в качестве лиганды, образуя широкий круг аминокомплексов в большинством d–металлов:



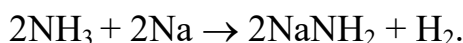
При нагревании аммиак проявляет слабые восстановительные свойства:



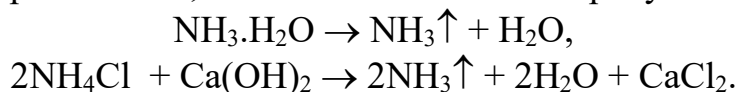
В присутствии катализаторов аммиак можно окислить до более высоких степеней окисления:



При взаимодействии со щелочными металлами ион водорода в аммиаке выступает в качестве окислителя:



Получение. В лаборатории аммиак получают при нагревании либо водного раствора аммиака, либо солей аммония в присутствии щелочей:



Кислородные соединения азота

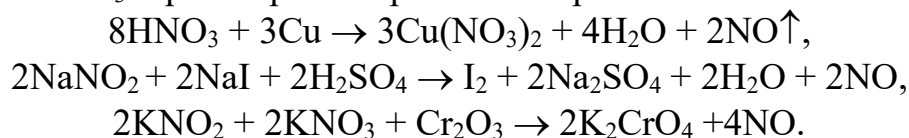
В кислородных соединениях азот проявляет следующие степени окисления: +1, +2, +3, +4, +5. Рассмотрим некоторые из них.

Известны следующие оксиды азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . За исключением N_2O , все они ядовиты.

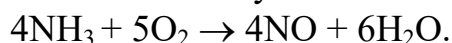
5.2.2. Оксид азота (II)

Оксид азота (II) – бесцветный газ, единственный из всех оксидов азота, который можно получить прямым синтезом из простых веществ при температурах 3000–4000 °С: $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$.

Оксид азота (II) образуется во многих реакциях восстановлением разбавленной HNO_3 и растворов нитратов и нитритов:

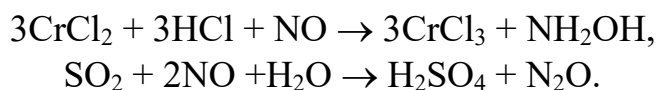


В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака:



Кратность связи в молекуле NO равна 2,5, и NO термически достаточно устойчивое соединение. Наличие одного неспаренного электрона в молекуле обеспечивает парамагнетизм оксида азота (II).

С сильными восстановителями оксид азота (II) проявляет окислительные свойства:



NO – несолеобразующий оксид, плохо растворимый в воде.

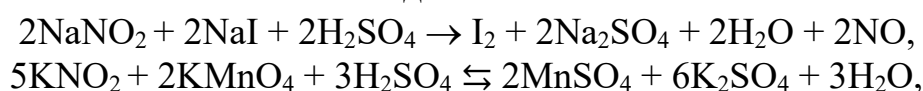
5.2.3. Азотистая кислота

HNO_2 известна только в водных растворах, где она проявляет свойства кислоты средней силы: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$, $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$.

Азотистой кислоте соответствует оксид азота (III):



Как сама кислота HNO_2 , так и ее соли – нитриты, характеризуются окислительно–восстановительной двойственностью:



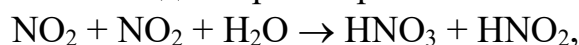
а также подвергаются диспропорционированию:

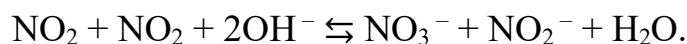


5.2.4. Оксид азота (IV)

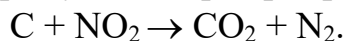
Оксид азота (IV) – токсичный газ ($t_{nl} = -11,2$ °С, $t_{kun} = 21$ °С) бурого цвета. Молекула NO_2 парамагнитна, имеет угловую структуру. Наличие неспаренного электрона в молекуле определяет эффективность димеризации: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons (\text{NO}_2)_2$. Димер $(\text{NO}_2)_2$ – диамагнитен и бесцветен.

Наличие неспаренного электрона определяет эффективность реакции диспропорционирования в водных растворах:





В газовой фазе NO_2 проявляет преимущественно окислительные свойства – в его атмосфере горят уголь, сера, фосфор:



В лаборатории NO_2 обычно получают по реакции



5.2.5. Азотная кислота

Азотная кислота HNO_3 – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость ($t_{\text{пл}} = -41^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$).

В результате разложения при нагревании или под действием света азотная кислота приобретает бурый цвет за счет NO_2 :

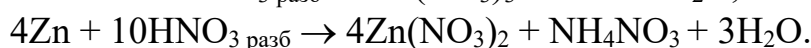
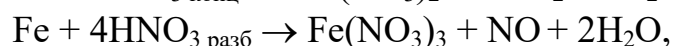
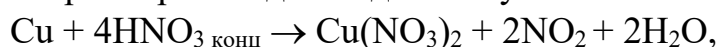


Пары азотной кислоты сильно ядовиты.

С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях, проявляя свойства сильной кислоты. Нитрат–ион имеет форму равностороннего треугольника вследствие sp^2 –гибридизации атома азота.

Азотная кислота обладает сильно выраженными окислительными свойствами, причем тем большими, чем больше концентрация кислоты.

Концентрированная HNO_3 окисляет большинство металлов и неметаллов. Из металлов в ней устойчивы лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta, Al, Fe, Co, Ni и Cr. На поверхности этих металлов образуется прочная малорастворимая оксидная пленка. При окислении веществ азотной кислотой, как правило, получается смесь продуктов ее восстановления: NO_2 , NO, N_2O , N_2 , NH_4NO_3 . Чем активнее восстановитель, тем более глубоко протекает восстановление азотной кислоты, и наоборот, чем слабее восстановитель и более концентрированная кислота, тем больше в продуктах преобладает NO_2 и NO. Запись уравнений окислительно–восстановительных реакций с участием HNO_3 обычно условна – указывают один продукт, который преобладает в данных условиях:

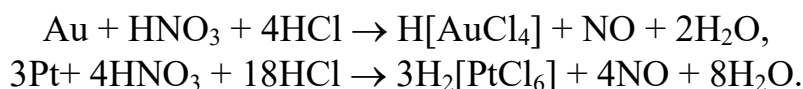


Еще большим окислительным действием, чем HNO_3 , обладает смесь соляной и азотной кислот (3:1), называемая «царская водка». Увеличение окислительного действия этой смеси обусловлено атомарным хлором, образующимся при взаимодействии HCl и HNO_3 :

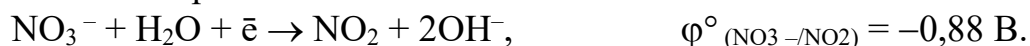


или суммарно: $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NO} + 3\text{Cl}^\circ + 2\text{H}_2\text{O}.$

Образование атомарного хлора при нагревании «царской водки» приводит к растворению в ней благородных металлов:

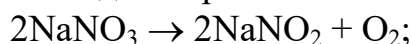


Нитрат-ион в нейтральной среде окислительные свойства практически не проявляет:

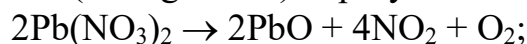


Однако при сплавлении нитраты также обладают окислительной активностью: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NaNO}_3 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Большинство нитратов – хорошо растворимые в воде соли. Их термическая устойчивость зависит от природы катиона. Нитраты активных металлов (до Mg) разлагаются до нитритов:



менее активные металлы (от Mg до Cu) образуют оксиды:



нитраты благородных металлов – свободные металлы:



Нитрат аммония при небольшом нагревании разлагается по реакции



а при детонации происходит взрыв: $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

5.3. Лабораторные работы

Опыт 1.

Открытие катиона аммония. В пробирку налить около 1 мл раствора хлорида аммония и добавить 1 мл раствора щелочи. Пробирку нагреть в пламени спиртовки. К отверстию пробирки поднести влажную красную лакмусовую бумажку. Объяснить наблюдаемые результаты.

Опыт 2.

Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Образование солей аммония. Одну чистую стеклянную палочку опустить в концентрированный раствор аммиака, вторую – в концентрированный раствор соляной кислоты. Палочки поднести друг к другу, не касаясь. Наблюдать образование «белого дыма».

Опыт 3.

Восстановительные свойства аммиака. К водному раствору аммиака добавить бромную воду. Что наблюдается? Продолжить добавлять бромную воду до появления «белого дыма». Каков его состав?

Опыт 4.

Разложение солей аммония.

а) В сухую пробирку поместить немного кристаллического хлорида аммония. Пробирку нагреть. Наблюдать образование белого налета на стенках пробирки.

б) В сухую пробирку поместить немного кристалликов сульфата аммония. Нагреть. Обратит внимание на запах выделяющегося газа.

Поднести влажную синюю лакмусовую бумажку к отверстию пробирки. После охлаждения пробирки добавить в нее воду и несколько капель лакмуса. Что наблюдается? Объясните.

в) В сухую пробирку поместить несколько кристалликов дихромата аммония. Нагреть до начала реакции.

Сделать вывод о термической устойчивости солей аммония.

Опыт 5.

Гидролиз солей аммония. С помощью универсальной индикаторной бумаги (или синей лакмусовой) определите реакцию среды растворов: а) сульфата аммония; б) хлорида аммония.

Опыт 6.

Образование аммиачных комплексов. Взять две пробирки. В первую налить 1 мл раствора соли меди (II), во вторую – столько же раствора хрома (III). К ним по каплям прилить разбавленный раствор аммиака до образования осадков соответствующих гидроксидов (отметьте цвет осадков). Далее прилить концентрированный раствор аммиака до растворения осадков. Отметить цвет растворов.

Написать уравнения реакций, принимая во внимание, что координационное число меди равно 4, а хрома (III) – 6.

Опыт 7.

Получение азотистой кислоты. В пробирку насыпать немного нитрита натрия, добавить 2 мл воды и добавить разбавленной серной кислоты. Наблюдать окраску раствора и газов над ним на белом фоне. Объяснить результаты наблюдений.

Опыт 8.

Окислительно–восстановительные свойства нитрит–иона. В две пробирки налить раствор нитрита натрия, в каждую добавить несколько капель серной кислоты, а далее в первую – раствор перманганата калия (что происходит с перманганатом?), во вторую – раствор йодида калия. Для определения продукта реакции во второй пробирке добавьте немного крахмала.

Опыт 9.

Гидролиз нитритов. С помощью универсальной индикаторной бумаги (или красной лакмусовой) определите реакцию среды в растворе предлагаемого нитрита.

Опыт 10.

Окислительные свойства азотной кислоты.

а) Проводить в вытяжном шкафу. Взять две пробирки. В одну поместить кусочек меди, в другую – кусочек серы. Пробирку с серой прогреть до появления бурого газа. Отметить цвет растворов, цвет и запах образующихся газов.

Во второй пробирке по окончании реакции обнаружить наличие сульфат–ионов. Для этого отделить оставшийся раствор от

непрореагировавшей серы и к нему (раствору) добавить раствор хлорида бария. Должен образоваться белый осадок.

б) Взять две пробирки. В одну положить кусочек меди, в другую – кусочек цинка. Пробирку с медью подогреть. Указать цвет образующегося газа до соприкосновения с воздухом. В пробирке с цинком через 15 мин. попытаться открыть катион аммония. Для этого добавить в пробирку щелочь и нагреть, к отверстию пробирки поднести влажную красную лакмусовую бумажку, которая должна изменить цвет.

5.4. Фосфор и его соединения

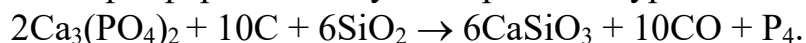
Как и для других *p*-элементов III периода, увеличение радиуса атома Р по сравнению с N, приводит к sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома фосфора. Это определяет участие трех неспаренных электронов атома Р в образовании преимущественно σ -связей и появление аллотропных модификаций (состава) фосфора как простого вещества. Так, объединение четырех атомов фосфора с образованием тетраэдрических молекул приводит к существованию белого фосфора с молекулярной кристаллической решеткой.

Объединение атомов фосфора в полимерные двумерные слои $(P_2)_n$ с пирамидальным расположением связей и атомной слоистой структурной характерно для черного фосфора. Существует несколько форм красного фосфора, характеризующегося также полимерным строением.

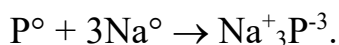
Различное строение аллотропных модификаций фосфора определяет и различные физико-химические свойства. Полимерная структура черного и красного фосфора приводит к низкой химической активности этих форм, высоким температурам кипения и плавления, низкой растворимости как в полярных, так и неполярных растворителях. Белый фосфор – мягкое, легкоплавкое вещество ($t_{пл} = 44\text{ }^\circ\text{C}$), хорошо растворимое в сероуглероде, самовозгорающееся на воздухе.

Находясь в промежуточной степени окисления (0), фосфор проявляет окислительно-восстановительную двойственность: он взаимодействует при нагревании как с типичными окислителями (O_2 , S, Hal_2), так и с типичными восстановителями (Na, Mg). В щелочной среде фосфор склонен к реакциям диспропорционирования.

Для получения фосфора используют пирометаллургический процесс:



Окислительные свойства фосфора проявляются при взаимодействии с типичными восстановителями, при этом образуется соединение со степенью окисления фосфора «-3»:

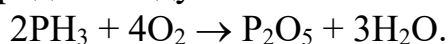


5.4.1. Фосфи́ды

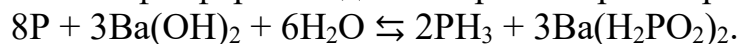
Фосфи́ды, в зависимости от характера химической связи классифицируются на преимущественно основные, амфотерные или кислотные. Основные фосфи́ды *s*-элементов представляют собой солеподобные кристаллические вещества, гидролизующиеся с образованием оснований: $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$.

Ковалентные фосфи́ды – летучие молекулярные соединения. Одним из представителей ковалентных фосфидов является фосфин – PH_3 . При обычных условиях это газ с резким неприятным запахом, ядовит. Молекула PH_3 имеет строение тригональной пирамиды, однако вследствие большей диффузности гибридных орбиталей фосфин по своим свойствам отличается от аммиака:

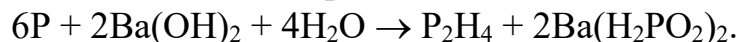
- уменьшение энергии связи $\text{P}-\text{H}$, и как следствие меньшая термическая устойчивость фосфина;
- меньшая склонность к реакциям присоединения;
- усиление восстановительных свойств: так PH_3 , в отличие от NH_3 , легко окисляется кислородом воздуха:



Получают PH_3 либо гидролизом основных фосфидов, либо при диспропорционировании фосфора в водно–спиртовом растворе щелочи:



В качестве побочного продукта при этой реакции образуется дифосфин, являющийся аналогом гидразина (N_2H_4):



5.4.2. Оксиды, оксокислоты фосфора и их соли

Для фосфора известны оксиды фосфора (III) и фосфора (V). Наиболее характерная для фосфора sp^3 -гибридизация определяет существование оксидов фосфора в виде нескольких аллотропных модификаций, построенных для P (III) из пирамидальных структурных единиц: PO_3 . Так, объединение четырех структурных единиц через атомы кислорода приводит к образованию оксида **фосфора (III)** с молекулярной кристаллической решеткой, в узлах которой находятся молекулы P_4O_6 . Оксид фосфора (III) – белая кристаллическая масса с $t_{\text{пл}} = 23,8$ °C.

Аллотропные модификации **оксида фосфора (V)** (рис.5)¹. обусловлены различным расположением тетраэдрических структурных единиц PO₄. В парообразном состоянии этот оксид имеет состав P₄O₁₀,

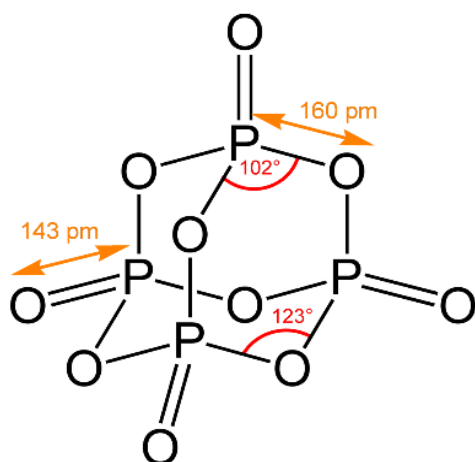
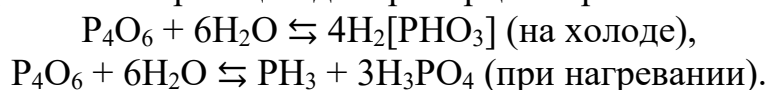


Рис. 5. Строение P₄O₁₀

молекула которого содержит четыре тетраэдра PO₄, каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода. Известны также и другие аллотропные модификации оксидов фосфора (III) и (V) с полимерной структурой.

Оксид фосфора (V) образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде. Это белая снегоподобная, очень гигроскопичная масса. P₂O₅ – эффективное обезвоживающее средство, может удалять и химически связанную воду.

Ковалентный характер химической связи P–O в оксидах фосфора определяет их кислотные свойства – взаимодействие с водой, основаниями, основными оксидами. Неустойчивость соединений фосфора в промежуточной степени окисления (+3), особенно при нагревании, часто приводит к протеканию реакции диспропорционирования:



Наиболее характерный *sp*³-тип гибридизации валентных орбиталей фосфора определяет и строение оксоанионов и оксокислот фосфора. Анализ строения оксоанионов фосфора показывает увеличение термической стабильности и уменьшением восстановительной активности в ряду: PH₂O₂⁻, PHO₃²⁻, PO₄³⁻.

5.4.3. Фосфорсодержащие кислоты

Водородное соединение гипофосфит– (фосфинат–) иона **фосфорноватистая (фосфиновая) кислота** H[PH₂O₂] (рис.6а) и ее производные могут служить примером соединений фосфора в положительной степени окисления (+1) (рис.6а). H[PH₂O₂] – твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и проявляющее в водном растворе слабые свойства одноосновной кислоты: H[PH₂O₂] ⇌ H⁺ + PH₂O₂⁻, K_a = 7,9·10⁻². Большинство гипофосфитов (фосфинатов) – хорошо растворимые в воде соединения.

Как сама кислота, так и ее соли – сильные восстановители. Они могут быть применены, например, в качестве восстановителей при химическом никелировании:

¹ www.wikiznanie.ru/wp/index.php/Оксид_фосфора(V)



При нагревании гипофосфиты подвергаются диспропорционированию: $3\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2] \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 2\text{H}_2[\text{PHO}_3]$.

Фосфористая (фосфоновая) кислота (рис.6б) и ее производные содержат атом фосфора в степени окисления +3.

В обычных условиях – это бесцветное, гигроскопичное, легко растворимое в воде твердое соединение. Установлено, что только два атома

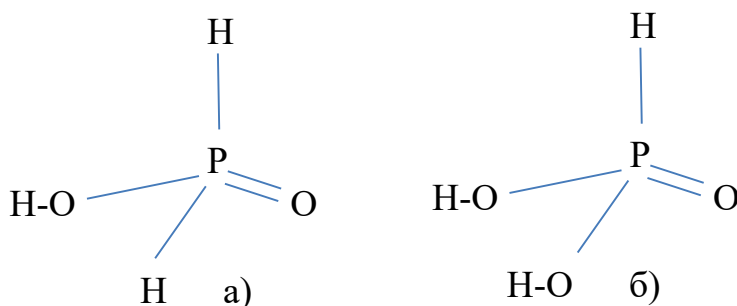


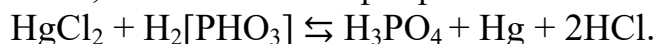
Рис. 6. Строение фосфорноватистой (а) и фосфористой (б) кислот

водорода из трех, входящих в молекулы фосфористой (фосфоновой) кислоты, могут замещаться на металлы; в ней присутствует связь P–H, обнаруженная спектральными методами. Отсюда следует, что фосфоновая кислота двухосновна:



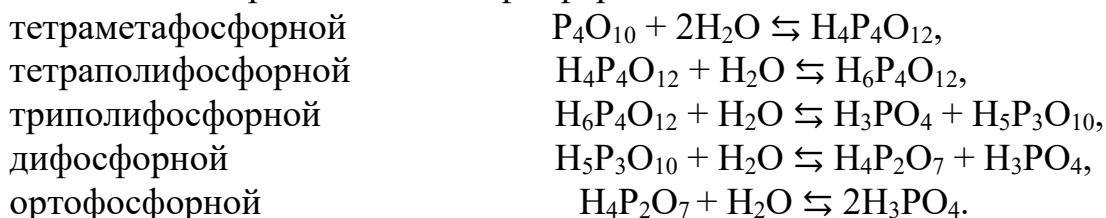
Кислоту получают гидролизом PCl_3 : $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{PHO}_3] + 3\text{HCl}$ или при взаимодействии P_4O_6 с холодной водой: $\text{P}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2[\text{PHO}_3]$.

Как сама кислота, так и ее соли – фосфиты – сильные восстановители:



При нагревании фосфитов происходит реакция диспропорционирования: $2\text{Na}_2[\text{PHO}_3] \rightleftharpoons \text{PH}_3 \uparrow + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Соответствующие оксиду фосфора (V) оксофосфаты весьма разнообразны. Так, при растворении оксида фосфора (V) в воде происходит последовательное образование полифосфорных кислот:



Переход полимерных форм в ортофосфорную кислоту ускоряется при нагревании и в присутствии сильных кислот.

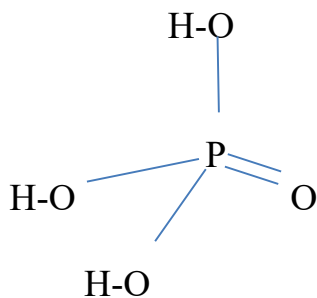
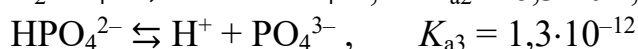
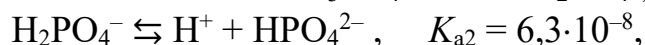
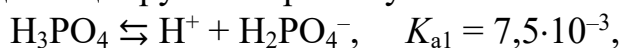


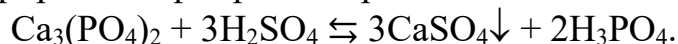
Рис. 7. Строение ортофосфорной кислоты

Простейшим представителем фосфорных кислот является **ортофосфорная кислота** H_3PO_4 (рис. 7).

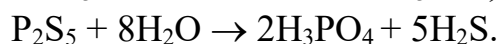
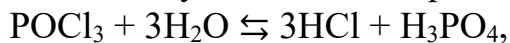
В твердом и жидком состояниях ($t_{\text{пл}} = 42,3 \text{ }^\circ\text{C}$) молекулы H_3PO_4 ассоциированы за счет водородных связей. В водном растворе кислота диссоциирует по трем ступеням:



и образует три типа солей: дигидрофосфаты, гидрофосфаты и фосфаты. 85%-й раствор фосфорной кислоты в промышленности может быть получен при обработке природных фосфатов серной кислотой:



Кислота может быть получена также при гидролизе соединений фосфора (V):



Большинство фосфатов – плохо растворимые в воде соединения (исключения – соли натрия, калия и аммония).

Высокая устойчивость соединений фосфора в степени окисления +5 приводит к низкой окислительной активности.

5.5. Лабораторные работы

Опыт 1.

Взять две пробирки, в каждую внести по 1 мл фосфористой кислоты. В одну пробирку добавить несколько капель раствора нитрата серебра и наблюдать образование белого осадка, который постепенно темнеет. В другую пробирку добавить несколько капель перманганата калия и наблюдать изменение окраски раствора.

Опыт 2.

Взять три пробирки. В первую прилить около 1 мл фосфата, во вторую – столько же гидрофосфата и в третью – дигидрофосфата натрия или калия, добавить по несколько капель раствора хлорида кальция. Сделать вывод о растворимости фосфатов кальция.

Опыт 3.

Взять три пробирки. В первую прилить около 1 мл фосфата, во вторую – столько же гидрофосфата и в третью – дигидрофосфата натрия или калия. В каждой с помощью универсального индикатора установить реакцию

среды. Обосновать наблюдения сопоставлением констант кислотной диссоциации и гидролиза.

Опыт 4.

Взять три пробирки. В первую прилить примерно 1 мл раствора метафосфата, в другую – столько же ортофосфата, в третью – дифосфата калия или натрия. Добавьте во все три раствора нитрата серебра. Обратите внимание на цвет выпавших осадков: AgPO_3 – белый, Ag_3PO_4 – желтый, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – белый в нейтральной среде. Данные реакции являются качественными при обнаружении ионов PO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Подействуйте на полученные осадки разбавленной азотной кислотой и обратите внимание на их растворение.

Опыт 5.

В пробирку поместите примерно 0,5 г ортофосфата кальция, прилейте разбавленной (1:1) серной кислоты и нагрейте. Слейте раствор с осадка, разбавьте дистиллированной водой и сделайте пробу на присутствие ортофосфорной кислоты «молибденовой жидкостью».

Для этого к раствору (1 мл) прилейте 5 – 6 капель «молибденовой жидкости», слегка подогрейте. Обратите внимание на выпадение ярко-желтого осадка кислого молибдофосфата аммония. Реакция идет по уравнению:



5.6. Контрольные вопросы

1. Кратко охарактеризуйте физические свойства простых веществ азота и фосфора.
2. Укажите наиболее характерные степени окисления азота. Приведите примеры соединений.
3. Используя метод молекулярных орбиталей, рассмотрите образование химической связи в частицах N_2^0 . Укажите изменение порядка энергии и длины связи при переходе от N_2^- к N_2^+ .
4. Поясните, чем объясняется химическая инертность молекулярного азота, и какими способами можно перевести его в активное состояние? Какие соединения азота можно получить путем непосредственного связывания (фиксации) атмосферного азота? Приведите реакции и укажите условия их получения.
5. Укажите наиболее характерные степени окисления фосфора, сурьмы и висмута. Приведите примеры соединений.
6. Перечислите полиморфные модификации фосфора. Какая наиболее термодинамически стабильная? Какая модификация выбрана как стандартное состояние? Почему белый фосфор обладает более высокой химической активностью?

7. Жидкий азот получают в промышленности перегонкой сжиженного воздуха. Используя справочные данные, опишите процесс перегонки.
8. При высокой температуре азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды. Приведите примеры основных, кислотных и амфотерных нитридов. Покажите их отношение к воде. Какие из нитридов отличаются особой жаростойкостью, химической стойкостью? Укажите продукты гидролиза нитрида хлора и фторида азота (III).
9. Опишите строение молекулы аммиака и объясните высокую полярность молекулы, резко выраженную склонность к донорно–акцепторному взаимодействию, легкую сжижаемость и высокую теплоту испарения, большую растворимость в воде и щелочную реакцию его раствора. Какие равновесия устанавливаются в водных растворах аммиака? Опишите с помощью уравнений реакций.
10. Чем объясняется различный характер разложения солей аммония при нагревании? Приведите примеры уравнений реакций.
11. Приведите уравнение самоионизации жидкого аммиака. Какие соединения в жидком аммиаке являются кислотами, а какие – основаниями?
12. Гидразин и гидроксилламин. Строение. Кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства.
13. Перечислите все оксиды азота. Какие из них проявляют кислотные свойства? Приведите примеры уравнений реакций
14. Составьте энергетические диаграммы (метод молекулярных орбиталей) и электронные формулы частиц NO^+ , NO° , NO^- . Определите порядок связи в этих частицах, относительную длину и энергию связи. Укажите, будут ли эти частицы диамагнитными или парамагнитными.
15. Промышленные и лабораторные способы получения оксидов азота. Какие из оксидов можно получить прямым взаимодействием из простых веществ? Агрегатные состояния оксидов.
16. Какое строение имеют молекулы азотноватистой кислоты и азотистой кислот? Какие реакции лежат в основе получения этих кислот и их солей? Что происходит при хранении кислот? Напишите уравнения реакций.
17. Какие реакции лежат в основе промышленных и лабораторных способов получения азотной кислоты? Почему не удается путем упаривания увеличить концентрацию раствора кислоты с массовой долей 70 %?
18. Чем объясняется различный характер разложения нитратов? Приведите примеры соответствующих реакций.

19. Опишите, какие продукты могут образовываться в результате восстановления азотной кислоты. Какие факторы на это влияют? Проиллюстрируйте примерами уравнений.
20. Что называется царской водкой? Почему она имеет такое название? Чем обусловлена ее более сильная окислительная способность по сравнению с азотной кислотой? Почему при взаимодействии металлов с царской водкой образуются соли хлороводородной кислоты? Приведите примеры уравнения реакций взаимодействия металлов с царской водкой.
21. Азотистоводородная кислота и её соли. Строение, свойства. Возможен ли синтез азотистоводородной кислоты из простых веществ? Ответ поясните.
22. Как получают фосфор из природных соединений? Приведите уравнение соответствующей реакции. Биологическая роль фосфора.
23. Какое строение имеют оксиды фосфора (P_4O_6 , P_4O_{10})? Какими соединениями по химической природе являются оксиды фосфора? Приведите примеры химических реакций.
24. Галогениды фосфора, способы их получения. Как можно объяснить различное агрегатное состояние PCl_3 (жидкое) и PCl_5 (твердое)? Какими соединениями по химической природе являются галогениды и оксогалогениды фосфора? Сравнить с соответствующими соединениями азота.
25. Охарактеризовать свойства (термическую устойчивость, летучесть, окислительную способность) ортофосфорной кислоты. Поясните, почему ортофосфорная кислота, в отличие от азотной, не обладает окислительными свойствами? ($\varphi^\circ_{(H_3PO_4/H_3PO_3)} = -0,28 \text{ В}$, $\varphi^\circ_{(HNO_3/HNO_2)} = 0,94 \text{ В}$).
26. Фосфорные удобрения: фосфоритная мука, преципитат, суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос. Какие из этих соединений богаты фосфором? Какие реакции лежат в основе получения фосфорных удобрений?
27. Каковы состав, строение, основность фосфорноватистой (фосфиновой) и фосфористой (фосфоновой) кислот? Приведите уравнения реакций получения указанных кислот и их солей. Опишите их окислительно-восстановительные свойства.
28. Отношение мышьяка, сурьмы и висмута к кислотам. На примере реакций с азотной кислотой проанализировать изменение химической природы простых веществ в ряду $P - As - Sb - Bi$.
29. Сравните физические и химические свойства водородных соединений элементов подгруппы азота, указав, как изменяются в ряду соединений $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 - BiH_3$: агрегатное состояние, температуры кипения и плавления, энергия связи Э-Н и устойчивость молекул,

- сродство к протону, окислительно–восстановительные свойства, рН водного раствора. Укажите причины, вызывающие эти изменения.
30. Опишите правила техники безопасности при работе с соединениями элементов VA группы.

6. p–элементы IV A группы

6.1. Общая характеристика элементов

К p–элементам IVA группы относят углерод и кремний (типические элементы) и элементы семейства германия (германий, олово, свинец). Электронная конфигурация валентного энергетического уровня ns^2np^4 обеспечивает проявление в соединениях степеней окисления от –4 до +4. Углерод и кремний – типичные неметаллы, германий проявляет промежуточные свойства, а олово и свинец – металлические.

За редким исключением, валентность углерода и кремния равна 4.

Уникальность углерода – в способности атомов соединяться между собой, образуя длинные цепи, в том числе, и циклические. Углерод – один из самых распространенных элементов на Земле (11-е место по массе): содержится в атмосфере в виде CO_2 , в гидро– и литосфере в виде гидрокарбонатов и карбонатов, в частности, известняка $CaCO_3$. Известны несколько аллотропных модификаций углерода: *алмаз* (sp^3 –гибридизация атомных орбиталей, прочные ковалентные связи между атомами, очень твердый, изолятор), *графит* (sp^2 –гибридизация, слоистая структура, внутри слоя связи более прочные, чем между слоями, мягок, хорошо проводит электрический ток), *карбин и поликумулен* (sp –гибридизация, линейные полимерные молекулы), *аморфный углерод, фуллерен*. Углерод – важнейший элемент живых тканей на Земле.

Кремний – второй после кислорода по распространенности (27,6 % по массе). В природе встречается в виде кремнезема SiO_2 и солей кремниевых кислот. Может быть получен в виде двух модификаций: кристаллического (sp^3 –гибридизация, алмазоподобная структура, полупроводник, химически инертен) и «аморфного» кремния (тонкодисперсный порошок, более реакционноспособный, чем кристаллический).

В ряду летучих водородных соединений элементов IVA подгруппы, отвечающих формуле H_2E : CH_4 – метан; SiH_4 – силан; GeH_4 – герман; SnH_4 – станан; PbH_4 – плюмбан; устойчивость уменьшается.

6.2. Простые вещества

Алмаз химически стоек. Реагирует при $t > 800$ °C с фтором и кислородом с образованием CF_4 и CO_2 .

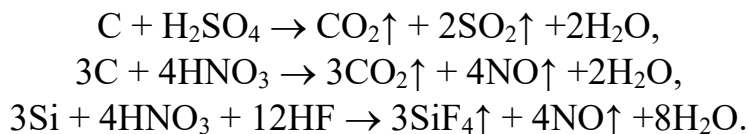
Графит более реакционноспособен. Графит и кремний – типичные восстановители. При взаимодействии с избытком воздуха образуются диоксиды, при недостатке – монооксиды:



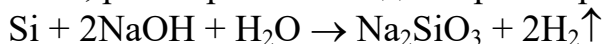


При обычной температуре протекает реакция с фтором, при нагревании – с хлором, серой и азотом, а также между собой.

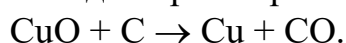
Углерод взаимодействует только с концентрированными кислотами, а кремний растворяется только в смеси концентрированной азотной и плавиковой кислот:



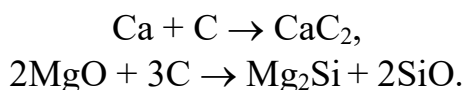
Кремний, кроме того, растворяется в водных растворах щелочей:



Графит часто используют как восстановитель при получении малоактивных металлов из их оксидов при нагревании:



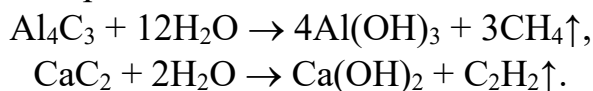
Взаимодействие активных металлов и их оксидов с углеродом и кремнием при нагревании приводит к образованию карбидов и силицидов, соответственно. Углерод и кремний проявляют в этих реакциях окислительные свойства:



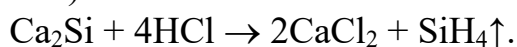
В некоторых металлах кремний хорошо растворяется, при этом химически с ними не взаимодействует.

6.3. Карбиды и силициды

Карбиды. Получают при непосредственном взаимодействии углерода с металлами или оксидами металлов. Выделяют две группы карбидов: 1) карбиды металлического характера (Fe_3C), для которых характерны электропроводность, металлический блеск, химическая инертность, термостойкость; 2) ионные карбиды, образованные более электроположительными металлами (Na_2C_2 , K_2C_2 , SrC_2 , CaC_2 , BaC_2 , Mg_2C_3 и др). Бесцветны, прозрачны, не проводят электрический ток, в воде подвергаются полному гидролизу с образованием метана, ацетилен, пропина и других углеводородов:

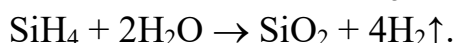


Силициды. В отличие от карбидов, с водой и кислотами взаимодействуют только силициды щелочных и щелочноземельных металлов. При этом образуется простейшее водородное соединение кремния – силан (моносилан):



SiH_4 – бесцветный газ с запахом плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе: $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Силан легко реагирует со щелочами и медленнее – с водой:



При нагревании без доступа воздуха силан разлагается с образованием чистого кремния: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$.

Кроме моносилана, известны дисилан, трисилан и т. д. вплоть до C_6H_{14} . Силаны характеризуются той же общей формулой, что и алканы. Однако в отличие от них, силаны весьма реакционноспособны, что объясняется большим сродством кремния к кислороду, в отличие от углерода, для которого характерно большее сродство к водороду.

6.4. Кислородные соединения углерода и кремния

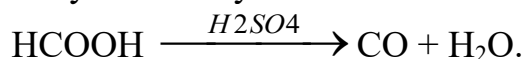
Оксид углерода (II) CO – бесцветный газ без вкуса и запаха. Крайне ядовит, так как соединяясь с гемоглобином крови, препятствует присоединению кислорода и, соответственно, вызывает удушье. Плохо растворяется в воде, формально несолеобразующий.

При формальной степени окисления углерода +2, реально, наряду с σ - и π -связями, каждая из которых образована по обменному механизму, имеется дополнительная, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары кислорода и вакантной орбитали атома углерода: $\text{C} \equiv \text{O}$.

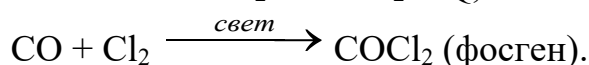
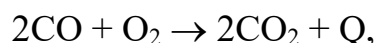
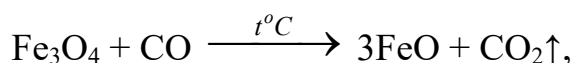
Получают без доступа воздуха при нагревании:



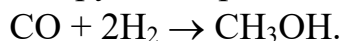
в лабораторных условиях действием концентрированной серной кислоты на муравьиную или щавелевую кислоту:



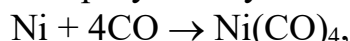
CO проявляет преимущественно восстановительные свойства:



Как окислитель, при взаимодействии с водородом, при повышенном давлении и температуре, CO реагирует с образованием метанола:



Со многими *d*-металлами образует летучие карбонилы, например:



которые легко разлагаются, и при этом образуется соответствующий металл высокой степени чистоты (метод используют при очистке металлов).

Оксид углерода (IV) CO₂ – диоксид углерода, углекислый газ. Молекула имеет линейное строение: O=C=O. Растворим в воде (0,88 л в 1 л H₂O), без цвета и запаха, не поддерживает горение и дыхание. При большой

концентрации в воздухе ($> 3 \%$) люди и животных начинают задыхаться, при дальнейшем увеличении ($> 10 \%$) – наступает смерть. При давлении 56 атм сжижается, при температуре $-76 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в твердое состояние, так называемый «сухой лед»; из твердого состояния в газообразное переходит, минуя жидкое.

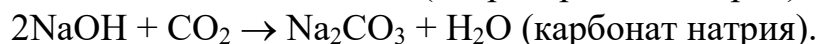
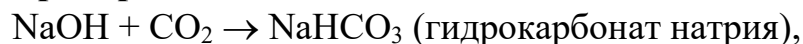
Получают в промышленности обжигом известняка, конверсией метана; в лаборатории действием сильной кислоты на мрамор:



CO_2 – кислотный оксид, которому соответствует угольная кислота H_2CO_3 . Она образуется в небольшом количестве при растворении CO_2 в воде. При этом в растворе существует несколько равновесий, которые обусловлены тем, что кислота слабее, чем уксусная:



В свободном виде угольная кислота неизвестна, так как неустойчива и легко разлагается. Как двухосновная кислота образует два ряда солей: **карбонаты и гидрокарбонаты:**



Из всех известных карбонатов растворимыми в воде являются карбонаты щелочных металлов и аммония, в то же время гидрокарбонаты многих металлов в воде растворимы. Карбонаты в воде подвергаются сильному гидролизу.

Гидрокарбонаты при нагревании распадаются на карбонаты, углекислый газ и воду:



При нагревании распадаются также и карбонаты, за исключением карбонатов щелочных металлов: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Качественной реакцией на соли угольной кислоты является бурное выделение газа («вскипание») при действии сильной кислоты:



который при пропускании через известковую и баритовую воду вызывает их помутнение: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$;

при избытке CO_2 возможно растворение образовавшегося осадка:

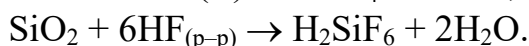
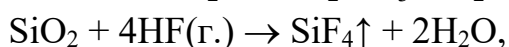
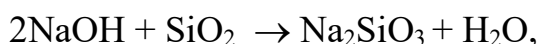


Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет сода; известны различные кристаллогидраты соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; наиболее устойчивым кристаллогидратом является $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который обычно называют кристаллической содой. При прокаливании получают безводную или так называемую кальцинированную соду – Na_2CO_3 . Широко используют также питьевую соду NaHCO_3 .

Оксид кремния (IV) SiO_2 – оксид кремния (IV) – тугоплавкое инертное вещество, в природе существует в нескольких кристаллических модификациях (кварц, тридимит, кристобалит). Наиболее устойчивой при обычных температурах является кварц.

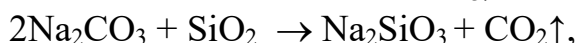
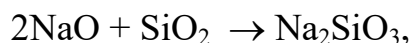
SiO_2 во всех модификациях имеет полимерное строение и состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образующих очень прочную непрерывную трехмерную атомную решетку. Величины углов между атомами и расстояние между ними обуславливают существование той или иной модификации кремнезема.

SiO_2 – кислотный оксид, но все его модификации в воде практически нерастворимы. При обычных условиях на SiO_2 действуют растворы щелочей и плавиковая кислота:



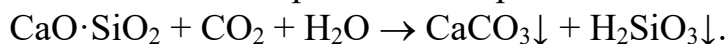
Две последние реакции используются при «травлении» стекла.

При сплавлении SiO_2 реагирует с основными оксидами, щелочами и карбонатами с образованием силикатов:

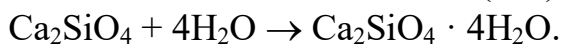
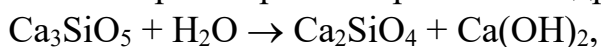


которые используются при производстве стекол различных сортов и цемента. Стекло: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow$ сплавление. Обычное оконное стекло имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, если заменить часть CaO на PbO , то получится хрусталь.

Несколько типов цемента: обычный цемент и портланд–цемент, которые подразделяются по типу «схватывания». Обычный цемент схватывается за счет образования карбоната кальция за счет CO_2 воздуха:



При схватывании портландцемента происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов:



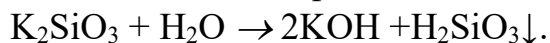
Оксиду SiO_2 соответствует множество кислот, самой простой из которых является H_2SiO_3 – **кремниевая (метакремниевая) кислота**. Увеличение содержания SiO_2 приводит к образованию **поликремниевых кислот**: $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – диметакремниевая; $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ – триметакремниевая и т.д. Метакремниевая кислота нестойка при нагревании:



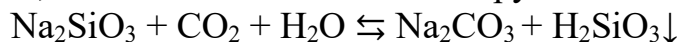
при этом образуется силикагель, применяемый как адсорбент и осушитель за счет своей развитой поверхности.

Соли кремниевых кислот – **силикаты**. Силикаты натрия и калия растворимы в воде, их концентрированные растворы – жидкое стекло

(силикатный клей). Растворы силикатов сильно гидролизваны и имеют сильнощелочную реакцию, вследствие крайней слабости кремниевой кислоты:



Кремниевая кислота настолько слабая, что легко вытесняется из растворов солей угольной кислотой или ее оксидом. H_2SiO_3 – в воде практически нерастворима, и силикат-ионы легко обнаружить:



6.5. Лабораторные работы

Опыт 1.

Адсорбция на поверхности угля. В сухой пробирке нагреть до разложения несколько кристалликов нитрата свинца (II) и наблюдать образование бурого газа. После прекращения нагревания поместить в пробирку несколько кусочков угля, закрыть пробирку пробкой и несколько раз встряхнуть. Наблюдать изменение интенсивности окраски газа. Обосновать наблюдаемые процессы.

Опыт 2.

В пробирку налить ~1 мл концентрированной серной кислоты и поместить кусочек угля. Пробирку закрепить в штативе и осторожно нагреть на пламени спиртовки. Наблюдать выделение пузырьков газа, поднести к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную подкисленным раствором перманганата калия. Что наблюдается? Аналогичные опыты проделать с разбавленной серной кислотой и гидроксидом натрия. Наблюдается ли окисление угля в этом случае? Почему? Сделать вывод о взаимодействии углерода с водными растворами кислот и щелочей.

Опыт 3. Наполнить пробирку углекислым газом из аппарата Киппа и испытать, поддерживает ли углекислый газ горение лучинки. Как и почему влияет температура на равновесие реакции взаимодействия углекислого газа с углем?

Опыт 4. Пропустить ток углекислого газа через пробирку с водой, подкрашенной лакмусом, до изменения окраски. Затем прокипятить жидкость. Что наблюдается? Обосновать наблюдаемые процессы.

Опыт 5. В фарфоровой ступке с небольшим количеством воды осторожно растереть кусочек стекла. Добавить несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Поясните.

Опыт 6. Пропустить ток углекислого газа через раствор гидроксида кальция. Наблюдать образование и последующее растворение осадка. Полученный раствор налить в две пробирки. В одну добавить раствор гидроксида кальция, а другую нагреть. Что наблюдается? Обосновать наблюдаемые превращения.

Опыт 7. Налить в три пробирки по ~2 мл силиката натрия. В первую по каплям прилить разбавленную соляную кислоту, во вторую – уксусную кислоту, в третью – пропустить ток углекислого газа из аппарата Киппа до

появления осадка. Обосновать наблюдаемые превращения и сделать вывод о строении и свойствах кремниевой кислоты.

Опыт 8. Установить с помощью универсальной индикаторной бумаги реакцию растворов карбоната и гидрокарбоната натрия.

Опыт 9.

Взять две пробирки. В первую налить раствор сульфата алюминия, а во вторую – сульфата меди (II). В каждую добавить раствор карбоната натрия. Наблюдать выпадение осадков – основного карбоната меди (II) и гидроксида алюминия. Обосновать образование продуктов реакций. Привести название природного минерала на основе основного карбоната меди.

Опыт 10. Установить с помощью индикаторной бумаги реакцию среды в растворе силиката натрия. Далее к ~2 мл этого раствора добавить такой же объем раствора хлорида аммония и наблюдать образование осадка. Обосновать наблюдаемые процессы.

Опыт 11. В одной пробирке получить осадок карбоната бария, прилив к хлориду бария карбонат натрия. В другой пробирке получить карбонат магния, прилив к хлориду магния карбонат натрия. К полученным осадкам прибавить разбавленную соляную кислоту. Что наблюдается?

6.6. Элементы подгруппы германия

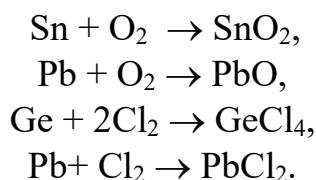
Германий, олово, свинец – полные электронные аналоги.

Для германия более характерна степень окисления +4, для свинца +2, для олова соединения в степени окисления +4 несколько более устойчивы, чем +2.

6.6.1. Простые вещества

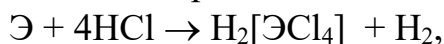
В ряду Ge – Sn – Pb усиливаются металлические свойства. Германий – полупроводник. Олово существует в двух аллотропных модификациях: α -олово («серое» олово) – полупроводник, является устойчивой формой только при температуре ниже 14 °С. β – «белое» олово, как и свинец – металл.

В обычных условиях Ge и Sn устойчивы к окислению кислородом воздуха и водой. Pb на воздухе быстро покрывается серой оксидной пленкой. При нагревании эти вещества взаимодействуют с большинством неметаллов. При этом образуются соединения Ge (IV), Sn (IV), Pb (II), например:



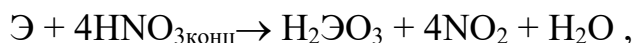
В ряду напряжений металлов германий расположен после водорода, а олово и свинец – непосредственно перед водородом. Поэтому с кислотами, не обладающими окислительными свойствами за счет аниона, германий не взаимодействует. Вследствие образования на поверхности

труднорастворимых солей PbCl_2 и PbSO_4 свинец устойчив по отношению к разбавленным соляной и серной кислотам. В концентрированной соляной кислоте свинец растворяется за счет образования комплексного соединения:



где $\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$.

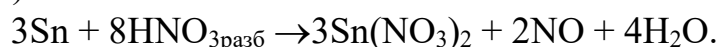
Различия в химической природе простых веществ особо проявляется в их отношении к азотной кислоте:



где $\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}$.

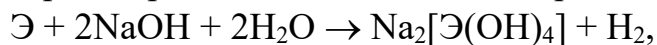
При этом образуется германиевая H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и β -оловянная ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) кислоты, которые не имеют постоянного состава.

В разбавленной HNO_3 олово проявляет себя как металл, образуя нитрат олова (II):



Свинец по отношению к HNO_3 любой концентрации ведет себя как металл, образуя $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Как амфотерные металлы, олово и свинец при нагревании растворяются в водных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов:



где $\text{Э} = \text{Sn}, \text{Pb}$.

6.6.2. Соединения в степени окисления +4

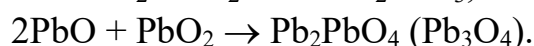
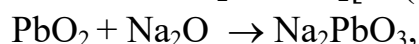
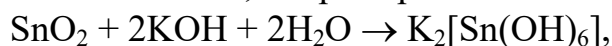
Наиболее устойчивыми и практически важными являются галогениды, оксиды и сульфиды. Большинство галогенидов имеют тетраэдрическое строение.

В ряду $\text{Ge}(\text{IV}) - \text{Sn}(\text{IV}) - \text{Pb}(\text{IV})$ устойчивость соединений в целом уменьшается, и при этом для оксидов характерно проявление вторичной периодичности.

В ряду $\text{GeO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{PbO}_2$ возрастают основные свойства. GeO_2 – кислотное соединение, растворяется в горячих щелочах:

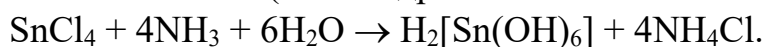


SnO_2 более амфотерен, чем PbO_2 . При продолжительном нагревании SnO_2 с концентрированной H_2SO_4 дает $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, а при сплавлении со щелочами и основными оксидами SnO_2 и PbO_2 образуют соли мета-, ортокислот и гидроксокомплексы, например:



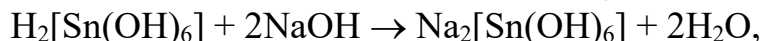
Гидроксиды $\text{Ge}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$ носят кислотный характер, их получают косвенным путем. Более точно их формулы лучше записывать как $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эти кислоты представляют собой белые малорастворимые соединения студенистого вида, которые со

временем (при стоянии) «стареют» – изменяют степень гидратации (уменьшается число *n* молекул воды) и увеличивают степень полимеризации. Этот процесс наиболее характерен для $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так, при взаимодействии водного раствора аммиака с раствором хлорида олова (IV) образуется α -оловянная кислота (гексагидроксооловянная α -кислота):



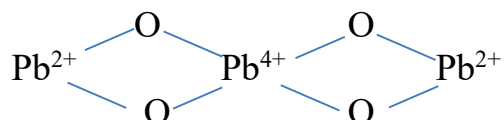
При стоянии она полимеризуется, образуется плотный осадок β -кислоты $[\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$. β -оловянная кислота получается также при окислении олова концентрированной азотной кислотой.

α -оловянная кислота легко взаимодействует со щелочами и кислотами:

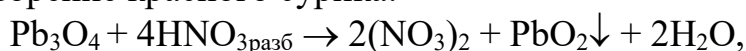


в то время как β -оловянная кислота вступает в реакцию со щелочами только при сплавлении: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}_{\text{расплав}} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SnO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$.

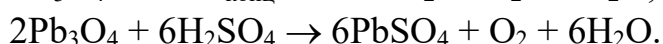
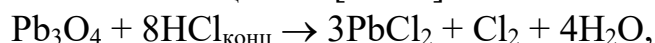
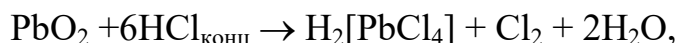
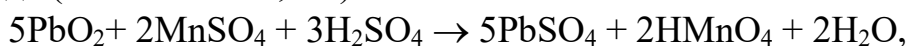
Среди производных Pb (IV) наиболее устойчивы и поэтому широко применяются PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 (свинцовый сурик). Последние два соединения можно рассматривать как смешанные оксиды или как свинцовые соли мета- и ортосвинцовых кислот. Pb_3O_4 или Pb_2PbO_4 – свинцовый сурик, ортоплюмбат свинца (II) можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты:



Степень окисления свинца в сурике, таким образом, разная. Это можно доказать обменной реакцией с разбавленной азотной или безводной уксусной кислотами. При этом происходит образование черного осадка PbO_2 или растворение красного сурика:



Соединения Pb (IV) используются как сильные окислители, особенно в кислой среде ($E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} \rightleftharpoons 1,6 \text{ В}$):



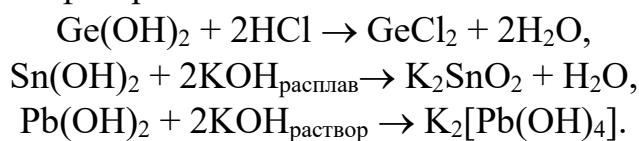
Вследствие сильных окислительных свойств Pb (IV), такие соединения, как PbBr_4 , PbI_4 , PbS_2 , неустойчивы. Однако известны комплексы $\text{K}_2[\text{PbBr}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{PbI}_6]$, что свидетельствует о стабилизации Pb (IV) в анионных комплексах. Поскольку кислотные свойства для Ge (IV) и Sn (IV) выражены сильнее, то их подобные соединения вполне устойчивы и легко образуются в растворах: $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$.

Гидриды. Малоустойчивы, что связано с уменьшением прочности связи Э–Н. GeH₄ (герман), SnH₄ (станан) и PbH₄ (плюмбан) – сильно эндотермические соединения и легко разлагаются при незначительном нагревании. Получить герман и станан можно действием разбавленных кислот на германиды и станиды: $Mg_2Sn + 4HCl \rightleftharpoons 2MgCl_2 + SnH_4$.

Плюмбан в чистом виде не выделен.

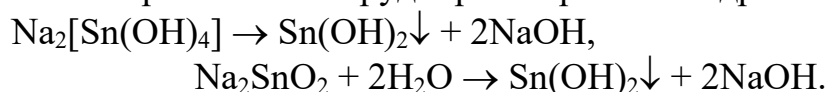
6.6.3. Соединения в степени окисления +2

Для германия (+2) известны оксид, сульфид, гидроксид. Sn(+2) и Pb(+2) входят в состав как катионов, так и анионов многочисленных соединений. Оксиды GeO, SnO, PbO и гидроксиды Ge(OH)₂, Sn(OH)₂, Pb(OH)₂ являются амфотерными:

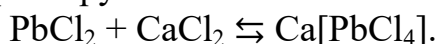


Оксиды напрямую с водой не реагируют, гидроксиды получают косвенным путем. При этом у соединений Ge (II) преобладают кислотные, а у Pb (II) – основные свойства.

Гидроксоанионы [Sn(OH)₄]²⁻ и [Pb(OH)₄]²⁻ существуют только в присутствии значительного избытка щелочи, а оксоанионы SnO₂²⁻ и PbO₂²⁻ – только в расплавах щелочей. При недостатке щелочи они распадаются с образованием труднорастворимых гидроксидов элементов (II):

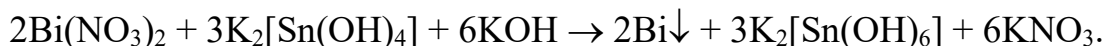


Кислотный характер проявляют и другие производные Sn (II) и Pb (II), например, галогениды, реагируя с основными галогенидами:



Такие галогенидные комплексы устойчивы только при большом избытке лиганда. В разбавленных растворах галогенидные комплексы разлагаются: $K_2[SnCl_4] + 4H_2O \rightarrow [Sn(H_2O)_4]Cl_2 + 2KCl$.

Соединения Ge(II) и Sn(II) обладают сильными восстановительными свойствами:



Соединения Pb (II) проявляют очень слабые восстановительные свойства, и, наоборот соединения Pb (IV) – очень сильные окислители. Перевод Pb (II) в Pb (IV) возможен только при электролизе или при действии более сильных окислителей при нагревании в щелочной среде, например: $PbCl_2 + Cl_2 + 4KOH \rightarrow PbO_2 + 4KCl + 2H_2O$.

6.7. Лабораторные работы

Опыт 1.

На кусочек олова подействовать в пробирке разбавленной соляной кислотой. Убедиться, что даже при нагревании скорость растворения мала.

Вылить разбавленную кислоту, прилить к этому же кусочку олова концентрированную соляную кислоту и нагреть реакционную смесь на спиртовке. Обосновать влияние концентрации кислоты на скорость реакции.

Опыт 2.

К кусочку олова в пробирке прилить ~2 мл разбавленной азотной кислоты. Отметить, что реакция идет медленно. Оставить пробирку на полчаса при комнатной температуре. После чего прилить по каплям раствор щелочи и наблюдать образование белого осадка, а затем – его растворение.

Опыт 3.

На кусочек олова подействовать ~2 мл концентрированной азотной кислоты, смесь нагреть в вытяжном шкафу до полного растворения металла. Обратить внимание на выделяющийся газ и на образование осадка β -оловянной кислоты (осадок сохранить для опыта 8). Обосновать различный характер взаимодействия олова с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.

Опыт 4.

Подействовать на кусочек олова концентрированным раствором щелочи. Пробирку нагреть до кипения и с помощью тлеющей лучины установить природу выделяющегося газа. Какими свойствами обладает олово?

Опыт 5.

К ~1 мл раствора хлорида олова (II) по каплям добавить разбавленный раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок разделить на две части и прилить к первому раствор соляной кислоты, а ко второму – раствор гидроксида натрия. В каком растворе – кислом или щелочном – лучше растворим осадок? Обосновать наблюдаемые превращения.

Опыт 6.

В две пробирки поместить по несколько кристаллов хлорида олова (II). В одну пробирку прилить по каплям небольшое количество воды и наблюдать образование студенистого осадка при растворении соли. В другую – прилить ~2 мл концентрированной соляной кислоты и после нагревания разбавить водой. Происходит ли образование осадка в этом случае? Обосновать наблюдаемые реакции.

Опыт 7.

К раствору ~1 мл хлорида олова (IV) прилить раствор аммиака и наблюдать образование осадка α -оловянной кислоты. Осадок разделить на две части. К первой прилить раствор соляной кислоты, ко второй – гидроксид натрия. Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида олова (IV).

Опыт 8.

Осадок β -оловянной кислоты, полученный в опыте 3, промыть водой путем *декантации* и испытать его растворимость в концентрированных растворах соляной кислоты и гидроксида натрия. Обосновать различную химическую активность α - и β -оловянных кислот.

Опыт 9. Взять три пробирки. В них внести по 2–3 капли растворов: в первую – бромную воду; во вторую – перманганат калия + соляная кислота; в третью – хлорид железа (III) + роданид калия. В каждую пробирку добавить раствор хлорида олова (II) и отметить изменение окраски растворов. Обосновать наблюдаемые превращения.

Опыт 10.

В отдельных пробирках испытать действие разбавленной и концентрированной серной кислоты на кусочек свинца при комнатной температуре и нагревании. Какой газ выделяется при действии горячей концентрированной кислоты? Обосновать влияние концентрации и температуры на процесс взаимодействия свинца с серной кислотой.

Опыт 11.

Взять две пробирки. В обе поместить кусочки свинца. В первую прилить концентрированную азотную, во вторую – разбавленную азотную кислоту. Обосновать наблюдаемые процессы.

Опыт 12.

Взять две пробирки. В обе поместить кусочки свинца. В первую прилить концентрированный раствор щелочи, во вторую – разбавленный раствор щелочи. Обосновать влияние концентрации щелочи на эффективность реакции.

Опыт 13.

К раствору ~3 мл ацетата свинца по каплям добавить раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок разделить на две части и испытать его растворимость в растворах гидроксида натрия и уксусной кислоты.

Опыт 14.

Поместить в пробирку ~ 0,1 г порошка диоксида свинца и добавить ~5 мл 25%-го раствора гидроксида калия. Смесь осторожно нагреть на спиртовке и наблюдать растворение осадка PbO_2 .

Опыт 15.

Взять пять пробирок. В первую прилить раствор сульфида натрия, во вторую – сульфата натрия; в третью – хромата натрия; в четвертую – хлорида натрия; в пятую – йодида калия. Во все пробирки добавить раствор соли $Pb(NO_3)_2$. Отметить цвет полученных осадков. Раствор с осадком йодида свинца подкислить 2–3 каплями азотной кислоты и нагреть до полного растворения осадка (при необходимости добавить воду). При медленном охлаждении насыщенного раствора наблюдать кристаллизацию йодида свинца в виде мелких кристаллов золотистого цвета – «золотой дождь».

Опыт 16.

Поместить в пробирку небольшое количество порошка диоксида свинца и, закрепив пробирку в штативе в вытяжном шкафу, прилить ~2 мл концентрированной соляной кислоты. С помощью бумажки, смоченной раствором йодида калия, установить выделение хлора.

Опыт 17.

К раствору ~2 мл соли хрома (III) добавить раствор гидроксида натрия и наблюдать образование осадка гидроксида хрома (III) и его последующее растворение в результате образования гексагидроксохромата (III) натрия. К полученному раствору добавить немного порошка диоксида свинца, смесь прокипятить. После охлаждения и отстаивания осадка отметить изменение цвета раствора. Обосновать наблюдения.

Опыт 18.

Строение и свойства сурика. Поместить в пробирку ~0,5 г порошка сурика, добавить ~ 5 мл разбавленной азотной кислоты и наблюдать изменение цвета осадка. Раствор слить с осадка и добавить к нему (раствору) хромат натрия. Доказать наличие ионов Pb^{2+} .

6.8. Контрольные вопросы

1. Молекулы. Циановодородная (синильная) кислота. Явление таутомерии.
2. Цианиды. Цианид-ионы как лиганды в комплексных соединениях. Особенности получения цианидов тяжелых металлов. Гидролиз цианидов. Токсичность циановодорода и цианидов.
3. Кремний. Строение атома, распространенность кремния. Роль кремния в строении земной коры. Основные кремнийсодержащие минералы – кварц, силикаты, алюмосиликаты.
4. Напишите электронную конфигурацию атома кремния. Какие степени окисления характерны для кремния? С чем связана инертность углерода и кремния при обычной температуре? Чем обусловлена более высокая реакционная способность кремния по сравнению с углеродом?
5. Углерод. Распространенность в природе. Изотопный состав. Аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерен – их структура, свойства, применение. Активированный уголь.
6. Химические свойства углерода. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Слоистые соединения графита. Графитиды. Графитовые кислоты и их соли.
7. Оксид углерода (II). Химическая связь в молекуле CO с позиций методов ВС и МО. Восстановительная активность.
8. Карбонилы металлов. Реакции присоединения с участием CO. Фосген как хлорангидрид муравьиной кислоты. Токсичность оксида углерода (II). Области практического применения.
9. Оксид углерода (IV). Получение, строение молекулы по методу валентных связей. Физические свойства. Отношение к воде, щелочам. Применение.
10. Угольная кислота и ее соли. Строение молекулы угольной кислоты и карбонат-иона. Диссоциация кислоты в растворе.

11. Соли угольной кислоты – карбонаты, гидрокарбонаты, основные карбонаты. Особенности осаждения труднорастворимых карбонатов из водных растворов. Термическая устойчивость карбонатов. Применение.
12. Соединения углерода с металлами. Типы карбидов – солеобразные, карбиды внедрения, ковалентные карбиды. Характер химической связи в карбидах. Отношение карбидов металлов к воде и кислотам. Применение карбидов.
13. Соединения углерода с азотом. Циан. Циановодород. Строение оксидов углерода и кремния с валентностью IV? Сравните химические свойства углерода и кремния на примере отношения этих веществ к растворам концентрированных азотной и серной кислот, а также к раствору гидроксида калия.
14. Кристаллическая структура кремния. Получение кремния. Физические и химические свойства кремния. Кремний–полупроводник.
15. Соединения кремния с металлами. Силициды, их классификация по типу химической связи.
16. Сплавы олова и свинца (бронзы, баббиты, типографские сплавы), их применение.
17. Соединения кремния с водородом. Получение, свойства, применение. Различия в устойчивости углеводородов и силанов. Гидролиз гидридов кремния.
18. Оксид кремния (IV) – особенности кристаллической структуры полиморфных модификаций. Природные разновидности оксида кремния (IV). Применение. Отношение оксида кремния (IV) к воде, кислотам, щелочам. Перевод в растворимые соединения.
19. Кремниевые кислоты. Ортокремниевая кислота и ее полимеризация. Поликремниевые кислоты. Особенности их строения. Золи и гели кремниевых кислот. Получение. Силикагель, получение, применение.
20. Соли кремниевых кислот. Орто–, мета–, полисиликаты. Гидросиликаты. Растворимость силикатов, их гидролиз. «Жидкое» стекло.
21. Алюмосиликаты. Природные силикаты и алюмосиликаты (полевой шпат, слюда, асбест, каолин). Современные представления о строении силикатов.
22. Искусственные силикаты (стекла, ситаллы, цементы). Стекловолокна и стеклоткани.
23. Кремнийорганические соединения. Силиконы, силоксаны. Особенности строения, свойства.
24. Распространенность в природе германия, олова, свинца. Германий как важнейший материал с полупроводниковыми свойствами. Применение олова и его сплавов, металлического свинца и его сплавов.

25. Изменение окислительно–восстановительной способности соединений, содержащих элементы подгруппы германия в степенях окисления (IV) и (II), по ряду германий–олово–свинец.
26. Оксиды германия, олова, свинца в степенях окисления +2 и +4. Их сравнительная устойчивость. Особенности строения диоксидов. Сложные оксиды свинца. Сурик. Кислотно–основные свойства оксидов. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Общие принципы их получения. Окислительные свойства оксида свинца (IV) и сурика.
27. Какими реакциями можно перевести олово в α -оловянную и β -оловянную кислоты, в станнит натрия, оксиды олова (II) и олова (IV)? Как получают гидроксид олова (II)? Кислотные или основные свойства преобладают у этого соединения? Ответ подтвердите уравнениями.
28. Опишите процессы, происходящие при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора. Особенности эксплуатации свинцового аккумулятора.
29. Как изменяются устойчивость, восстановительная активность, кислотно–основные свойства в ряду гидроксидов $\text{Ge}(\text{OH})_2$ – $\text{Pb}(\text{OH})_2$? Почему для получения гидроксида свинца (II) обычно используют избыток водного раствора аммиака, но не избыток щелочи?
30. Используя справочные данные, определите, можно ли восстановить свинец из оксида свинца (II) при действии водорода, меди, цинка; можно ли окислить оксид свинца (II) до оксида свинца (IV) действием кислорода? Ответ подтвердите расчетами свободной энергии Гиббса.

7. d – элементы

7.1. Общая характеристика

К d -элементам (металлам) относят элементы побочных подгрупп (подгрупп Б), у которых электронная конфигурация валентных подуровней атомов имеет вид: $ns^2(n-1)d^{1-10}np^0$. Энергия s -электронов выше, чем d -подуровня. Поэтому окисление d -металлов происходит вначале за счет s -подуровня, и, как следствие, многие d -элементы проявляют степень окисления (+2).

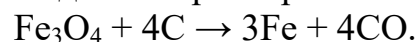
Иногда за счет стремления атомов к устойчивой конфигурации d^5 и особенно d^{10} происходит «проскок» одного s -электрона на d -подуровень. Например, в подгруппах меди и хрома, а также для элементов, прилегающих к данным подгруппам. Это объясняется особой устойчивостью электронных конфигураций: $4d^5$ и $4d^{10}$. Подгруппа меди составляет исключение из правила: максимально возможная, т.е. высшая степень окисления элемента равна номеру группы, которому подчиняются остальные d -металлы (а также s - и p -элементы). Причем, устойчивость d -металлов в высшей степени окисления в периодах слева направо снижается (как и для элементов главных подгрупп). Это тоже обусловлено увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атома (d -сжатие). Как следствие, растут

величины первого потенциала ионизации и значения суммы потенциалов ионизации при снятии соответствующего числа электронов с *s*- и *d*-орбиталей.

Нужно отметить, что *d*-элементы середины декад от V до VIII групп за счет значительного количества неспаренных электронов проявляют большее разнообразие степеней окисления, чем остальные *d*-металлы. Отрицательная степень окисления для *d*-элементов не характерна, но реализуется, например, в соединениях с активными металлами: AlNi, CsAu и т.п.

7.2. Получение

Традиционно *d*-металлы восстанавливают из оксидов (в которые обжигом переводят и сульфиды). Для этого используют активный металл, например, ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$) или водород – при выделении чистого Fe из оксидных руд. Но техническое железо, как и многие другие *d*-металлы, получают более дешевым методом – карботермией:



Причем, благодаря росту термодинамической устойчивости оксида углерода (II) при повышении температуры практически любой *d*-элемент может быть восстановлен углем из его оксида. Однако при очень высоких температурах, необходимых для выделения сравнительно активных металлов (Cr, Mn, V), идет процесс образования их карбидов.

Во избежание карбидообразования восстанавливают смесь оксидов (в частности, природную «смесь» $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$). При этом получают не чистые металлы, а сплавы, например, феррохром (от 60 до 85 % Cr), ферромарганец (от 60 до 90 % Mn), феррованадий (от 55 до 80 % V). Их добавляют в качестве легирующих материалов при выплавке стали.

По мере выработки богатых руд пирометаллургические методы оказываются не слишком эффективными, и для переработки бедного сырья используют или хлорную металлургию:



с последующим металлотермическим восстановлением ($\text{TiCl}_4 + \text{Mg}$), или гидрометаллургию, в которой для извлечения целевого компонента применяют водные растворы реагентов: H_2SO_4 , NH_3 , NaOH и др., а затем металлы восстанавливают из растворов образовавшихся солей электролизом (так получают Co, Ni, Cu, Zn и т.п.).

7.3. Физические свойства

Для простых веществ *d*-элементов, как и для других металлов, свойственны непрозрачность (неспособность пропускать лучи в видимой области спектра), металлический блеск (результат направленного отражения световых лучей вследствие делокализации электронов), а также наблюдается характерный цвет большинства металлов: от серебристо–

белого до темно–серого за счет одинакового отражения световых лучей как коротких, так и длинных волн.

Наибольшей способностью поглощать световые лучи обладают серые металлы подгруппы ванадия, а наименьшей – белые металлы подгруппы скандия. Неодинаково отражают световые лучи разных волн лишь голубоватый осмий и особенно – желтые медь (обычную красную окраску меди обеспечивает находящийся на ее поверхности Cu_2O) и золото; окраска последних объясняется делокализацией электронов в двух подуровнях за счет переходов: $3d^{10} 4s^1 \leftrightarrow 3d^9 4s^2$. Напротив, локализация электронов на $4d^{10}$ подуровне в случае серебра лишает его такой окраски. По этой же причине добавление палладия «обеляет» шестикратное количество золота; т.н. «белое золото» получается и при сплавлении Au с Pt. Эти материалы, как и желтое золото, используют для изготовления ювелирных украшений.

Твердость, температура плавления и пластичность. Данные свойства металлов обычно определяются прочностью их кристаллической решетки. А прочность, в свою очередь, зависит от плотности упаковки атомов в решетке и от соотношения в ней долей металличности и ковалентности. Например, щелочные металлы за счет сравнительно неплотной решетки и значительной делокализации валентных электронов (т.е. низкой доли ковалентности) обладают минимальной твердостью (у Li в 17, а у Cs в 50 раз ниже по сравнению с алмазом) и наименьшими значениями температур плавления среди простых веществ металлов.

Однако за счет дефицита электронов они не очень пластичны, в отличие от *d*-металлов своей побочной подгруппы, которые имеют дополнительные валентные *d*-электроны, поэтому более тверды (лишь в 3–4 раза мягче алмаза), а также более тугоплавки. Но в то же время они обладают максимальной пластичностью среди металлов (особенно золото : из 1 г его можно вытянуть нить длиной 3 км).

В периодах слева направо, по мере роста числа неспаренных электронов на валентном уровне, и, следовательно, повышения доли ковалентности в металлах, прочность решетки, и значит, твердость и температуры плавления их растут, а пластичность снижается (от щелочных металлов до подгруппы хрома). Правее (от подгруппы Mn до *p*-элементов) изменения обратные за счет уменьшения числа неспаренных электронов. Их концентрацию, например, в железе, можно увеличить (а значит, повысить его твердость и температуру плавления), добавляя легирующие металлы: Cr, Mo или W.

Большей локализации электронов, а значит, и большей прочности кристаллической решетки М, способствуют нарушения ее правильности, которые возникают при ковке металла или за счет примеси неметаллов (азота, кислорода, водорода, углерода).

Кроме того, чем более мелкозернистой является структура металла, тем он прочнее (и в то же время пластичнее). Мелкозернистость повышают

легированием, а также переводом металла из кристаллического состояния в аморфное (резким охлаждением его расплава). В последнем случае прочность возрастает на порядок. Однако выше 200 °С она теряется из-за перехода аморфной структуры металлы снова в кристаллическую.

В подгруппах меди, цинка и скандия, как и в случае *s*-элементов, к которым они близки по электронной конфигурации валентного слоя, твердость и значения температуры плавления металлов снижаются.

Как следствие, наименьшую $t_{пл} = -39$ °С имеет Hg – единственный металл среди простых, являющийся жидким при н.у. Поэтому используется для изготовления термометров и как растворитель других металлов – при получении амальгам.

Однако для остальных *d* – металлов, имеющих большее число неспаренных *d* – электронов, твердость и тугоплавкость в подгруппах возрастает. Как результат, вольфрам – самый тугоплавкий металл ($t_{пл} = 3420$ °С), поэтому его применяют в лампах накаливания и для создания самых жаростойких сплавов.

Электропроводность. Среди металлов минимальную электропроводность имеет ртуть. Ее электропроводность принята за единицу. Для большинства *d*-металлов значение электропроводности не превышает 10. А у наиболее проводящих металлов: Cu, Ag и Au – составляет при обычных условиях 57, 59 и 40, соответственно, поэтому их используют в электротехнике. С повышением температуры значение электропроводности снижается (из-за роста теплового движения).

Напротив, при температурах, близких к абсолютному нулю, некоторые металлы и сплавы приобретают свойство сверхпроводимости (как, например, Nb₃Ge при T = 24,3 К).

Магнитные свойства. Магнитные свойства кристаллов зависят от числа электронов, остающихся неспаренными после образования химической связи между атомами. Если вклад неспаренных электронов очень мал, то вещества являются диамагнитными (вытесняются магнитным полем, так как оказывают сопротивление прохождению магнитного поля большее, чем вакуум). Это металлы подгруппы меди и цинка, цирконий, а также галлий, олово, свинец.

Остальные *d*-металлы (кроме того, щелочные и щелочноземельные, редкоземельные металлы и алюминий) относят к парамагнитным – они втягиваются магнитным полем, поскольку их сопротивление прохождению магнитного поля меньше, чем вакуума.

Из парамагнитных выделяют ферромагнитные металлы: железо, кобальт, никель – и некоторые сплавы, например, Cu₂AlMn. Они сохраняют намагниченность после удаления внешнего магнитного поля, поэтому идут на изготовление магнитов.

7.4. Химические свойства

Переходные d -металлы в целом значительно менее реакционно-способны, чем непереходные металлы. В химическом отношении для переходных металлов характерной является их способность отдавать электроны и переходить в положительно заряженные ионы. С восстановительной функцией переходных металлов связаны такие их свойства, как способность вытеснять водород из воды и кислот, замещать в солях ионы других металлов.

Химические свойства переходных металлов, как и их физические свойства, тесно связаны со строением их атомов и в целом определяются их электронным строением и энергией ионизации. Однако, важную роль играют и другие факторы, как, например, образование на воздухе защитных пленок на поверхности металла, компактность металла и метод его получения, которые определяют термодинамическую и кинетическую вероятность протекания химических реакций с их участием.

Легкие переходные металлы несколько более химически реакционноспособны по сравнению со своими тяжелыми аналогами – металлами $4d$ - и $5d$ -серий. В пределах же самих рядов химическая активность d -металлов существенно различается. Наиболее активны первые элементы каждого ряда – скандий, иттрий и лантан. благородные металлы – золото, серебро, платиновые металлы отличаются высокой устойчивостью к окислению и действию различных реагентов, но, несмотря на это, химия их чрезвычайно разнообразна.

Некоторые переходные металлы (скандий, марганец, цинк, иттрий) окисляются на воздухе при комнатной температуре. Железо, медь, ртуть окисляются во влажном воздухе, а титан, ванадий, кобальт, никель, хром и другие – лишь при нагревании. Платина, золото и другие благородные металлы устойчивы к кислороду воздуха.

На процесс окисления металла существенное влияние оказывает степень его дисперсности. Так, например, компактный рений не окисляется на воздухе при нагревании до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а порошкообразный – уже при нагревании до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ образует летучий оксид Re_2O_7 . В мелкораздробленном состоянии многие металлы (марганец, цинк, железо и др.) пиррофорны.

При окислении на поверхности многих металлов образуется защитная оксидная пленка. У некоторых металлов (железо, цинк, марганец) она рыхлая и малопроочная; у других металлов (хром, молибден, кадмий) она плотная и прочная, способная защищать металл от коррозии. Устойчивость пленок зависит от структуры металла и структуры пленки, ее способности схватываться с поверхностью металла и других причин.

При умеренном нагревании многие порошкообразные переходные металлы взаимодействуют с галогенами и большинством неметаллов (серой, фосфором, азотом, селеном, бором, углеродом и др.). Многие из образующихся продуктов взаимодействия характеризуются

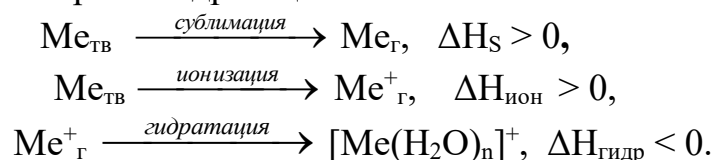
нестехиометрическим составом и особыми свойствами. Бориды (Fe_2B , CoB), карбиды (Fe_3C , WC , TiC), нитриды (VN , TiN , Mn_3N_2) обладают высокой твердостью и тугоплавкостью, а также устойчивостью к агрессивным воздействиям. Например, нитрид титана (TiN) по твердости близок к алмазу, нитрид ниобия (NbN) не растворяется даже в царской водке.

Особый интерес представляет взаимодействие переходных металлов с водородом. Наряду с образованием нестехиометрических гидридов (ScH_3 , CuH , ZnH_2) некоторые металлы обратимо поглощают довольно большие количества водорода, молекулы которого располагаются в пустотах кристаллической решетки металла. Наибольшей способностью к такому поглощению водорода обладает палладий (один объем металла при обычных условиях поглощает до 900 объемов водорода).

Важной особенностью переходных металлов является способность взаимодействовать друг с другом, при этом образуя твердые растворы или интерметаллические соединения (например, Cu_3Au , FeCo , Fe_3Al , Ni_3Nb и т.п.). В расплавленном состоянии переходные металлы неограниченно растворяются друг в друге, образуя сплавы, имеющие огромное практическое значение.

Переход металла в раствор является окислительно–восстановительным процессом, и его протекание, как и любой химической реакции, регулируется термодинамическими и кинетическими факторами.

В водных растворах при оценке химической активности переходных металлов следует учитывать баланс энергии сублимации металла, энергии ионизации атома и энергии гидратации иона:



Энергетический эффект процесса в целом выразится как алгебраическая сумма: $\Delta H = \Delta H_{\text{S}} + \Delta H_{\text{ион.}} - \Delta H_{\text{гидр.}}$

От значения ΔH зависит величина стандартного электродного потенциала металла, определяющего его восстановительную способность.

Все металлы $3d$ -ряда, кроме меди, имеют отрицательное значение стандартных электродных потенциалов. В пределах ряда при переходе от ранних d -элементов к поздним имеет место постепенное возрастание этой величины. Из этой общей последовательности выпадают марганец и цинк, обладающие относительно устойчивыми электронными структурами ионов Me^{2+} (соответственно, $3d^5$ и $3d^{10}$). Но у иона Zn^{2+} из-за малого радиуса энтальпия гидратации довольно высока и компенсирует высокую энергию ионизации. В результате его электродный потенциал имеет отрицательное значение, а восстановительная способность достаточно высокая.

Плотные оксидные пленки смещают электродные потенциалы в более электроположительную область.

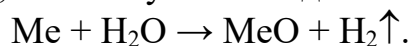
Стандартные электродные потенциалы 3d-металлов (В)

Элемент	$\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}^0}$	$\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^0}$	Элемент	$\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}^0}$	$\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^0}$
Sc	–	–2,08	Fe	–0,44	0,04
Ti	–1,63	–1,21	Co	–0,28	0,04
V	–1,18	–0,84	Ni	–0,25	–
Cr	–0,91	–0,74	Cu	+0,34	–
Mn	–1,18	+0,47	Zn	–0,76	–

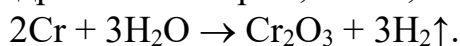
Для металлов второго и третьего переходного рядов трудно проследить изменение электродных потенциалов, так как невозможно выбрать какую-либо характерную, одинаковую для всех степеней окисления. Однако в целом для этих металлов характерны более положительные значения электродных потенциалов по сравнению с 3d-металлами (например, $\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,8$ В; $\varphi^{\circ}_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0} = 1,2$ В; $\varphi^{\circ}_{\text{Ta}^{2+}/\text{Ta}^0} = 0,4$ В). Это объясняется усилением связи электронов с ядром за счет увеличения эффективного заряда ядра, а также наличием плотно упакованных оксидных пленок на поверхности тяжелых металлов.

При рассмотрении отношения тяжелых металлов к воде и растворам кислот и солей следует учитывать не только значения электродных потенциалов. Существуют и другие факторы, способные влиять на эти процессы: механизм окисляющего действия кислот и их концентрация, температура, растворимость образующейся соли, наличие и прочность оксидной пленки на металле, образование комплексных ионов и др.

Переходные металлы со значением стандартного электродного потенциала меньше, чем –0,41 В могут взаимодействовать с водой:



Достаточно энергично взаимодействуют с водой при обычной температуре скандий, иттрий. При нагревании с парами воды взаимодействуют мелкоизмельченные хром, титан, ниобий и др.:



Особенностью этих реакций является их медленное течение или полное последующее прекращение вследствие покрытия поверхности металлов нерастворимыми оксидами (пассивирование). Так, некоторые переходные металлы, имеющие значения $\varphi^{\circ} < -0,41$ В, не взаимодействуют с водой, не содержащей растворенного кислорода, так как на их поверхности образуется компактный защитный слой гидроксида или оксида металла. В этих случаях причиной химической инертности является низкая скорость протекания процесса, т. е. влияние кинетического фактора.

В присутствии кислорода в воде незначительно растворяются некоторые металлы, например серебро.

Все переходные металлы с отрицательным значением электродного потенциала ($\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$) растворяются в обычных сильных кислотах (соляной, бромоводородной, фтороводородной, разбавленной серной, фосфорной) с

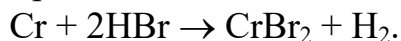
выделением водорода: $Me_{тв} + 2H^+ = Me^{2+} + H_2\uparrow$. В этих реакциях ион водорода, а не анион кислоты, является окислителем.

Некоторые переходные металлы (гафний, цирконий, ниобий, вольфрам, технеций и др.) с отрицательным значением стандартного электродного потенциала практически не взаимодействуют с кислотами – неокислителями, так как их поверхность в компактном состоянии покрыта плотной защитной пленкой, растворимой в кислотах – окислителях и фтороводородной кислоте.

Особое место среди кислот – неокислителей занимает фтороводородная кислота. Многие переходные металлы (цирконий, ниобий, гафний, тантал) не взаимодействуют с галогеноводородными кислотами, но могут быть переведены в раствор действием плавиковой кислоты. Так, гафний, инертный к действию соляной, азотной и серной кислот из-за наличия защитной оксидной пленки, легко растворяется во фтороводородной кислоте: $Hf + 4HF \rightarrow HfF_4 + 2H_2$.

Фтороводородная кислота сначала способствует очищению поверхности металла от пассивирующей пленки, а затем он легко окисляется, вытесняя водород из кислоты.

Причиной инертного поведения некоторых металлов в растворах кислот – неокислителей является определенный тип их кристаллической решетки. Величина стандартного электродного потенциала для различных модификаций металла отличается. Так, активный хром, имеющий значение $\varphi^\circ_{Cr^{2+}/Cr^0} = -0,93$ В, растворяется в кислотах – неокислителях:



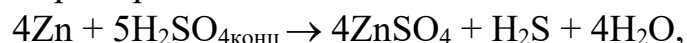
Для пассивного хрома стандартный электродный потенциал имеет значение +1,19 В, и поэтому он не взаимодействует с этими кислотами даже при нагревании.

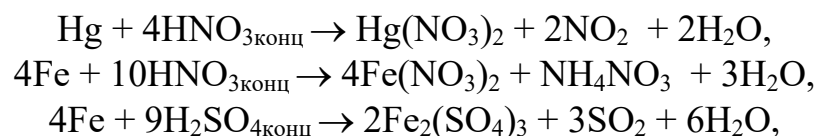
Медь и большинство металлов второго и третьего переходного рядов, имеющие положительные значения стандартного электродного потенциала ($\varphi^\circ_{Me^{n+}/Me}$), растворяются лишь в кислотах – окислителях (азотной, концентрированной серной, хлорной, марганцевой и др.).

При взаимодействии металла с кислотой – окислителем образуются соль и продукт восстановления кислоты, т.е. металл окисляется не ионом водорода, а анионом кислоты. Однако ион водорода принимает участие в процессе передачи электронов от окисленной формы к восстановленной и оказывает влияние на значение окислительно–восстановительного потенциала кислоты. Например, процесс окисления серебра концентрированной азотной кислотой описывается уравнением:

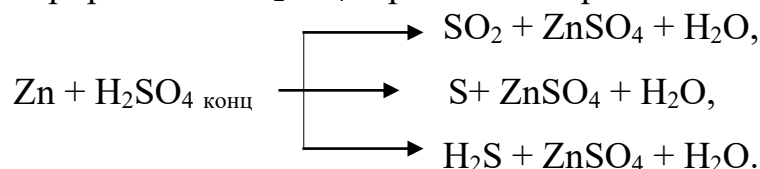


В зависимости от концентрации кислот – окислителей, температуры раствора и активности металла продукты восстановления этих кислот могут быть различными, например:





Необходимо иметь в виду, что в реакциях переходных металлов с кислотами–окислителями одновременно образуется несколько продуктов восстановления. Например, при взаимодействии цинка с концентрированной H_2SO_4 параллельно протекают следующие процессы:

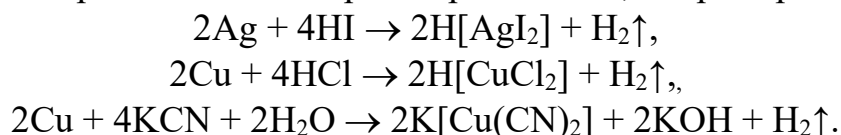


Тяжелые переходные металлы взаимодействуют с кислотами–окислителями, образуя при этом высшие кислородные кислоты. Например, рений и технеций при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуют, соответственно, рениевую и технециевую кислоты:

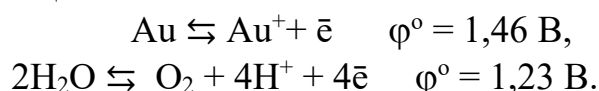


Концентрированные кислоты–окислители (азотная и серная) на холоде пассивируют некоторые металлы (железо, кобальт, хром и др.), покрывая их поверхность пленкой оксидов, которая препятствует последующему течению реакции. При этом низкие температуры способствуют процессу пассивирования металла, а высокие – растворению оксидных пленок.

Взаимодействию металлов с кислотами благоприятствует присутствие в растворе анионов кислот, способных образовывать прочные комплексы с данными металлами. Некоторые металлы, имеющие положительное значение стандартного электродного потенциала, вытесняют водород из воды или растворов кислот, например:



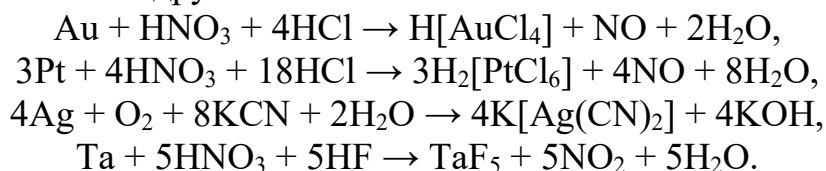
В этих процессах комплексообразование способствует смещению потенциала металлического электрода в сторону отрицательных значений и обеспечивает более полное протекание реакций. Так, золото в обычных условиях не окисляется кислородом воздуха, что соответствует значениям потенциалов следующих систем:



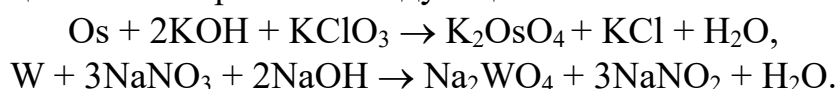
При обработке золота раствором цианида, содержащим растворенный кислород, золото переходит в раствор в виде комплексного иона: $4\text{Au} + \text{O}_2 + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$.

За счет комплексообразования ионов Au^+ электродный потенциал $\varphi^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}}$ в этой системе уменьшается и становится равным 0,31 В, т. е. обеспечивается окисление золота кислородом.

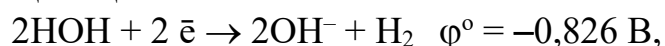
Для перевода в раствор некоторых малоактивных, благородных и платиновых металлов используют различные окислительные смеси, например, царскую водку, смесь соляной и азотистоводородной кислот, азотной и плавиковой и другие:



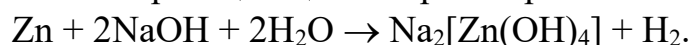
Некоторые переходные металлы невозможно перевести в раствор действием кислот–окислителей или их смесей. В таких случаях используют щелочные окислительные сплавы, т. е. действуют на металл смесью щелочи и окислителя в расплавленном состоянии. Примерами подобных окислительных щелочных систем являются смеси: $\text{KOH} - \text{CrO}_3$, $\text{KOH} - \text{KClO}_3$ и др. При окислении при температуре плавления щелочного компонента окислитель находится в расплавленном состоянии, и создаются благоприятные условия для протекания реакции. В качестве примера подобных реакций можно привести следующие:



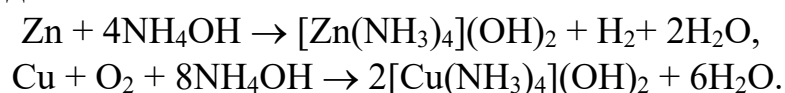
Некоторые переходные металлы реагируют с растворами щелочей и аммиака. Чтобы металл переходил в раствор под действием щелочи, его окислительный потенциал должен быть меньше потенциала водорода при данной концентрации щелочи:



а окисленная форма металла должна быть растворимой. Примером такого взаимодействия является реакция цинка с растворами сильных щелочей:



Взаимодействие некоторых переходных металлов с растворами аммиака или газообразным аммиаком приводит к образованию комплексных соединений:



7.5. Применение

Благодаря указанным выше физическим свойствам, *d*-металлы, а тем более сплавы на их основе, находят очень разнообразное практическое применение, например, как конструкционные и инструментальные материалы. Так, титановые сплавы в три раза прочнее алюминиевых и используются в судостроении и космической технике. Резцами из победита (90 % WC и 10 % Co), которые сохраняют твердость до 1100 °С (а обычная

сталь размягчается при 200 °С), обрабатывают стекло и фарфор. Кроме того, *d*-металлы применяют в качестве катализаторов (Pt, Fe, Ni) и электродов (Hg, Pt, Cu, Zn и др.); для изготовления столовых приборов (используют, например, серебро с добавлением 12,5 % меди или мельхиор – сплав меди и никеля), а также для зубных протезов, ювелирных изделий и т.д.

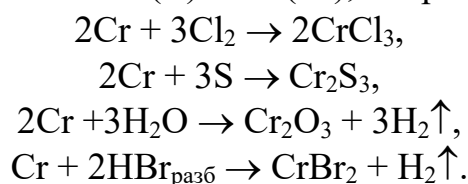
7.6. Хром и его соединения

Хром имеет электронную конфигурацию атома $[Ar]3d^54s^1$.

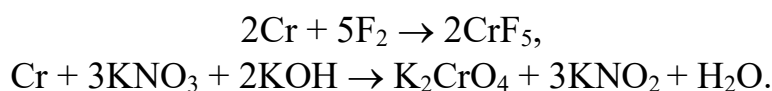
Повышенная устойчивость наполовину заполненной *3d*-оболочки определяет «проскок» одного из внешних *4s*-электронов на *3d*-подуровень.

В обычных условиях хром пассивируется кислородом воздуха за счет образования на поверхности металла полимерной пленки Cr_2O_3 .

В то же время при нагревании, и особенно в мелкораздробленном состоянии, хром проявляет сильные восстановительные свойства, взаимодействуя с такими окислителями, как галогены, сера, разбавленные галогеноводородные кислоты, а также со щелочными окислительными смесями. Причем в соответствии с относительной устойчивостью соединений хрома в низких степенях окисления продуктами реакции в основном являются соединения Cr (II) и Cr (III), например:



Соединения в более высоких степенях окисления хрома образуются при действии очень сильных окислителей (например, фтора) либо за счет стабилизации высшей степени окисления Cr (VI) в расплавах щелочей в результате образования иона CrO_4^{2-} :



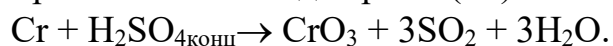
Восстановительные свойства хрома в водных растворах характеризуются значениями стандартных потенциалов $\varphi^\circ_{Cr^{2+}/Cr^0} = -0,91$ В и $\varphi^\circ_{Cr^{3+}/Cr^0} = -0,74$ В, которые определяют его положение в ряду напряжений между цинком и железом.

Таким образом, хром может легко вытеснять медь, олово, никель и другие металлы из водных растворов их солей. Вытесняя водород, хром растворим в водных разбавленных растворах минеральных кислот.

В то же время, образование оксидной пленки на поверхности металла значительно уменьшает его химическую активность. Образование оксидной пленки на поверхности хрома происходит при его взаимодействии на холоде с кислотами–окислителями – концентрированной серной, азотной, царской водкой, что приводит к его пассивации этими кислотами.

Повышение температуры раствора препятствует образованию оксидной пленки и повышает химическую активность хрома. Так, в отличие

от холодной концентрированной H_2SO_4 , при кипячении происходит растворение хрома с образованием оксида хрома (VI):



7.6.1. Соединения хрома

Наиболее устойчивыми являются соединения Cr (III) и в меньшей степени Cr (VI) и Cr (II). В зависимости от степени окисления и окружающей среды, хром образует как катионы, так и анионы. Так, Cr (II) входит в состав катионов и проявляет преимущественно основные свойства, Cr (VI) входит в состав анионов и проявляет преимущественно кислотные свойства, Cr (III) входит в состав и катионов, и анионов и характеризуется амфотерными свойствами. Это определяет форму существования хрома в водных растворах с различным pH.

Среда	Форма существования соединений хрома		
	Cr (II)	Cr (III)	Cr (VI)
Кислая	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Нейтральная	Cr^{2+}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}
Щелочная	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	CrO_4^{2-}

Соединения Cr (II) проявляют заметные восстановительные, а Cr (VI) – окислительные свойства. Соединения Cr (III) устойчивы в отношении окислительно-восстановительных превращений и проявляют окислительные или восстановительные свойства только при взаимодействии с сильными окислителями или восстановителями. Благодаря эффективному комплексообразованию окислительно-восстановительные свойства хрома в различных степенях окисления в значительной степени зависят от состава раствора, в том числе pH. Кислая среда увеличивает окислительные свойства соединений Cr (VI), а щелочная среда усиливает восстановительные свойства соединений Cr (II) и Cr (III).

Большинство соединений хрома, как и других *d*-элементов, окрашены, причем диапазон окраски различных соединений хрома в зависимости от лигандного окружения – практически весь спектр видимого света, от красного до фиолетового.

7.6.2. Соединения хрома (II)

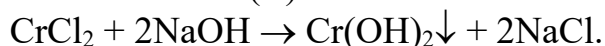
Соединения хрома (II) содержат хром с электронной конфигурацией $3d^4$. Это определяет высокую реакционную способность Cr (II) как в отношении обменных реакций замещения лигандов, так и реакций окисления.

Значение стандартного потенциала $\varphi^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,41$ В свидетельствует о неустойчивости гидратированного соединения Cr^{2+} в воздушно-насыщенных растворах: $4\text{Cr}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

В водных растворах соединения Cr (II) неустойчивы в результате окисления синего аквакомплекса Cr^{2+} в сине-фиолетовый аквакомплекс Cr^{3+} . В кристаллическом состоянии безводные соединения Cr (II) более устойчивы, однако и в этом случае при хранении на воздухе происходит их постепенное окисление.

Среди соединений Cr (II) в лабораторной практике наиболее часто используются гидроксид и соли Cr (II).

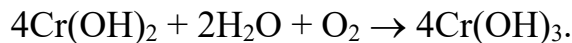
Гидроксид хрома (II), $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – не растворимое в воде и разбавленных минеральных кислотах соединение желтого цвета; образуется при действии щелочей на соли Cr (II):



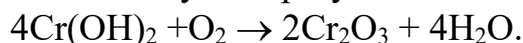
$\text{Cr}(\text{OH})_2$ растворяется в концентрированных кислотах, что подтверждает его основные свойства:



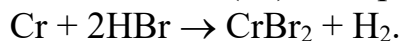
Как и другие соединения Cr (II), гидроксид проявляет восстановительные свойства, окисляясь в водных суспензиях в гидроксид хрома (III):



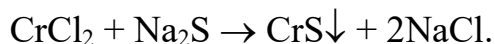
При прокаливании на воздухе образуется оксид хрома (III):



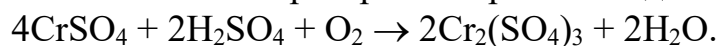
Соли хрома (II) получают растворением хрома (II) в разбавленных кислотах или восстановлением солей Cr (III), например, водородом в момент его выделения:



Соединения Cr (II) обладают, преимущественно, основными свойствами и позволяют использовать обменные реакции в водных растворах для получения его солей с анионами слабых кислот, например:



Тем не менее, соли хрома (II), являются сильными восстановителями и могут использоваться в лабораторной практике для поглощения кислорода:

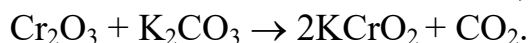
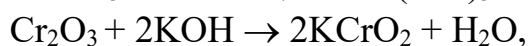


7.6.3. Соединения хрома (III)

Степень окисления +3 является наиболее характерной и устойчивой для хрома. Известно большое число соединений Cr (III), устойчивых как в твердом состоянии, так и в растворах. Соединения хрома (III) проявляют амфотерные свойства.

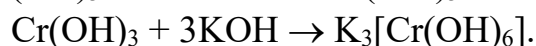
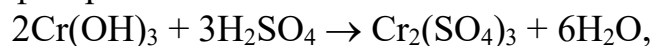
Оксид хрома (III), Cr_2O_3 – твердое вещество темно-зеленого цвета, является координационным полимером с октаэдро-тетраэдрической координацией атомов: каждый атом хрома окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода – четырьмя атомами хрома. Вследствие этого Cr_2O_3 тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2265^\circ\text{C}$), обладает высокой твердостью, при обычных температурах химически инертен – практически не растворим в воде, кислотах и щелочах. Амфотерность Cr_2O_3 проявляется

только при высоких температурах с кислотными или основными соединениями: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$,



Хромиты, являясь производными слабой метахромистой кислоты HCrO_2 , в водном растворе подвергаются сильному гидролизу, усиливающемуся при нагревании: $\text{KCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH}$.

Гидроксид хрома (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет переменный состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в зависимости от условий получения. По структуре это многоядерный слоистый полимер. При стоянии и особенно при нагревании происходит последовательная дегидратация гидроксида хрома (III) до Cr_2O_3 , что приводит к уменьшению его химической активности. Свежеприготовленный $\text{Cr}(\text{OH})_3$, в зависимости от условий осаждения, представляет собой студнеобразное вещество от зеленого до серо-синего цвета, плохо растворим в воде, но растворим в кислотах и основаниях, что подтверждает его амфотерность:



Нагревание приводит к разрушению гидроксокомплексов:



Образование $\text{Cr}(\text{OH})_3$ происходит также в результате гидролиза солей хрома (III): $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$.

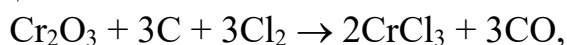
Соли хрома (III) устойчивы в сухом воздухе, а в водных растворах гидролизуются: $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$.

В отличие от солей хрома (II), реакции гидролиза не позволяют использовать обменные реакции для получения солей Cr (III) с анионами слабых многоосновных кислот, например, Cr_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_2$.

Cr^{3+} в водном растворе существует в виде аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета. Однако, в зависимости от условий, количество молекул воды во внутренней сфере комплекса может меняться (гидратная изомерия), что сказывается на цвете раствора. Так, на холоде и в разбавленном состоянии преобладают фиолетовые изомеры (с максимальным количеством молекул воды равным 6), в то время как в концентрированном виде и при нагревании преобладают зеленые формы (количество воды внутри внутренней сферы уменьшается).

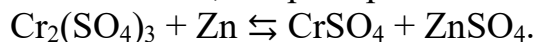
Необходимо также отметить различия в физико-химических свойствах безводных солей и их кристаллогидратов.

Так, например, безводный CrCl_3 красно-фиолетового цвета, образующийся по реакции:



имеет полимерное строение и, как следствие этого, плохо растворяется в воде, тогда как сине-фиолетовые кристаллы $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде хорошо растворяются.

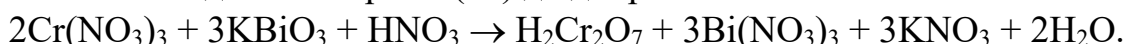
Заметных окислительно-восстановительных свойств соединения хрома (III) не проявляют и взаимодействуют только с сильными восстановителями или окислителями, например:



В щелочной среде (растворе или расплаве) соединения хрома (III) окисляются до хроматов:



В кислой среде KClO_4 , KMnO_4 , KBiO_3 и другие сильные окислители окисляют соединения хрома (III) до дихромовой кислоты:



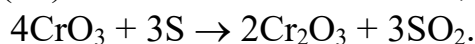
7.6.4. Соединения хрома (VI)

Соединения хрома (VI) являются менее устойчивыми по сравнению с соединениями хрома (III) и проявляют сильные окислительные свойства. Соединения хрома (VI) в реакциях характеризуются также кислотными свойствами.

Оксид хрома (VI) CrO_3 (хромовый ангидрид) – темно-красные, расплывающиеся на воздухе кристаллы, хорошо растворимые в воде с образованием хромовых кислот, – ядовит. При нагревании CrO_3 разлагается:



Оксид хрома (VI) – сильный окислитель, окисляет серу, фосфор, спирты:



Хромовые кислоты и их соли. Оксид хрома (VI) имеет цепочечную

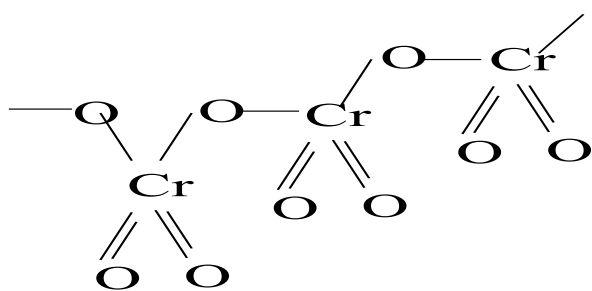


Рис.8. Оксид хрома (VI)

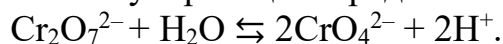
структуру, образованную тетраэдрами CrO_4 (рис. 8), которая частично сохраняется и при его взаимодействии с водой. Это приводит к образованию в водном растворе, в зависимости от концентрации CrO_3 , различных изополикислот общей формулы $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Наибольшее значение имеют хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты и их соли. В свободном состоянии хромовые кислоты не выделены и существуют только в водном растворе, где проявляют свойства кислот средней силы. Взаимные переходы между хромат- и дихромат-ионами выражаются равновесием:

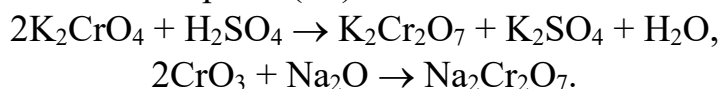


Изменение pH раствора позволяет сместить равновесие в ту или иную сторону. Соли хромовой кислоты (хроматы) – желтые кристаллические вещества – в водном растворе имеют слабую щелочную реакцию: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$.

Получают хроматы при окислении соединений хрома (III) в щелочной среде. Дихроматы окрашены в оранжевый или красный цвет, водные растворы этих солей имеют кислую реакцию среды:

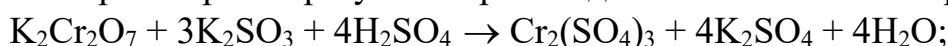


Дихроматы обычно получают либо из хроматов при подкислении их растворов, либо из оксида хрома (VI):

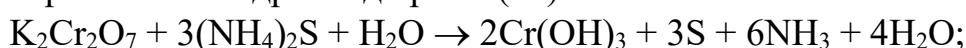


Хромовые кислоты и их соли – очень сильные окислители, причем форма существования продуктов их восстановления зависит от pH среды:

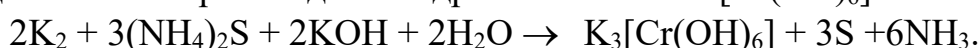
– в кислых растворах образуются производные катиона – соли хрома (III):



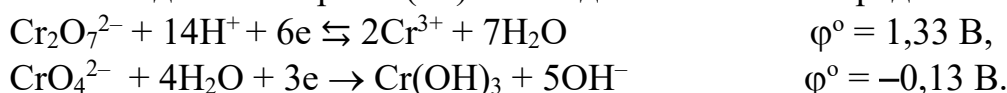
– в нейтральных – гидроксид хрома (III):



– в щелочных – производные гидроксокомплекса $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$:



Как и для большинства оксосоединений, наибольшая окислительная активность соединений хрома (VI) наблюдается в кислой среде:



Раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте называется хромовой смесью и широко используется в лабораторной практике как для синтеза, так и мытья химической посуды.

7.7. Лабораторные работы

Опыт 1.

Получение хлорида хрома (II). В пробирку налейте 3–4 мл концентрированного раствора хлорида хрома (III), добавьте к нему такой же объем концентрированной соляной кислоты и около 0,5 мл бензола или толуола. Затем в пробирку внесите несколько кусочков цинка. Следите за изменением цвета раствора вследствие восстановления хрома (III) до хрома (II). Какую роль играет органический растворитель? Полученный раствор хлорида хрома (II) сохраните для следующих опытов, которые следует проводить быстро. Напишите уравнения реакций.

Опыт 2.

Получение и свойства гидроксида хрома (II). В пробирку налейте 1–2 мл концентрированного раствора щелочи. Пипеткой отберите такой же объем раствора хлорида хрома (II), полученного в предыдущем опыте, и

прилейте его к раствору щелочи. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Разделите осадок на две части. К первой добавьте избыток щелочи, а ко второй – соляной кислоты. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод о кислотно–основных свойствах гидроксида хрома (II).

Опыт 3.

Свойства солей хрома (II). В пробирку налейте 1–2 капли раствора перманганата калия, подкислите его 3 каплями серной кислоты. Пипеткой возьмите раствор хлорида хрома (II) из опыта 1 и добавляйте его по каплям к раствору перманганата калия до его обесцвечивания. Напишите уравнения реакций.

Опыт 4.

Получение и свойства оксида хрома (III).

Поместите в пробирку на дно немного кристаллического дихромата аммония. Отверстие пробирки направьте в сторону от себя и других работающих и нагрейте до начала реакции. Наблюдайте бурную экзотермическую реакцию разложения дихромата аммония с образованием рыхлого зеленого порошка оксида хрома (III). Напишите уравнение реакции.

Разделите порошок на три части. К первой добавьте воду, ко второй – разбавленную серную кислоту, к третьей – концентрированную серную кислоту. Сделайте вывод и обоснуйте отношение оксида хрома (III) к воде и кислотам.

Опыт 5.

Получение и свойства гидроксида хрома (III). Возьмите две пробирки и в обе прилейте раствор хлорида хрома (III). Также в обе пробирки прилейте гидроксид аммония (по каплям!!!) до образования осадка. Отметьте цвет и характер осадка, напишите уравнение реакции.

В первую из пробирок добавьте избыток раствора гидроксида натрия, в другую – раствор соляной кислоты. Наблюдайте растворение осадка в обеих пробирках. Сделайте вывод о кислотно–основных свойствах гидроксида хрома (III).

Опыт 6.

Получение и свойства гидрокомплекса хрома (III). Возьмите две пробирки. В обе налейте раствор хлорида хрома (III) и добавьте избыток гидроксида натрия так, чтобы сначала образовался осадок, а затем он растворился. Затем одну пробирку нагрейте, а во вторую – прилейте раствор хлорида аммония. Что наблюдается?

Экспериментально докажите, что образующийся в обеих пробирках осадок представляет собой гидроксид хрома (III). Для этого разделите каждый из двух осадков на две части. К одной прилейте раствор щелочи, а к другой – раствор HCl. Напишите и обоснуйте уравнения реакций.

Опыт 7.

Гидролиз солей хрома (III). а) С помощью универсального или лакмусового индикатора определите реакцию среды в растворе хлорида хрома (III). Напишите уравнения реакций в ионно–молекулярной и молекулярной форме.

б) В пробирку налейте раствор соли хрома (III), прилейте равный объем раствора карбоната натрия. Что наблюдается?

Докажите, что осадок в пробирках – гидроксид хрома (III), а не соль угольной кислоты. Для этого разделите осадок на две части. К одной прилейте раствор щелочи, а к другой – раствор HCl. Напишите уравнения реакций, сделайте общий вывод о кислотно–основных свойствах соединений хрома (III).

Опыт 8.

Гидратная изомерия в растворе хлорида хрома (III).

В две пробирки налейте по 3–5 мл раствора хлорида хрома(III). Содержимое одной пробирки нагрейте до кипения и сравните цвет холодного и горячего растворов. Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 9.

Восстановительные свойства соединений хрома (III). В пробирку налейте раствор хлорида хрома (III) и добавьте к нему раствор щелочи так, чтобы первоначально выпавший осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворился. Затем в пробирку добавьте раствор бромной воды и нагрейте раствор до изменения окраски раствора. Напишите уравнения реакций.

Опыт 10.

Химическое равновесие между хромат– и дихромат–ионами. К раствору хромата калия (K_2CrO_4) прилейте разбавленную серную кислоту, а к раствору дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – щелочь. Отметьте изменение окраски растворов. Напишите и обоснуйте уравнения реакций.

Опыт 11.

Получение малорастворимых хроматов. В три пробирки внесите по 5–7 капель раствора хромата калия (K_2CrO_4) и по каплям прибавьте в первую пробирку раствор нитрата бария, во вторую – нитрата свинца и в третью – нитрата серебра. Отметьте цвет образующихся осадков. Напишите уравнения реакций.

Опыт 12.

Окислительные свойства соединений хрома (VI). Налейте в три пробирки раствор дихромата калия, подкислите его несколькими каплями разбавленной серной кислоты. В одну пробирку прилейте раствор нитрита натрия, в другую – сульфита натрия, а в третью – йодида калия. Смеси нагрейте. Отметьте изменение окраски растворов. Напишите уравнения реакций. Сделайте общий вывод о свойствах соединений хрома (VI).

7.8. Марганец

Марганец имеет электронную конфигурацию атома $[\text{Ar}]3d^54s^2$. По многим физическим свойствам марганец напоминает железо, однако он тверже, обладает большим блеском и плавится при более низкой температуре.

Как и для большинства других переходных металлов, реакционная способность марганца при обычной температуре в значительной степени зависит от физико-химических свойств продуктов реакции, образующихся на поверхности металла. Так, компактный марганец устойчив на воздухе благодаря образованию на его поверхности оксидной пленки Mn_2O_3 , которая препятствует его дальнейшему окислению. Этим же объясняется устойчивость металла к холодной азотной кислоте.

Разрушение оксидной пленки во влажном воздухе или при повышении температуры (особенно в порошкообразном состоянии) приводит к полному окислению марганца. Состав конечных продуктов реакции окисления марганца кислородом зависит от температуры. Так, при нагревании до $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид марганца (IV), при нагревании до $600\text{ }^\circ\text{C}$ – оксид марганца (III), а при $850\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ – Mn_3O_4 .

Наряду с кислородом, марганец при нагревании окисляется и другими простыми и сложными веществами, такими как F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , S , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , а также окислительными щелочными смесями.

В ряду напряжений металлов Mn расположен между Mg и Zn. Однако вследствие пассивации поверхности компактный металл при комнатной температуре с водой практически не взаимодействует. Порошкообразный металл уже при обычной температуре начинает растворяться в воде:



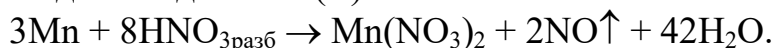
При нагревании марганец растворяется также в разбавленных растворах кислот (HCl , CH_3COOH , H_2SO_4) с образованием соответствующих солей марганца (II):



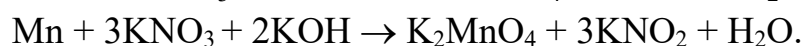
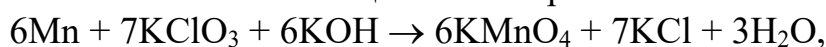
Концентрированная серная кислота медленно на холоде и быстро при нагревании растворяет марганец:



Разбавленную азотную кислоту марганец при нагревании восстанавливает до оксида азота (II):



В концентрированных растворах щелочей марганец не растворяется. Однако в присутствии сильных окислителей (KClO_3 , KNO_3) марганец взаимодействует с окислительными щелочными расплавами:



7.9. Соединения марганца

Электронная конфигурация марганца $3d^54s^2$ определяет широкий набор его возможных степеней окисления. Получены даже соединения с Mn^{-3} , Mn^{-1} , Mn^0 , но они все являются комплексными соединениями и достаточно редки. Значительно большее число различных соединений марганец образует в более высоких степенях окисления от +2 до +7.

Наличие большого числа соединений марганца в различных степенях окисления служит хорошей иллюстрацией влияния этой величины на кислотно–основные свойства соединений.

Увеличение степени окисления металла обуславливает увеличение кислотных и ослабление основных свойств соединений одного класса, например, оксидов и гидроксидов.

Свойства соединений марганца

Оксиды	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
Гидроксиды	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$, H_2MnO_3	H_2MnO_4	$HMnO_4$
Свойства	Основные	Основные со слабыми кислотным	Амфотерные	Кислотные	Кислотные

Окислительно–восстановительные свойства соединений марганца также зависят от его степени окисления и состава среды. Наиболее сильные окислительные свойства манганат– MnO_4^{2-} и перманганат– MnO_4^- ионов проявляются в кислой среде, а восстановительные свойства $Mn(II)$ и $Mn(III)$ – в щелочных растворах.

Соединения марганца в промежуточных степенях окисления +6, +5, +4, +3 обладают окислительно–восстановительной двойственностью и часто подвергаются реакциям диспропорционирования.

Кислотность среды в значительной степени определяет характер конечных продуктов окислительно–восстановительных превращений марганца. Так, MnO_4^- практически независимо от природы восстановителя в кислых растворах восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральных – до MnO_2 , в щелочных – до MnO_4^{2-} . Изменение степени окисления марганца в соединениях сопровождается характерным изменением цвета раствора или осадка: Mn^{2+} – бесцветный, $Mn(OH)_3$ – белый, MnO_2 – черно–бурый, MnO_4^{2-} – зеленый, MnO_4^- – фиолетовый. За эту гамму цветов марганец называют «химическим хамелеоном»

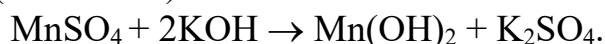
7.9.1. Соединения марганца (II)

Состояние окисления +2 является одним из наиболее устойчивых соединений марганца.

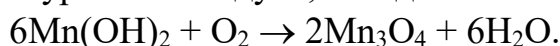
Оксид марганца (II), MnO – порошок зеленого цвета с полупроводниковыми свойствами, не растворим в воде. Проявляет преимущественно основные свойства: $MnO + 2HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + H_2O$.

При нагревании на воздухе MnO в зависимости от температуры может окисляться до MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 .

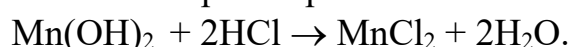
Гидроксид марганца (II), $Mn(OH)_2$ – можно получить действием щелочей на растворы солей Mn (II). Он образуется в виде белого студенистого осадка ($PP = 10^{-13}$):



Осадок быстро бурет на воздухе, вследствие его окисления:

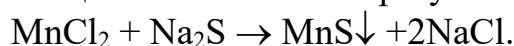


Гидроксид марганца (II) характеризуется преимущественно основными свойствами и легко растворяется в кислотах



В то же время $Mn(OH)_2$ при длительном кипячении в концентрированном растворе щелочи способен растворяться с образованием гидроксокомплекса. Данная реакция свидетельствует о его слабых кислотных свойствах: $Mn(OH)_2 + 4KOH \rightarrow K_2[Mn(OH)_6]$.

Соли марганца (II) в водных растворах имеют светло-розовую окраску, а в разбавленных – практически бесцветны; многие из них хорошо растворимы в воде и слабо гидролизуются. Среди малорастворимых солей Mn (II) можно отметить MnS , MnF_2 , $MnCO_3$, $Mn_3(PO_4)_2$. Незначительный гидролиз гидратированных ионов Mn^{2+} позволяет осаждать эти малорастворимые соли в результате обменных реакций в водных растворах, например, осадок телесного цвета MnS легко образуется по реакции:



Относительно высокое значение $PP = 10^{-14}$ показывает, что MnS легко растворяется в кислотах: $MnS \downarrow + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2S \uparrow$.

Соединения марганца (II) характеризуются относительной устойчивостью к окислению. Тем не менее, при действии сильных окислителей соединения Mn (II) проявляют слабые восстановительные свойства, и особенно в щелочных окислительных расплавах ($K_2CO_3 + KNO_3$; $KOH + KClO_4$; $KOH + KNO_3$; $K_2CO_3 + KClO_3$):

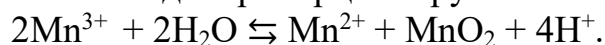


Сильные окислители PbO_2 , $K_2S_2O_8$, $KBiO_3$ и другие окисляют соединения Mn (II) до перманганатов в кислых растворах:



7.9.2. Соединения марганца (III)

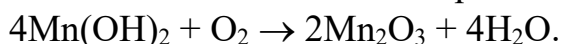
В водных растворах ион Mn^{3+} крайне неустойчив и легко восстанавливается до Mn^{2+} или диспропорционирует:



Поэтому соединения Mn (III) устойчивы только в кристаллическом состоянии или в специальных неводных средах.

К важнейшим соединениям Mn (III) относят Mn_2O_3 , $Mn(OH)_3$ и некоторые соли: MnF_3 , $MnCl_3$, $Mn_2(SO_4)_3$.

Оксид марганца (III) Mn_2O_3 – парамагнитное, черно–коричневое вещество, существует в виде двух модификаций: α – Mn_2O_3 и γ – Mn_2O_3 . α – Mn_2O_3 образуется при окислении оксида или гидроксида марганца (II):



γ – Mn_2O_3 образуется при нагревании MnO_2 до температуры 530 °С:



α – Mn_2O_3 является солью марганца (II) и метамарганцеватистой кислоты – метаманганит марганца (II).

Оксид марганца (III) обладает преимущественно основными свойствами, однако при взаимодействии с кислотами быстро диспропорционирует: $Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$.

Гидроксид марганца (III) $Mn(OH)_3$ не растворим в воде и проявляет слабо выраженные основные свойства. При нагревании легко переходит в метаформу: $Mn(OH)_3 \rightarrow MnO(OH) + H_2O$.

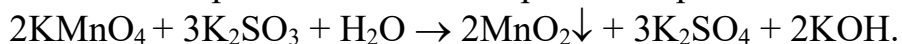
Соли марганца (III) в водных растворах гидролизуются с образованием $Mn(OH)_3$, который на воздухе быстро окисляется до MnO_2 .

7.9.3. Соединения марганца (IV)

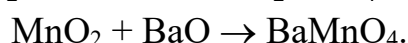
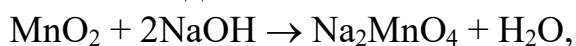
Большинство соединений иона Mn^{4+} с электронной конфигурацией $3d^4$ неустойчивы и легко разлагаются в результате окислительно–восстановительных реакций. Относительно устойчивы – MnO_2 , MnF_4 , $[MnCl_6]^{2-}$ и $[MnF_6]^{2-}$.

Оксид марганца (IV) MnO_2 – твердое вещество темно–серого, бурого или почти черного цвета в зависимости от условий получения. Это наиболее устойчивое соединение Mn (IV), широко распространенное в земной коре – минерал пиролюзит. В обычных условиях MnO_2 проявляет химическую инертность: не растворим в воде и устойчив к действию кислот.

В лаборатории MnO_2 можно получить как на основе реакций окисления соединений Mn(II): $Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2$, так и восстановления перманганатов в нейтральной среде:

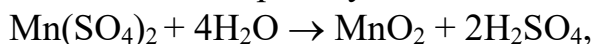


По химической природе MnO_2 амфотерен. При сплавлении взаимодействует с основными соединениями:



Образующиеся при этом соли – манганиты – можно рассматривать как производные метамарганцеватистой кислоты H_2MnO_3 . Природный минерал гаусманит является солью марганца (II) и ортомарганцеватистой кислоты.

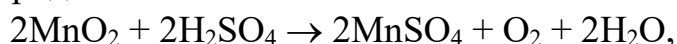
MnO₂ проявляет и слабые основные свойства, так как образует соли, например, Mn(SO₄)₂. Являясь производным слабого основания Mn(OH)₄, в водных растворах эта соль нацело гидролизуется:



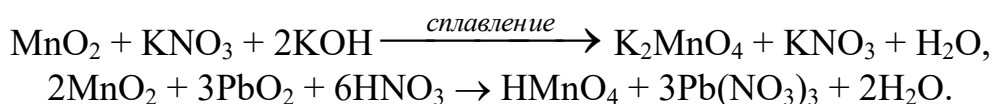
и в результате последующей окислительно–восстановительной реакции происходит окисление воды с образованием соединений Mn (II) и кислорода:



MnO₂ проявляет окислительно–восстановительную двойственность с преобладанием (особенно в кислой среде) сильных окислительных свойств. Так, при нагревании MnO₂ в водных растворах кислот, он вступает в реакцию с ними, с образованием соединений Mn (II) в результате окисления аниона кислоты: MnO₂ + 4HCl → MnCl₂ + Cl₂ + 2H₂O или воды с образованием кислорода:

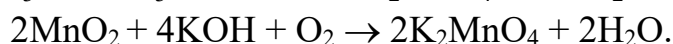
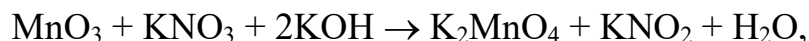
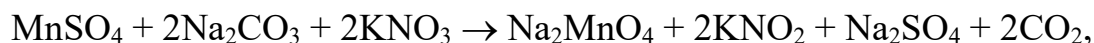


Восстановительные свойства MnO₂ проявляются только при взаимодействии с наиболее сильными окислителями:



7.9.4. Соединения марганца (VI)

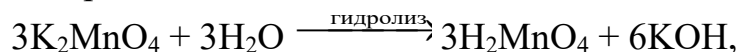
Большинство соединений Mn (VI) неустойчивы и в водных растворах подвергаются реакции диспропорционирования. MnO₄²⁻ – манганат–ион имеет зеленую окраску. Манганаты образуются при сплавлении солей марганца (II) или оксида марганца (IV) с окислительно–щелочными смесями:



Манганаты являются производными нестойкой, слабой марганцовистой кислоты H₂MnO₄. При попытке получения H₂MnO₄ действием серной кислоты на манганаты протекает реакция диспропорционирования:



В результате реакции гидролиза манганатов, усиливающегося при нагревании, реакция диспропорционирования манганатов происходит и в нейтральных водных средах:



Несмотря на общую окислительно–восстановительную двойственность соединений Mn (VI), в основном для них характерны

сильные окислительные свойства. В зависимости от pH среды продуктами восстановления MnO_4^{2-} -иона являются: $\text{pH} < 7 - \text{Mn}^{2+}$, $\text{pH} > 7 - \text{MnO}_2$. Однако при действии сильных окислителей манганаты могут быть окислены в перманганаты:

$$2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KBr}.$$

7.9.5. Соединения марганца (VII)

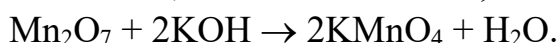
Степень окисления +7 для марганца из всей VII В группы элементов менее характерна. Известно относительно небольшое число соединений Mn (VII): оксид Mn_2O_7 , оксофторид MnO_3F , производные оксокомплекса MnO_4^- , называемые перманганатами. Перманганты характеризуются типично кислотными свойствами.

Оксид марганца (VII) (марганцовый ангидрид) Mn_2O_7 – неустойчивая зеленовато–черная маслянистая жидкость, разлагающаяся со взрывом при слабом нагревании или ударе: $2 \text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$.

Получают Mn_2O_7 действием на холоде концентрированной H_2SO_4 на перманганаты:



Mn_2O_7 проявляет свойства типичного кислотного оксида:

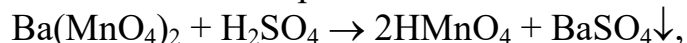


Обладая сильными окислительными свойствами, Mn_2O_7 при соприкосновении с органическими соединениями (спирты, эфиры) приводит к их воспламенению.

Марганцовая кислота, HMnO_4 известна только в водных растворах (концентрация $< 20\%$). В более концентрированных растворах разлагается:



Марганцовая кислота – сильная, что подтверждается незначительным гидролизом MnO_4^- -иона в нейтральных водных растворах. Для получения водных растворов HMnO_4 могут быть использованы как обменные, так и окислительно–восстановительные реакции:



Соли марганцовой кислоты (перманганаты) – в кристаллическом состоянии черные вещества, большинство хорошо растворимы в воде с образованием растворов красно–фиолетового цвета.

Наиболее широко на практике используется KMnO_4 . Перманганат калия более устойчив, чем марганцовая кислота. Однако при нагревании также подвергается внутримолекулярной реакции окисления–восстановления $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$, которая используется в лаборатории для получения кислорода.

В нейтральных или щелочных водных растворах перманганаты относительно устойчивы. Усиление же гидролиза MnO_4^- – иона в кислых растворах приводит к медленному разложению перманганатов:



Следует отметить, что перманганаты относятся к фоточувствительным соединениям, и, как следствие этого, для их хранения используют темную посуду.

Являясь сильными окислителями, перманганаты широко применяются в лабораторной практике. Причем конечные продукты реакций восстановления MnO_4^- – иона зависит от pH среды. Кислая среда стабилизирует устойчивость Mn (II) и повышает окислительную активность MnO_4^- – иона. Наоборот, в сильно щелочных растворах окислительные свойства Mn (VII) уменьшаются.

Влияние среды на окислительные свойства перманганат–иона

Среда	Полуреакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
Кислая	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,58
Нейтральная	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	1,23
Щелочная	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

7.10. Лабораторные работы

Опыт 1.

Получение и свойства гидроксида марганца (II). Взять четыре пробирки. Во все четыре прилить сульфат марганца (II) и к нему добавить раствор щелочи до образования осадка. Отметьте цвет осадка гидроксида марганца (II).

Первую пробирку оставьте на воздухе, постоянно встряхивая.

Во вторую добавьте соляной кислоты.

В третью – раствор щелочи.

В четвертую прилейте бромной воды.

Отметьте изменение цвета. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о кислотно–основных и восстановительных свойствах гидроксида марганца (II).

Опыт 2.

Свойства солей марганца (II).

а) С помощью универсального индикатора определите реакцию среды водного раствора сульфата марганца (II). Составьте уравнения реакции гидролиза в ионной и молекулярной форме.

б) К раствору сульфата марганца (II) прилейте раствор сульфида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка и добавьте к нему разбавленной соляной кислоты. Растворяется ли осадок? Почему? Напишите уравнения реакций.

в) В пробирку поместите небольшое количество оксида свинца (IV), прилейте разбавленной азотной кислоты и несколько капель раствора

сульфата марганца (II). Прокипятите содержимое пробирки и отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. (Демонстрационный. Проводить в вытяжном шкафу).

Окислительные свойства оксида марганца (IV). Налейте в пробирку 1 – 2 мл концентрированной соляной кислоты и внесите небольшое количество MnO_2 . Нагрейте содержимое пробирки, и к горлышку поднесите бумажку, смоченную раствором йодида калия. Установите характер выделяющегося газа. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. (Демонстрационный. Проводить в вытяжном шкафу).

Разложение перманганата калия. В пробирке нагрейте несколько кристаллов перманганата калия и испытайте выделяющийся газ с помощью тлеющей лучинки. Нагревание ведите до прекращения выделения газа.

После охлаждения налейте в стакан воду и высыпьте продукты разложения перманганата калия. Отметьте цвет образующегося раствора и полноту растворения твердых продуктов реакции. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5.

Окислительные свойства перманганат-иона.

а) В три пробирки налейте раствор перманганата калия и подкислите его серной кислотой. В одну пробирку прилейте раствор сульфата железа (II), в другую – нитрита калия, а в третью – сероводородной воды. Отметьте изменения в окраске растворов и напишите уравнения реакций.

б) В три пробирки налейте раствор перманганата калия. В первую добавьте разбавленную серную кислоту, во вторую – ничего не добавляйте (нейтральный раствор,) а в третью – концентрированный раствор щелочи, равный по объему исходному раствору перманганата. Затем в каждую пробирку прилейте раствор сульфита натрия (в пробирку со щелочным раствором перманганата необходимо прилить большой избыток сульфита). Отметьте изменения в окраске растворов. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод о влиянии pH среды на окислительные свойства перманганатов.

в) К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия прибавьте раствор пероксида водорода и с помощью тлеющей лучинки определите выделяющийся газ. Напишите уравнение реакции.

г) К раствору сульфата марганца (II) прилейте раствор перманганата калия. Отметьте изменение окраски раствора и образование бурого осадка. С помощью индикаторной бумажки определите реакцию среды. Напишите уравнение реакции. Сделайте выводы о свойствах перманганатов.

7.11. Железо и его соединения

7.11.1. Общая характеристика элементов семейства железа

В семейство железа входят три элемента VIII Б группы – Fe, Co, Ni. Эти элементы имеют одинаковое число электронов на внешнем уровне $4s^2$ и различаются заполненностью $3d$ -подуровня.

Для железа наиболее характерны степени окисления +2 и +3 (+3 более устойчива), известны также производные железа, в которых степень окисления равна -2, 0, +4, +6, +8; для кобальта +2 и +3 (их устойчивость проявляется в равной степени); для никеля +2 и +3 (более характерна +2). То есть, стабильность степени окисления +2 в ряду Fe – Co – Ni уменьшается.

Кроме того, для элементов семейства железа свойственно образование карбониллов (степень окисления 0), координационные числа 6 и 4.

Железо – четвертый (после O, Si, Al) по распространенности в земной коре элемент. Оно входит в состав многих минералов, образующих скопления железных руд (например, гематит Fe₂O₃), содержится в природных водах, изредка может встречаться в самородном состоянии. В организме человека находится около 3 г Fe, главным образом в составе гемоглобина. Кобальт и никель – мало распространенные элементы, в металлическом состоянии они встречаются совместно с железом в метеоритах.

В виде простых веществ железо, кобальт и никель представляют собой блестящие серебристо-белые металлы с сероватым оттенком (Fe), голубоватым (Co), с серебряным (Ni). Все три металла имеют несколько аллотропных модификаций. При обычных температурах наиболее устойчивы α-формы. Известны многочисленные сплавы железа, кобальта и никеля между собой и с Mn, Cr, Co, W, V, Nb, Ta, Zr и др.

По химическим свойствам железо, кобальт, никель являются металлами средней активности. По химической активности никель несколько уступает железу и кобальту, а кобальт – железу.

В обычных условиях при отсутствии влаги они не реагируют даже с самыми активными неметаллами (галогенами, кислородом, серой). Причиной такой высокой устойчивости является наличие пассивных пленок на поверхности компактных металлов.

Безводные галогены при низких температурах медленно взаимодействуют с этими металлами. При этом на поверхности металла образуется тонкая защитная пленка их галогенида. Поэтому, например, сжиженный хлор хранят в стальных баллонах, а никель применяют для изготовления реакторов при работе со фтором. Тончайшая пленка NiF₂ защищает металл даже при температуре красного каления.

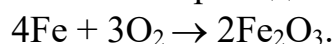
7.11.2. Железо

Железо устойчиво в сухом воздухе и ржавеет во влажном:

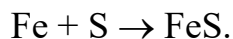
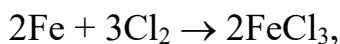


Железо высокой степени чистоты приобретает чрезвычайную устойчивость к коррозии. Так, близ Дели в Индии находится знаменитая 10-метровая колонна из железа высокой чистоты. За 3000 лет существования она почти не пострадала от коррозии, несмотря на высокую влажность

окружающей среды. При нагревании железо реагирует со многими окислителями. В атмосфере O_2 железо сгорает до оксида:



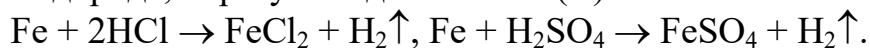
В мелкодисперсном состоянии железо пирофорно – самовоспламеняется на воздухе. С галогенами железо образует *тригалиды*, а с серой – *моносulfиды*:



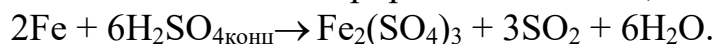
Моносulfид железа хорошо растворяется в жидком железе и способствует образованию трещин при кристаллизации. Механические свойства сплавов в этом случае ухудшаются.

Фосфор, мышьяк, углерод, кремний, бор образуют с Fe разнообразные по составу: *фосфиды, арсиды, карбиды, силициды, бориды*.

Железо в ряду напряжений металлов стоит до водорода, поэтому относительно легко растворяется в разбавленных кислотах–неокислителях с выделением водорода, образуя соединения Fe (II):

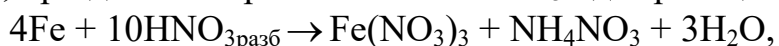


В концентрированных холодных H_2SO_4 и HNO_3 железо пассивирует, образуя защитную пленку на своей поверхности, поэтому концентрированную серную кислоту (с концентрацией >50 %) перевозят и хранят в стальных цистернах. Железо также не реагирует ни с растворами, ни с расплавами щелочей. Концентрированная H_2SO_4 , окисляет железо до +3:

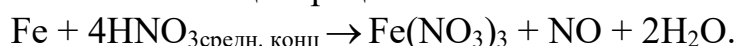


Взаимодействие с концентрированной азотной кислотой зависит от ее концентрации. Продуктами восстановления кислоты могут быть NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2 .

Так, при действии разбавленной HNO_3 идет реакция:

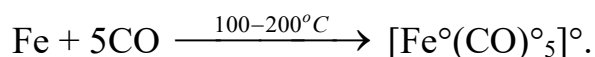


при повышении концентрации:



7.11.3. Соединения железа со степенью окисления «0»

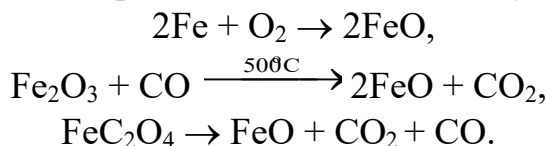
Степень окисления «0» железо проявляет в карбонилах, их многочисленных производных и др.:



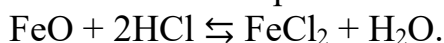
Карбонилы имеют молекулярную кристаллическую решетку и, следовательно, плохо растворяются в воде и других полярных растворителях. Карбонилы высокореакционны и ядовиты. Карбонилы диамагнитны. Легко разлагаются при нагревании на свободный металл и CO. Данной реакцией производят химическую очистку металлов.

7.11.4. Соединения железа (II)

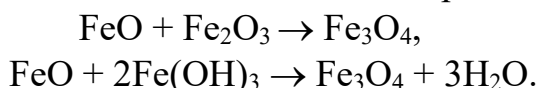
Оксид железа (II) FeO образуется при взаимодействии простых веществ при нагревании или разложением соответствующего гидроксида или некоторых солей:



FeO не растворяется в воде и проявляет преимущественно основные свойства, легко растворяясь в кислотах с образованием солей железа (II):



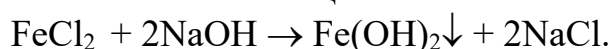
Основные свойства FeO можно доказать протеканием следующих реакций:



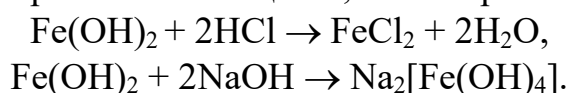
Fe₃O₄ правильнее рассматривать как соль метажелезистой кислоты Fe(FeO₂)₂, т. е. метаферрит железа (II).

Оксид железа (II) при нагревании легко восстанавливается до свободного металла водородом, углем, алюминием, проявляя при этом окислительные свойства. В то же время при взаимодействии с водой FeO ведет себя, как восстановитель: $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$.

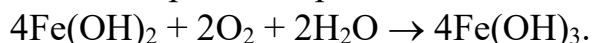
Гидроксид железа (II) Fe(OH)₂ образуется при действии щелочей на растворы солей Fe (II) без доступа воздуха и представляет собой хлопьевидный осадок желтовато-белого цвета:



Fe(OH)₂, являясь основанием средней силы и средней растворимости (P_р = 10⁻¹⁴), растворяется не только в кислотах, но и в растворах солей аммония. Кроме того, при нагревании этот гидроксид растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов серо-зеленого цвета, т.е. проявляет амфотерные свойства:

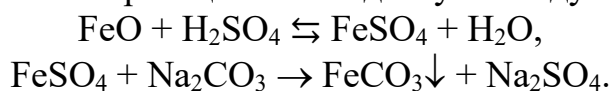


Гидроксид железа (II) проявляет восстановительные свойства. На воздухе Fe(OH)₂ окисляется до красно-коричневого осадка Fe(OH)₃:

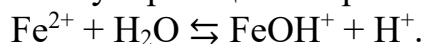


В степени окисления +2 железо образует соли почти со всеми анионами, которые при выпаривании из растворов образуются в виде кристаллогидратов. Все галогениды Fe (II) являются типичными солями с высокими температурами кипения и плавления.

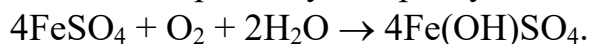
Особенностью солей железа (II), содержащих анионы кислородсодержащих кислот, является их неустойчивость в нейтральной и, особенно, в кислой среде, где они окисляются кислородом воздуха. Их можно получать обменными реакциями без доступа воздуха:



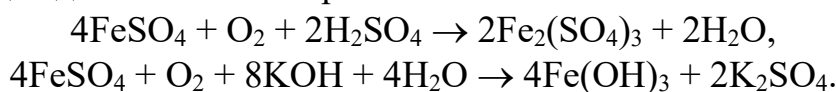
Растворимые соли железа (II) в водном растворе гидролизуются по катиону, что обуславливает кислую реакцию их растворов:



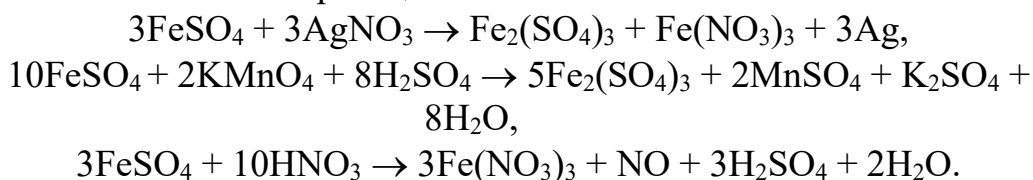
В лабораторной практике чаще всего используется сульфат железа (II), растворы которого готовят непосредственно перед работой. FeSO_4 – безводная соль, кристаллический гигроскопичный порошок белого цвета. Ее кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос имеет бледно–зеленый цвет. При хранении на воздухе Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , вследствие чего кристаллы приобретают желто–коричневую окраску основной соли:



Окисление сульфата железа (II) происходит в кислой, нейтральной и щелочной средах достаточно быстро:



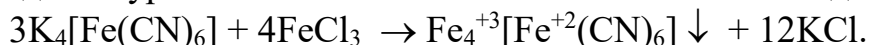
Водный раствор сульфата железа (II) в кислой среде служит хорошим восстановителем во многих реакциях:



Наиболее прочными комплексами Fe^{2+} являются цианидные. В лабораториях наиболее часто используется гексацианоферрат (II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, *желтая кровавая соль*, которая является качественным реактивом на катионы Fe^{3+} . При их совместном присутствии в растворе образуется осадок синего цвета – «берлинская лазурь»:



или иногда это уравнение записывают в несколько ином виде:

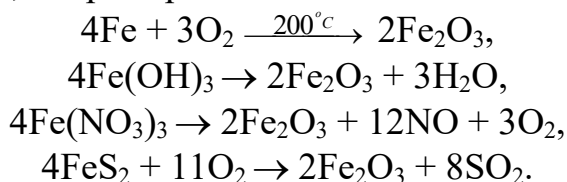


Гексацианоферраты (II) щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде и хорошо окисляются в кислой среде.

7.11.5. Соединения железа (III)

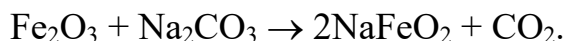
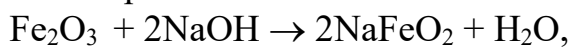
Степень окисления +3 является весьма характерной для железа.

Оксид железа (III) Fe_2O_3 – наиболее устойчивое природное соединение железа; встречается в виде минерала – красного железняка. Известны три модификации оксида: α –, β –, γ – Fe_2O_3 , которые образуются при разных условиях и обладают различными свойствами. Можно получать различными реакциями, например:

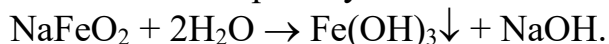


α - Fe_2O_3 – красно–бурый кристаллический порошок, обладающий основными свойствами со слабыми признаками амфотерности.

Соответствующая оксиду железа (III) **железистая кислота** HFeO_2 неизвестна, а ее соли – **ферриты** могут быть получены сплавлением со щелочами или карбонатом натрия:



В воде ферриты полностью гидролизуются:

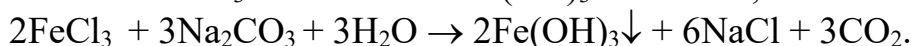
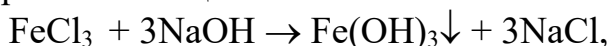


Восстановление оксида железа (III) до металла происходит различными путями в зависимости от температуры.

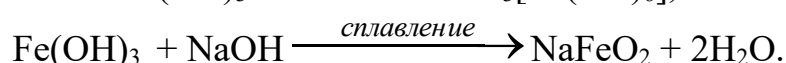
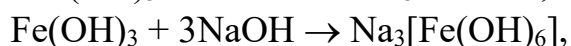
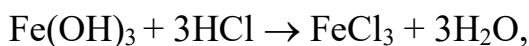
При температуре ниже 572°C : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.

При температуре выше 572°C : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ обладает более слабыми основными свойствами; имеет характерную красно–коричневую окраску и образуется при обработке растворов солей железа (III) щелочами или карбонатами щелочных металлов:

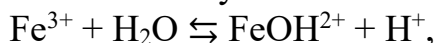


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ трудно растворим в воде ($\text{PP} = 10^{-36}$), является слабым амфотерным гидроксидом, поскольку растворяется в кислотах и в концентрированных растворах щелочей при длительном кипячении с образованием гидрокомплексов, а при сплавлении с твердыми щелочами образует ферриты – соли железистой кислоты:



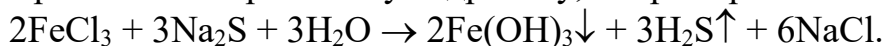
Известны все **галогениды железа (III)**, кроме йодида. Поскольку катион Fe^{3+} проявляет окислительные свойства, а анион I^- является неплохим восстановителем, то одновременное их присутствие в соединении является невозможным. Наиболее важным является FeCl_3 , который получают непосредственным взаимодействием хлора и железа. FeF_3 имеет зеленую окраску, а хлорид и бромид – темно–красную. С уменьшением ионной составляющей связи в ряду $\text{FeF}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{FeI}_3$ уменьшается температура плавления солей.

Соли железа (III), как соли, образованные катионом слабого основания гидролизуются по катиону:



что обуславливает кислую реакцию среды раствора. Однако гидролиз солей Fe^{3+} проявляется в большей степени, чем солей Fe^{2+} , поэтому pH растворов солей железа (III) имеет меньшие значения, чем аналогичных растворов солей железа (II).

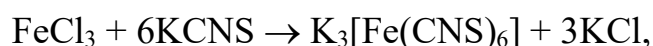
Сульфиды железа (III) при осаждении из водного раствора не образуются, поскольку, с одной стороны, Fe^{3+} является окислителем, а с другой – подвергаются необратимому гидролизу, например:



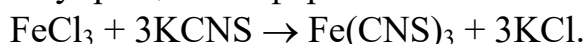
При действии сероводородной воды на раствор соли железа (III) идет окислительно–восстановительная реакция с образованием свободной серы:



Качественной реакцией на катион Fe^{3+} , кроме реакции с желтой кровяной солью, является взаимодействие с роданидом калия KCNS , при этом образуется ярко окрашенное кроваво–красное соединение роданид железа:



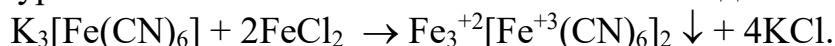
что иногда записывают в упрощенной форме:



Соли железа (III) являются хорошими комплексообразователями. В лабораторной практике наибольший интерес представляет цианидный комплекс гексацианоферрат (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *красная кровяная соль*, который используют как реактив для качественного определения катионов Fe^{2+} в растворе. При их совместном присутствии образуется осадок синего цвета – «**турнбуллева синь**»:



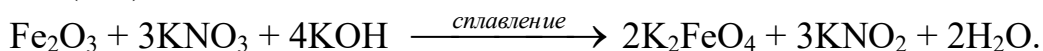
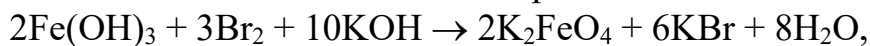
или иногда это уравнение записывают в несколько ином виде:



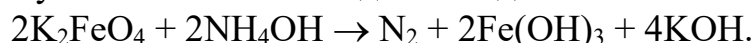
Как показали рентгенографические исследования, «берлинская лазурь» и «турнбуллева синь» имеют один и тот же состав $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Различия связаны лишь с положением катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые могут меняться местами во внутренней и внешней сферах.

7.11.6. Соединения железа в высших степенях окисления

Кроме степеней окисления +2 и +3, железо характеризуется и степенью окисления +6. Такую степень окисления оно проявляет в некоторых ферратах, которые образуются при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3 сильными окислителями в щелочной среде:



Ферраты – соли **железной кислоты**, H_2FeO_4 , которая в свободном состоянии не получена, – сильные окислители (сильнее, чем KMnO_4). Например, они могут окислять аммиак до свободного азота:



В кислой среде ферраты разлагаются, окисляя воду:



7.12. Лабораторные работы

Опыт 1.

В три пробирки внести железные опилки или стружку и добавить разбавленные растворы: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной кислоты, пробирки слегка подогреть на спиртовке. Что наблюдается? Отметить окраску образующихся в ходе реакции растворов. Обосновать наблюдения.

Опыт 2. (В вытяжном шкафу)

К железу в пробирке прилить концентрированную азотную кислоту. Сначала наблюдать за реакцией при обычной температуре, а затем нагреть.

Опыт 3.

Два железных стержня зачистить наждачной бумагой. Конец одного погрузить (под тягой) в концентрированную азотную кислоту и выдержать там ~1 мин. После этого вынуть его из кислоты и промыть водой. Оба стержня погрузить в раствор сульфата меди (II) и отметить эффективность реакции образования меди на поверхности железа. Обосновать наблюдение.

Опыт 4. (Демонстрационный опыт).

Взять три пластинки – одну из оцинкованного железа, другую из луженого и третью из простого железа – на каждой из них напильником провести черту таким образом, чтобы снять защитный слой цинка и олова с железа. Смочить пластинки 10%-м раствором поваренной соли и оставить на воздухе до следующего занятия. Сравнить и обосновать различную эффективность коррозии трех пластинок.

Опыт 5.

Гидроксид железа (II). В пробирку насыпать несколько кристалликов сульфата железа (II), добавить воды и получить раствор FeSO_4 . Затем добавить к нему избыток раствора щелочи. Отметить цвет первоначально образующихся осадков и его изменение во времени. Обосновать наблюдения.

Опыт 6.

Соли Fe (II). Приготовить раствор FeSO_4 , как в опыте 5.

Разлить по ~1 мл раствора в пять пробирок и добавить следующие растворы: 1) сероводородную воду; 2) бромную воду; 3) дихромат калия; 4) перманганат калия; 5) в этой пробирке, с помощью универсальной индикаторной бумаги определить реакцию среды. Что наблюдается?

Опыт 7.

Гидроксид Fe (III). К раствору хлорида железа (III) добавить разбавленный раствор щелочи и наблюдать образование осадка. Осадок разделить на две части. К первой добавить избыток щелочи, ко второй – соляной кислоты. Обосновать наблюдения.

Опыт 8.

Качественные реакции на ионы Fe (III) и Fe (II). В три пробирки налить по 1-2 мл раствора FeCl₃, добавить равный объем растворов: 1) роданида калия; 2) гексацианоферрата (II) калия [K₄Fe(CN)₆]; 3) гексацианоферрата (III) калия [K₃Fe(CN)₆]. Отметить цвет образующихся растворов.

Повторить опыт, заменив раствор FeCl₃ на свежеприготовленный раствор FeSO₄ (как в опыте 5).

Различаются ли продукты взаимодействия ионов Fe³⁺ с гексацианоферратом (II) калия и ионов Fe²⁺ с гексацианоферратом (III) калия?

7.13. Контрольные вопросы

1. Насколько распространены элементы подгруппы меди в природе? Назовите наиболее типичные медные руды, опишите методы переработки сернистых руд и рафинирования меди. Как перерабатывают в промышленности природные соединения серебра? Каковы принципы металлургии золота?
2. Объясните с точки зрения метода валентных связей образование ионов [Cu(NH₃)₂]⁺ и [Cu(NH₃)₄]²⁺. Укажите: а) тип гибридизации валентных орбиталей Cu (I) и Cu (II); б) пространственную конфигурацию; в) магнитные свойства. Почему комплексы меди (I), в отличие от меди (II), не окрашены?
3. В чем сходство и различие подгруппы цинка и щелочноземельных металлов? К каким элементам – переходным или непереходным – относят цинк, кадмий, ртуть? Назовите основные сходные черты этих металлов с переходными и непереходными элементами.
4. Как и почему изменяются термическая устойчивость и кислотно–основные свойства гидроксидов в ряду Zn(OH)₂ – Hg(OH)₂?
5. Что такое амальгамы, как их можно получить? В чем заключается химическая причина того факта, что амальгамы щелочных и щелочноземельных металлов спокойно без взрыва контактируют с водой. Что наблюдается при этом?
6. Как следует собирать разлитую в помещении ртуть и обезвреживать ее следы? Какие химические реакции используются для удаления разлитой ртути? Какова роль хлорида железа (III) в удалении следов металлической ртути?
7. Укажите возможно большее число используемых в лаборатории реактивов, с помощью которых цинк, кадмий, ртуть можно растворить. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
8. Определите, к каким соединениям цинка, кадмия и ртути относятся следующие тривиальные и минералогические названия: сулема, киноварь, каломель, цинковые белила, цинковый купорос, госларит,

- кадмиевые шениты, гремучая ртуть. Напишите их химические формулы.
- Какова конфигурация валентных электронов в атомах титана, циркония и гафния в основном состоянии? Какие степени окисления имеют титан, цирконий и гафний в наиболее устойчивых своих соединениях?
 - В виде каких соединений встречается в природе титан? Как его получают в чистом виде? Где используют? Чем, помимо высокой термодинамической стабильности соединений циркония и гафния, обусловлены трудности получения этих металлов в чистом состоянии?
 - Сравните основные свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами: а) р-элементов V группы; б) элементов подгруппы титана; в) элементов подгруппы хрома.
 - Можно ли говорить о сходстве d-элементов разных групп Периодической системы? Приведите обоснование и доказательства.
 - Как изменяются кислотно-основные свойства соединений ванадия при повышении его степени окисления от +2 до +5? Приведите примеры соединений с различной основной и кислотной функцией.
 - Чем обусловлена высокая химическая стойкость Nb и Ta? В каких отраслях промышленности и техники находят применение металлы V B группы?
 - Составьте электронные конфигурации атомов хрома, молибдена, вольфрама. Объясните их отличие от атомных конфигураций соответствующих конфигураций элементов VI A группы. Предложите объяснение, почему число электронов на валентном $(n-1)d$ – подуровне различно для атомов Cr, Mo и W.
 - Как изменяются устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в рядах оксидов и гидроксидов хрома: $CrO - Cr_2O_3 - CrO_3$; $Cr(OH)_2 - Cr(OH)_3 - H_2CrO_4$? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
 - Можно ли считать солями галогениды WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , если для них характерны летучесть, низкие температуры плавления и кипения, растворимость в органических соединениях, легкая гидролизуемость? Привести примеры солей хрома (II). Как получить эти соединения? Каковы общие условия их хранения?
 - Каково электронное строение атомов марганца, технеция, рения? Какие валентности и степени окисления они проявляют? Как изменяется устойчивость высшего валентного состояния атомов по группе?
 - Объясните характер изменения температуры плавления, теплот плавления и возгонки металлов в ряду Mn – Tc – Re? Как изменяется химическая активность в ряду Mn – Tc – Re? С какими веществами взаимодействует марганец при комнатной температуре? Как объяснить, что соединения технеция и рения проявляют больше сходства, чем соединения марганца и технеция? В чем проявляются эти сходства?

20. Каковы принципы получения оксидов марганца (II, III, IV, VII)? Какова устойчивость, кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства? Как ведут себя эти оксиды по отношению к воде, кислотам, щелочам? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
21. Каковы принципы получения гидроксидов марганца (II, III, IV, V)? Растворимость, устойчивость, кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
22. На основе метода валентных связей опишите строение комплексного иона, определите тип гибридизации и пространственное строение, а также предскажите магнитные свойства иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (CN^- – лиганд сильного поля). Дайте название комплексного иона и запишите выражение константы нестойкости.
23. Как изменяются сила, окислительная способность, термическая устойчивость кислот в ряду $\text{HMnO}_4 - \text{HTcO}_4 - \text{HReO}_4$? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
24. Объясните строение молекул карбониллов $\text{Э}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{Э}=\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$). Какие орбитали атомов ответственны за образование химических связей в молекуле карбонила, степень окисления элемента в соединениях? Как получают карбонилы, где используются?
25. Опишите положение железа, кобальта и никеля в Периодической системе. Укажите проявляемые валентности. Как изменяются радиусы атомов и потенциалы ионизации в ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$? В каком виде железо, кобальт и никель встречаются в природе? Опишите их промышленные способы получения.
26. Опишите кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля.
27. Опишите роль железа в биологических процессах.
28. Почему ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ парамагнитен, а ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ диамагнитен? Опишите строение комплекса на основе метода валентных связей. Запишите выражение для константы нестойкости.
29. На основе метода валентных связей опишите строение и тип гибридизации следующих частиц: а) диамагнитный комплекс пентакарбонилжелезо (0); б) диамагнитный комплекс тетракарбонилникель (0). Запишите выражение для константы нестойкости.
30. Опишите электронное строение атомов элементов группы платиновых металлов. Укажите закономерности изменения устойчивости основных степеней окисления в соединениях платиновых металлов? Каковы физические свойства платиновых металлов? Как изменяется температура плавления в рядах $\text{Ru} - \text{Pd}$ и $\text{Os} - \text{Pt}$? Почему активность металлов резко уменьшается при переходе от элементов триады железа к элементам платиновой группы?

Список терминов

Алюмосиликаты – группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий. Примеры комплексных анионов: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. В качестве катионов выступают Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , а иногда Ba^{2+} и Li^+ .

Природные алюмосиликаты являются наиболее распространёнными минералами (до 50 % массы земной коры). К ним относятся полевые шпаты, глинистые минералы и слюды. Синтетические алюмосиликаты получают гидротермальным синтезом при нагреве оксидов кремния SiO_2 и алюминия Al_2O_3 с оксидами металлов.

Амальгама – сплав металла, в том числе и драгоценного, с ртутью. Представляет собой в зависимости от соотношения компонентов и температуры плавления гомогенную или гетерогенную систему. Гомогенная система может быть в виде твёрдого интерметаллида, жидкого или твёрдого раствора. Железо и платина в ртути не растворяются.

Ассоциация – объединение простых молекул или ионов в более сложные, не вызывающее изменения химической природы вещества. Различают *ассоциацию ионов* и *ассоциацию молекул*. Образование ионных ассоциатов основано на проявлении электростатических сил. Простейшие ионные ассоциаты состоят из двух или трех ионов и представляют собой нейтральные или заряженные частицы:

Ассоциация молекул обуславливается действием межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса) и водородной связи. Примером ассоциации молекул является вода: $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots = (\text{H}_2\text{O})_x$. Ассоциация влияет на агрегатное состояние веществ, свойства растворов, играет важную роль в процессах образования комплексных соединений.

Возгонка (сублимация) – переход вещества из твёрдого состояния сразу в газообразное, минуя жидкое. Поскольку при возгонке изменяется удельный объём вещества и поглощается энергия (*теплота сублимации*), возгонка является фазовым переходом первого рода. Возгонка характерна, например, для элементарного йода, который при нормальных условиях не имеет жидкой фазы. Чёрные с голубым отливом кристаллы сразу превращаются (сублимируются) в газообразный молекулярный I_2 (медицинский «йод» представляет собой спиртовой раствор).

Обратным процессом является *десублимация*. Примером десублимации являются такие атмосферные явления, как появление инея на поверхности земли и изморози на ветвях деревьев и проводах.

Вторичная периодичность – немонотонное изменение свойств элементов в группах (особенно для элементов IIIA–VIIA групп). Так, германий по своим свойствам больше похож на углерод, чем на кремний. Известно,

например, что силан (SiH_4) реагирует с гидроксид-ионами в водном растворе с выделением водорода, а метан (CH_4) и герман (GeH_4) не взаимодействуют даже с избытком OH^- групп.

Подобные аномалии в химическом поведении элементов наблюдаются и в других группах. Так, например, для элементов четвертого периода, находящихся в VA-VIIA группах (As, Se, Br), характерна малая устойчивость соединений в высшей степени окисления. В то же время для фосфора и сурьмы известны пентафториды, пентахлориды и пентаиодиды. В случае мышьяка до сих пор получен только пентафторид. Гексафторид селена менее устойчив, чем соответствующие фториды серы и теллура. В группе галогенов хлор (VII) и йод (VII) образуют устойчивые кислородсодержащие анионы, тогда как пербромат-ион, синтезированный лишь в 1968 г., является очень сильным окислителем.

Галогенангидриды – производные кислот, в молекулах которых OH^- группы замещены на атомы галогена. Примеры – хлористый сульфурил SO_2Cl_2 (галогенангидрид серной кислоты), ацетилхлорид CH_3COCl (галогенангидрид уксусной кислоты).

Гидриды – соединения водорода с металлами и неметаллами, имеющими меньшую электроотрицательность, чем водород. Различают *простые* (бинарные) гидриды, *комплексные* (например, алюмогидриды и борогидриды металлов) и *гидриды интерметаллических соединений*.

В зависимости от характера связи водорода различают три типа гидридов: *ионные* гидриды (солеобразные гидриды), *металлические* гидриды, *ковалентные* гидриды. К ионным гидридам относятся соединения водорода с щелочными и щелочноземельными металлами. Ионные гидриды – это вещества белого цвета, устойчивые при н. у., но разлагающиеся при нагревании на металл и водород без плавления, за исключением LiH , который плавится без разложения и при дальнейшем нагревании разлагается.

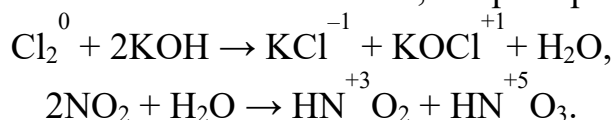
Металлические гидриды – это соединения переходных металлов. В большинстве случаев они являются бертоллидами, то есть веществами переменного состава, обладающими дефектами кристаллической решетки. По сути, являются твердым раствором водорода в металле. К *ковалентным* гидридам относятся гидриды, образованные неметаллами, в пример можно привести CH_4 и SiH_4 .

Глинозем – белый кристаллический порошок, состоящий (до 98 %) α - и γ -модификаций Al_2O_3 и являющийся исходным сырьем для получения металлического алюминия, специальных видов керамики, белого электрокорунда, огнеупоров, электроизоляционных изделий и катализаторов при производстве каучука.

По своим физическим свойствам технический глинозем обычно разделяют на 3 группы: *мучнистый*, *песчаный* и *промежуточный (недообожженный)*.

Декантация (декантíрование) – в химической лабораторной практике и химической технологии – это процесс механического отделения твёрдой фазы дисперсной системы (суспензии) от жидкой путём сливания раствора с осадка.

Диспропорционирование (в неорганической химии) – реакция самоокисления – самовосстановления, в которой из вещества, содержащего элемент в данной степени окисления, образуются два других вещества, причем в одном из них этот элемент находится в более высокой степени окисления, а в другой – в более низкой степени, например:



Диффузная валентная атомная орбиталь – более рыхлая, менее плотная. Под словом "орбиталь" в данном случае понимают «электронное облако». Если рассматривать два одноэлектронных облака, второе из которых имеет размер в 10 раз больше, чем первое, то можно сделать вывод, что электронная плотность второго облака в 10 раз меньше. Электрон в этом случае "размазан" по большей области пространства, а электронное облако более диффузное, чем первое.

Жесткость воды – это совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (так называемых «солей жёсткости»). Численно, жёсткость воды можно выразить концентрацией катионов кальция и магния в моль/м³ (В системе СИ). Однако, на практике для измерения жёсткости часто используются устаревшие единицы измерения: мг-экв/л или градусы жёсткости.

Вода с большим содержанием солей называется *жёсткой*, с малым содержанием – *мягкой*. Термин «*жёсткая*» по отношению к воде исторически сложился из-за свойств тканей после их стирки с использованием мыла на основе жирных кислот – ткань, постиранная в жёсткой воде, более жёсткая на ощупь. Различают *временную (карбонатную) жёсткость*, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и *постоянную (некарбонатную) жёсткость*, вызванную присутствием других солей, не выделяющихся при кипячении воды: в основном, *сульфатов и хлоридов* кальция и магния (CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2).

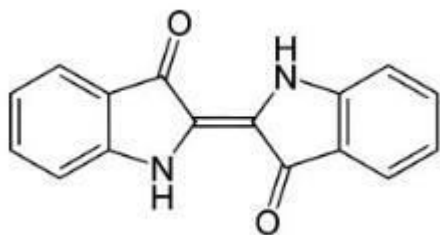
Изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса, энергия Гиббса, потенциал Гиббса, термодинамический потенциал – это синонимы) – математическая величина, равная изменению внутренней энергии системы в ходе химической реакции, показывающая, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в результате этих превращений в за-

данных условиях. Она позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях:

$$G = U + PV - TS.$$

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: *энтальпийным*, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и *энтропийным* (ΔS), обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой *изобарно-изотермическим потенциалом*, или *свободной энергией Гиббса* (ΔG , кДж)

Индиго (исп. *indigo*) – кристаллы фиолетового цвета, малорастворимы в большинстве органических растворителей (слабо растворимы в нитробензоле и хлороформе).



Используются как кубовые красители. Индиго является крупнотоннажным (потребляемым в больших количествах) продуктом, большая часть которого идёт на окраску волокон при производстве джинсовой ткани.

Интерметаллид (интерметаллическое соединение) – химическое соединение двух или более металлов. Интерметаллиды, как и другие химические соединения, имеют фиксированное соотношение между компонентами. Для интерметаллидов характерна преимущественно металлическая связь между атомами в решётке, однако существуют интерметаллиды с ионным и ковалентным типами химической связи, а также промежуточные случаи (ионно-металлическая и ковалентно-металлическая связь). Интерметаллиды обладают, как правило, высокой твёрдостью и высокой химической стойкостью. Очень часто интерметаллиды имеют более высокую температуру плавления, чем исходные металлы.

Иониты – твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего их раствора. Обычно это синтетические органические смолы, имеющие кислотные или щелочные группы. Иониты разделяются на *катиониты*, поглощающие катионы, *аниониты*, поглощающие анионы и *амфотерные* иониты, обладающие обоими этими свойствами. Иониты широко применяются для опреснения соленой воды, а в аналитической химии – для разделения веществ методом хроматографии. В зависимости от природы матрицы различают неорганические и органические иониты.

Карборунд (карбид кремния) – бинарное неорганическое соединение кремния с углеродом. Химическая формула SiC. Из-за редкости нахождения в природе в виде минерала *муассанита* карборунд, как правило, имеет искусственное происхождение.

Известно примерно 250 кристаллических форм карбида кремния. Энергия ковалентной связи между атомами кремния и углерода в кристаллах SiC почти в три раза превышает энергию связи между атомами в кристаллах кремния. Благодаря сильным химическим связям карбид кремния выделяется среди других материалов высокой химической и радиационной стойкостью, температурной стабильностью физических свойств, большой механической прочностью и высокой твердостью.

Карботермия – металлургические процессы, основанные на восстановлении металлов из их соединений углеродом и углеродсодержащими материалами при повышенных температурах. Наиболее распространенный углеродсодержащий материал – металлургический кокс. Различают прямое восстановление (твердым углеродом) и косвенное (монооксидом углерода). Карботермия лежит в основе металлургии железа. В цветной металлургии с помощью карботермии получают некоторые металлы: Mg, Pb, Sn, а также значительную часть Zn.

Кислота Льюиса – любое химическое соединение – молекула либо ион, являющееся акцептором электронной пары, и, таким образом, способное принять пару электронов соединения-донора (основания Льюиса) на незаполненную орбиталь с образованием соединения-аддукта.

В рамках электронной теории химических соединений Льюиса химическая связь образуется обобществлённой электронной парой, достраивающей электронные оболочки атомов, образующих связь, до завершённой электронной конфигурации инертного газа (правило октетов).

В качестве кислот Льюиса могут выступать как нейтральные молекулы, так и катионы: так, катионы водорода выступают в роли кислоты Льюиса при взаимодействии с водой либо аммиаком, с образованием ионов гидроксония либо аммония.

Координационное число (КЧ – в химии) – число связей, образуемых центральным атомом с лигандами. Для комплексных соединений с монодентантными лигандами КЧ равно числу лигандов, а в случае полидентантных лигандов – числу таких лигандов, умноженному на дентатность.

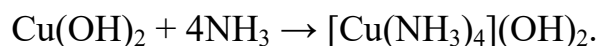
Криолит – редкий минерал из класса природных фторидов, гексафтороалюминат натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Криолит используется в процессе электролитического получения алюминия, в производстве плавиковой кислоты, стекла и эмалей. Поскольку минерал редкий, то большую часть криолита, используемого в промышленности, получают синтетически. Криолит искусственно получается из флюоритового сырья путём взаимодействия фторида алюминия с фторидом натрия, а также действием плавиковой кислоты на гидроксид алюминия в присутствии соды.

Легирование (нем. *legieren* «сплавлять» от лат. *ligare* «связывать») – добавление в состав материалов примесей (**легирующие добавки**) для изменения (улучшения) физических и/или химических свойств (механических свойств, коррозионной стойкости, электромагнитных характеристик и

др.) основного материала. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур. В разных отраслях применяются разные технологии легирования.

Магнийтермия – один из видов металлотермии. Метод восстановления чистых металлов из оксидов и хлоридов путём реакции с магнием при высокой температуре.

Медно–аммиачный раствор (реактив Швейцера) – водный раствор гидроксида тетраамминмеди (II), назван в честь Эдуарда Швейцера, обнаружившего способность этого реактива растворять целлюлозу. Реактив Швейцера получают растворением свежесожденного гидроксида меди (II) в 25%-м водном растворе аммиака. При этом образуется темно-синий раствор аммиачного комплекса меди (II):



Межгалогидные (межгалогенные) соединения – соединения галогенов друг с другом. Известные соединения можно разделить на следующие группы: фториды (ClF , ClF_3 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF , IF_5 и IF_7), хлориды (BrCl , ICl и ICl_3) и бромиды (IBr). В состав молекул межгалогидных соединений обычно входит не более двух различных элементов. Как правило, галогены могут образовать межгалогидные соединения с тем большим числом атомов в молекуле, чем дальше они отстоят друг от друга в Периодической системе Менделеева. Все межгалогидные соединения можно синтезировать взаимодействием простых веществ. При обычных условиях ClF , ClF_3 и IF_3 находятся в газообразном состоянии, ICl , ICl_3 , IBr и BrClF_6 – в твёрдом, остальные – в жидком.

Надпероксиды (надперекиси, гипероксиды, супероксиды) – неорганические соединения, содержащие анион O^{2-} . Кислородные соединения, содержащие атомы кислорода в степени окисления $-1/2$, известны для щелочных, щёлочноземельных металлов, солей тетраалкиламмония и некоторых комплексов. Надпероксиды используют для регенерации выдыхаемой газовой смеси, в частности в изолирующих противогазах.

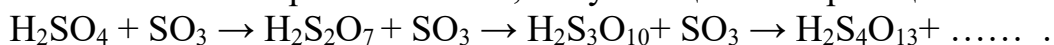
Нихром – общее название группы сплавов, состоящих, в зависимости от марки сплава, из 55-78 % никеля, 15-23 % хрома, с добавками марганца, кремния, железа, алюминия.

Нихром обладает высокой жаростойкостью в окислительной атмосфере (до 1250 °C), высоким удельным электрическим сопротивлением (1,05 – 1,4 Ом·мм²/м), имеет минимальный температурный коэффициент электрического сопротивления, повышенную жаропрочность, пластичность, хорошо держит форму.

Нихром широко используется для изготовления нагревательных элементов в высокотемпературных электропечах, печах обжига и сушки,

различных электрических аппаратах теплового действия, в деталях, работающих при высокой температуре и др.

Олеум – раствор серного ангидрида SO_3 в 100%-й серной кислоте H_2SO_4 . Олеум представляет собой вязкую маслянистую бесцветную жидкость или легкоплавкие кристаллы, которые, однако, могут приобретать самые различные оттенки вследствие наличия примесей. На воздухе «дымит», реагирует с водой с выделением огромного количества тепла. Концентрация серного ангидрида может варьировать в очень широких пределах: от единиц до десятков процентов. Олеум обладает ещё большим водоотнимающим и окислительным действием, чем концентрированная серная кислота. Олеум содержит также полисерные кислоты, получающиеся по реакциям:



Оксокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают оксид-ионы: $\text{Na}_2[\text{ZnO}_2]$, $\text{Na}_2[\text{WO}_4]$, $\text{KVi}[\text{MoO}_4]_2$ и др.

Пероксокислоты (надкислоты) – неорганические или органические кислоты, в которых одна или несколько гидроксидных групп замещены на остаток пероксида водорода – $\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Обычно, пероксокислоты образованы элементами подгруппы углерода, подгруппы азота или халькогенами. Получаются они электролизом соответствующих кислот, реакцией между пероксидом водорода и ангидридами, либо галогенангидридами соответствующих кислот. Пероксокислоты в водном растворе нестабильны (разлагаются с выделением соответствующей кислоты и кислорода).

Персульфиды – наиболее распространенные *полисульфиды* с двумя атомами серы (дисульфиды). Их можно рассматривать как аналоги соответствующих пероксидов (Na_2S_2).

Пирит (буквально – камень, высекающий огонь), **серный колчедан**, **железный колчедан** – минерал, дисульфид железа химического состава FeS_2 (46,6 % Fe, 53,4 % S). Нередки примеси Co, Ni, As, Cu, Au, Se и др. Один из самых распространённых в земной коре сульфидов.

Пирит является сырьём для получения серной кислоты, серы и железного купороса, но в последнее время редко используется для этих целей.

На данный момент пирит всё чаще применяется в качестве корректирующей добавки при производстве цементов. В огромных объёмах он извлекается при разработке гидротермальных месторождений меди, свинца, цинка, олова и других цветных металлов. Тем не менее, переработка пирита в полезные компоненты обычно оказывается экономически невыгодной, и его отправляют в отвалы.

Полисульфиды – многосернистые соединения общей формулы Me_2S_n , например, полисульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$. В структуре этих соединений имеются (димерные/полимерные) цепи атомов $-\text{S}-\text{S}_{(n)}-\text{S}-$. Обычно в молекулах полисульфидов число атомов серы изменяется от 2 до 8, известно лишь одно соединение с $n = 9$, это $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$. Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства.

Поляризуемость – физическое свойство веществ приобретать электрический или магнитный дипольный момент (поляризацию) во внешнем электромагнитном поле.

Растворитель – жидкое, твёрдое или газообразное вещество, способное растворять другие твёрдые, жидкие или газообразные вещества. Обычно растворитель и растворяемое вещество одинаковы по своей химической природе. Существует правило: «подобное растворяется в подобном», т. е. полярный растворитель способен растворить только полярное вещество, а неполярный растворитель – неполярное (например: полярный спирт растворяется в воде, а неполярные углеводороды – в CCl_4).

Растворители можно классифицировать как: *органический* или *неорганический*; *жидкий* или *твёрдый*; *апротонный* (ни акцептор, ни донор протонов, т. е. не обладающий ни кислотными, ни основными свойствами), *амфипротный* (акцептор и донор протонов, обладающий и основными, и кислотными свойствами), *протогенный* (обладающий преимущественно кислотными свойствами) и *протофильный* (обладающий преимущественно основными свойствами).

Очень часто, особенно в органической химии, пользуются понятием «**полярности**» растворителя. Полярность часто оценивают при помощи *диэлектрической проницаемости* растворителя, по его *дипольному моменту* или *поляризуемости*.

Сульфаны (полисероводороды) – соединения серы и водорода с общей формулой H_2S_n с n от 2 до 23. Сульфаны представляют собой тяжёлые маслянистые жидкости, обладающие резким неприятным запахом. Низшие сульфаны и их соли имеют жёлтую окраску, а с увеличением значения n окраска сульфанов и их солей меняется на красную для (S_9^{2+}). Наиболее устойчив дисульфан (персульфид водорода) H_2S_2 . Сульфаны в любом соотношении смешиваются с бензолом, диэтиловым эфиром, сероуглеродом, хлороформом. Сульфаны являются токсичными веществами.

Твёрдость – свойство материала сопротивляться внедрению в его поверхность более твёрдого тела (индентора). Единицы измерения – килограмм-сила на квадратный миллиметр ($\text{кгс}/\text{мм}^2$) Может обозначаться буквами HB (HBW), HRB, HRC, HV, HA, HD, HS, HOO и т.д.

Температура кипения. Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, а следовательно, и определенное давление пара, называемое **давлением насыщенного пара**. Величина этого давления зависит от природы жидкости и от температуры. С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул в жидкости, все большее их количество способно перейти в газовую фазу, и, следовательно, давление пара над жидкостью возрастает. Температуру, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, называют температурой кипения.

Температура плавления и кристаллизации – температура, при которой твёрдое кристаллическое тело совершает переход в жидкое состояние и наоборот. При температуре плавления вещество может находиться как в жидком, так и в твёрдом состоянии. При подведении дополнительного тепла вещество перейдёт в жидкое состояние, а температура не будет изменяться, пока всё вещество в рассматриваемой системе не расплавится. Температуру, при которой давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами - одинаково, называют **температурой кипения**.

Теория (метод) молекулярных орбиталей (ММО). Предполагается, что все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. Состояние электрона в атоме описывается одноэлектронной волновой функцией (ψ), характеризующейся уравнением Шрёдингера. Волновая функция ψ , определяется четырьмя квантовыми числами и имеет конкретный математический вид.

Каждая молекулярная орбиталь, так же, как и атомная, характеризуется своим набором квантовых чисел, отражающих свойства электронов в данном энергетическом состоянии. В отличие от одноцентровых орбиталей атомов, орбитали молекул - многоцентровые, т. е. молекулы имеют общие орбитали для двух или более атомных ядер. Каждая молекулярная орбиталь обладает определённой энергией, приближённо характеризующейся соответствующим потенциалом ионизации. ММО даёт представление о распределении электронной плотности в молекулах и объясняет возможность существования молекул и ионов, а также некоторые их особенности и свойства (например, парамагнитные или диамагнитные свойства).

Титриметрический анализ (титрование) – метод количественного анализа, который часто используется в аналитической химии, основанный на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом. Конечную точку титрования определяют индикаторами или физико-химическими методами (по электропроводности, светопропусканию, потенциалу индикаторного электрода и т. д.). По количеству пошедшего на титрование рабочего раствора рассчитывают результаты анализа.

Фенолфталеин – вещество представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, но хорошо – в спирте и диэтиловом эфире. Трифенилметановый краситель, кислотно-основный индикатор, изменяющий окраску от бесцветной (при $\text{pH} < 8,2$) до красно-фиолетовой, «малиновой» (в щелочной); но в концентрированной щелочи – вновь бесцветен.

Халькогены (в прямом переводе на русский – «рождающие руды») – химические элементы главной подгруппы VI группы. Бинарные соединения

этих элементов с металлами носят общее название халькогенидов, в которых типичная степень окисления халькогенов – 2 (встречается также расчетное значение –1).

Щипцы тигельные – щипцы для захватывания и переноса *тиглей* (*тигель* – емкость для прокаливания, выдерживающая высокие температуры до ~ 1500 °С) и других предметов при лабораторных работах.

Экстракция – способ извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (*экстрагента*). Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью. Экстракция может быть разовой или непрерывной (*перколяция*).

Простейший способ экстракции из раствора – однократная или многократная промывка экстрагентом в делительной воронке. Экстрагент, обогащенный растворимыми веществами, называется *экстракт*. Остаток исходного раствора без растворимых веществ называется *рафинат*.

Электроотрицательность – фундаментальное химическое свойство атома, количественная характеристика способности атома оттягивать к себе электроны от других атомов. Самая высокая степень электроотрицательности у галогенов и сильных окислителей (*p*-элементов, F, O, N, Cl), а низкая – у активных металлов (*s*-элементов *I* группы).

Электропроводность – способность тела (среды) проводить электрический ток, свойство тела или среды, определяющее возникновение в них электрического тока под воздействием электрического поля. В системе СИ единицей измерения электрической проводимости является «сименс- См», т. е., электрическая проводимость участка электрической цепи сопротивлением 1 Ом.

Электрохимический эквивалент (молярная масса электрохимического эквивалента – \mathcal{E}_e) – количество вещества, претерпевшего химическое превращение на электроде при пропускании единицы количества электричества при условии, что все пропущенное электричество тратится только на превращение данного вещества.

Молярная масса электрохимического эквивалента имеет размерность г/Кл. Согласно *первому закону Фарадея*, при электролизе масса вещества, участвующего в электродном процессе (**m**), пропорциональна количеству пропущенного электричества (**q**): $m = \mathcal{E}_e \cdot q$. **Молярная масса электрохимического эквивалента** численно равна коэффициенту пропорциональности (\mathcal{E}_e) в уравнении этого закона. \mathcal{E}_e рассчитывается как отношение молярной массы вещества (**M**) к эквивалентному числу электронов (**n_e**), участвующему в реакции окислительно-восстановительного превращения $\mathcal{E}_e = M/n_e$.

Эльбор, боразон, кубонит, кингсонгит, киборит – торговые марки сверхтвердых материалов на основе кубической β-модификации нитрида

бора, или кубического нитрида бора. По твёрдости и другим свойствам приближается к алмазу (10 по шкале Мооса). Химическая формула – BN. Желтые прозрачные кристаллы. Устойчив к высоким температурам: заметное окисление поверхности зёрен *эльбора* начинается с 1000–1200 °С, в отличие от 600–700 °С у алмаза. Характеризуется высокой химической стойкостью: *эльбор* не реагирует с кислотами и щелочами, инертен практически ко всем химическим элементам, входящим в состав сталей и сплавов.

Эффективный атомный (орбитальный) радиус изолированного атома – теоретически рассчитанное положение (расстояние от ядра) главного максимума зарядовой плотности его наружных электронов.

Библиографический список

а) основная литература

Ахметов А.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2009. – 740 с.

Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 2003. – 556 с.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии М.: Высшая школа. 2005. – 280 с.

Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по общей и неорганической химии. М.: Владос, 2004. – 384 с.

Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. – 480 с.

Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.

б) дополнительная литература

Ардашева Л. П., Луканина Т. Л., Михайлова И.С. Практикум по общей химии: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. – 130 с.

Луканина Т. Л., Овчинникова Т. Т. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы (для самостоятельной работы студентов): учебное пособие / СПбГТУРП. СПб., 2013. –155 с.

Луканина Т. Л., Михайлова И. С. Общая химия в химической технологии древесины. Основные закономерности химических процессов. Окислительно-восстановительные превращения. Основы электрохимии (для самостоятельной работы студентов): учебное пособие, под. ред. А.А. Комиссаренкова/ СПбГТУРП.- СПб., 2015. –124 с.

Буров А. В., Комиссаренков А. А., Луканина Т. Л. Координационные соединения и их использование в целлюлозно–бумажном производстве: учебно–методическое пособие. – 2–е изд., испр. и доп. / СПбГТУРП. СПб., 2010. – 118 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Общие правила выполнения лабораторных работ.....	3
Техника безопасности работ со стеклянной посудой.....	4
Оказание первой медицинской помощи	5
Контрольные вопросы	6
1. s–элементы IA и IIA подгрупп.....	7
1.1. Общая характеристика элементов	7
1.1.1. Физические свойства металлов IA и IIA подгрупп	8
1.1.2. Природные соединения металлов IA и IIA подгрупп и их применение	8
1.1.3. Получение металлов IA и IIA подгрупп	9
1.1.4. Химические свойства металлов IA и IIA подгрупп.....	10
1.1.5. Качественные реакции на ионы щелочных металлов	12
1.2. Кислородные соединения элементов IA и IIA подгрупп	12
1.2.1. Оксиды и гидроксиды.....	12
1.2.1.1. Способы получения	12
1.2.1.2. Химические свойства.....	13
1.2.2. Пероксиды.....	14
1.3. Гидриды.....	14
1.4. Жесткость воды	15
1.5. Лабораторные работы	15
1.5.1. Простые вещества	15
1.5.2. Оксиды и гидроксиды.....	16
1.5.3. Соли	17
2. Элементы IIIA подгруппы.....	17
2.1. Алюминий	18
2.2. Соединения алюминия.....	19
2.3. Лабораторные работы	20
2.4. Контрольные вопросы	21
3. p–элементы VIIA подгруппы	24
3.1. Общая характеристика элементов	24
3.2. Простые вещества	25

3.3. Получение галогенов	26
3.4. Галогеноводороды.....	27
3.5. Получение галогеноводородов	28
3.6. Кислородные соединения галогенов	28
3.7. Кислотно–основные и окислительно–восстановительные свойства кислородных соединений галогенов	29
3.8. Лабораторные работы	31
3.8.1. Получение и свойства галогенов	31
3.8.2. Галогеноводороды.....	32
3.8.3. Качественные реакции на галогенид–ионы.....	33
3.8.4. Кислородные соединения галогенов	33
3.9. Контрольные вопросы	33
4. p–элементы VIA подгруппы.....	35
4.1. Общая характеристика элементов VIA подгруппы	35
4.2. Сера и ее соединения	35
4.2.1. Сероводород и сульфиды	36
4.2.2. Персульфиды	37
4.2.3. Оксиды, кислородсодержащие кислоты серы и их соли	38
4.3. Лабораторные работы.....	43
4.3.1. Получение и свойства сероводорода и сульфидов	43
4.3.2. Оксид серы (IV) и сульфиты	44
4.3.3. Тиосерная кислота и тиосульфаты	44
4.3.4. Серная кислота и сульфаты.....	45
4.4. Контрольные вопросы	45
5. p–элементы V A группы	47
5.1. Общая характеристика элементов	47
5.2. Азот его соединения	48
5.2.1. Аммиак	48
5.2.2. Оксид азота (II).....	50
5.2.3. Азотистая кислота	50
5.2.4. Оксид азота (IV)	50
5.2.5. Азотная кислота.....	51
5.3. Лабораторные работы.....	52

5.4. Фосфор и его соединения.....	54
5.4.1. Фосфиды.....	55
5.4.2. Оксиды, оксокислоты фосфора и их соли	55
5.4.3. Фосфорсодержащие кислоты.....	56
5.5. Лабораторные работы	58
5.6. Контрольные вопросы	59
6. p–элементы IV A группы.....	62
6.1. Общая характеристика элементов	62
6.2. Простые вещества	62
6.3. Карбиды и силициды	63
6.4. Кислородные соединения углерода и кремния	64
6.5. Лабораторные работы.....	67
6.6. Элементы подгруппы германия.....	68
6.6.1. Простые вещества	68
6.6.2. Соединения в степени окисления +4.....	69
6.6.3. Соединения в степени окисления +2.....	71
6.7. Лабораторные работы.....	71
6.8. Контрольные вопросы	74
7. d – элементы.....	76
7.1. Общая характеристика.....	76
7.2. Получение	77
7.3. Физические свойства	77
7.4. Химические свойства.....	80
7.5. Применение.....	85
7.6. Хром и его соединения	86
7.6.1. Соединения хрома	87
7.6.2. Соединения хрома (II).....	87
7.6.3. Соединения хрома (III)	88
7.6.4. Соединения хрома (VI).....	90
7.7. Лабораторные работы.....	91
7.8. Марганец	94
7.9. Соединения марганца	95
7.9.1. Соединения марганца (II)	95

7.9.2. Соединения марганца (III).....	96
7.9.3. Соединения марганца (IV).....	97
7.9.4. Соединения марганца (VI).....	98
7.9.5. Соединения марганца (VII)	99
7.10. Лабораторные работы	100
7.11. Железо и его соединения.....	101
7.11.1. Общая характеристика элементов семейства железа.....	101
7.11.2. Железо	102
7.11.3. Соединения железа со степенью окисления «0».....	103
7.11.4. Соединения железа (II)	104
7.11.5. Соединения железа (III).....	105
7.11.6. Соединения железа в высших степенях окисления.....	107
7.12. Лабораторные работы	108
7.13. Контрольные вопросы	109
Список терминов	113
Библиографический список.....	124

Учебное издание

Людмила Петровна Ардашева

Татьяна Львовна Луканина

**ПРАКТИКУМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П.Новикова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2018 г., поз. 28

Подп. к печати 21.06.2018. Формат 60×84/16. Бумага тип № 1. Печать офсетная.

Печ. л. 8,25 . Уч.–изд. л. 8,25. Тираж 200 экз. Изд. № 28. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики Санкт–Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, СПб., 198095, ул. Ивана Черных, 4.