

Ж.А.Кочкаров

Неорганическая химия в уравнениях реакций

Нальчик - 2011 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА»

Ж.А. Кочкаров

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИЙ

**Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 020100.62 Химия**

НАЛЬЧИК
2011

УДК 546 (075.8)
ББК 24.1
К76

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры химии Дагестанского
педагогического университета, заслуженный деятель науки РФ

А.М. Гасаналиев

доктор химических наук, профессор кафедры химии
Самарского технологического университета, заслуженный деятель науки РФ

И.К. Гаркушин

Автор: **Кочкаров Ж.А.**

К76 Неорганическая химия в уравнениях реакций [Текст] : учебное пособие / Ж. А. Кочкаров. – Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2011. – 303 с. – 100 экз.

Учебное пособие включает систематизированный материал по химии элементов и их соединений в соответствии с типовой программой дисциплины «Неорганическая химия» для химических факультетов государственных университетов.

С помощью химических реакций описываются способы получения, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства простых и сложных веществ. В пособии представлены практически все элементы таблицы Д.И. Менделеева. Отдельно рассмотрены реакционные способности простых и сложных веществ.

Представлен принципиально новый подход к классификации окислительно-восстановительных реакций и перспективный метод составления их уравнений, позволяющий подбирать коэффициенты для самых сложных реакций с участием органических, нестехиометрических и комплексных соединений. Все химические реакции рассмотрены с точки зрения новой классификации.

С позиции современной теории кислот и оснований рассмотрены кислотно-основные реакции, процессы диссоциации и гидролиза, разложения солей и кристаллогидратов.

Рекомендуется студентам химических факультетов университетов, аспирантам, преподавателям, всем, кто работает в области неорганической химии.

УДК 546 (075.8)
ББК 24.1

© Кабардино-Балкарский
государственный университет, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
I. Химия элементов и их соединений.....	7
I.1. Химия водорода.....	7
I.2. Химия кислорода.....	13
I.3. Химия галогенов.....	15
I.3.1. Химия фтора.....	15
I.3.2. Химия хлора.....	18
I.3.3. Химия брома и йода.....	27
I.4. Химия серы, селена и теллура.....	33
I.5. Химия азота.....	52
I.6. Химия фосфора.....	78
I.7. Химия мышьяка, сурьмы и висмута.....	89
I.8. Химия углерода.....	96
I.9. Химия кремния.....	106
I.10. Химия германия.....	115
I.11. Химия олова.....	118
I.12. Химия свинца.....	123
I.13. Химия бора.....	128
I.14. Химия алюминия.....	133
I.15. Химия галлия, индия и таллия.....	138
I.16. Химия щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs).....	142
I.17. Химия бериллия, магния и щелочноземельных металлов Ca, Sr и Ba.....	154
I.18. Химия цинка, кадмия и ртути.....	164
I.19. Химия элементов подгруппы скандия.....	171
I.20. Химия элементов подгруппы титана.....	179
I.21. Химия элементов подгруппы ванадия.....	183
I.22. Химия железа.....	187
I.23. Химия кобальта и никеля.....	197
I.24. Химия хрома, молибдена и вольфрама.....	202
I.25. Химия марганца.....	217
I.26. Химия технеция и рения.....	225
I.27. Химия меди, серебра и золота.....	228
I.28. Химия платиновых металлов.....	241
I.29. Химия благородных газов.....	246
II. Реакционные способности веществ.....	249
III. Реакции с переносом электрона.....	263
III.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций в неорганической химии.....	263
III.2. Протонно-кислородный баланс как перспективный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций	271

IV. Реакции с переносом протона. Протолитические реакции, протолиз	279
IV.1. Поляризующее влияние ионов на протолиз (гидролиз) солей	279
IV.2. Уравнения реакций протолиза (гидролиза) в рамках протолитической теории.....	288
IV.3. Протолитические реакции разложения солей аммония и кристаллогидратов.....	291
Литература	301
Условные обозначения, использованные в тексте	302

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие – одна из первых в нашей стране попыток изложить курс неорганической химии на основе химических реакций.

Курс неорганической химии является одним из основных курсов в системе химического образования и имеет фундаментальное значение в становлении специалиста широкого профиля – химика-исследователя и химика-преподавателя. Более того, в учебных планах большинства университетов этот курс открывает систематическое химическое образование. Он призван познакомить студента с фактическим материалом по химии элементов и тенденциями в изменении свойств простых веществ и соединений элементов по группам и периодам.

В связи с этим неорганическая химия является основной фундаментальной дисциплиной, знание которой служит информационной и методологической основой при изучении следующих химических дисциплин. Она закладывает основы научного химического мышления, дает определенный запас фактических сведений и навыки практической работы.

Задача данного пособия – помочь студентам закрепить основные теоретические положения неорганической химии, научить использовать химические уравнения для осмысленного восприятия важнейших химических процессов.

В первую очередь учебное пособие предназначено для студентов-первокурсников химических факультетов университетов, но представленный обширный материал по химии элементов делает его полезным и для студентов старших курсов.

В учебном пособии 4 главы и 35 подглав, в каждой подглаве имеются разделы: возможные пути получения и свойства простых и сложных веществ. Основное внимание уделено ознакомлению с самыми общими и принципиально важными закономерностями протекания процессов в химических системах, установлению связей между составом, строением и свойствами веществ.

Поскольку в современной химической систематике разделение соединений на классы ведется в соответствии с природой наиболее электроотрицательной части соединения, то рассмотрение химии элементов начинается с неметаллов. Выделение в отдельное рассмотрение переходных металлов оправдано особенностями электронного строения соединений этих элементов. Таким образом, материал пособия построен так, чтобы дать студентам представление о свойствах соединений химических элементов, основанное на Периодическом законе Д.И. Менделеева.

Важнейшей частью пособия является раздел, посвященный классификации окислительно-восстановительных реакций в неорганической химии, в котором

автором представлена принципиально новая классификация. По этой классификации все окислительно-восстановительные реакции делятся на меж- и внутримолекулярные, а диспропорционирование и сопропорционирование являются частными случаями двух выделенных типов. На многочисленных примерах автор показывает справедливость такого подхода к классификации окислительно-восстановительных реакций. Здесь же автором предложен новый метод составления уравнений самых сложных реакций с участием неорганических, органических и нестехиометрических соединений. Все химические реакции в пособии рассматриваются именно с позиции представленной классификации.

Особый интерес представляет раздел «Реакционная способность веществ», в котором на основе термодинамики рассматриваются твердофазные реакции и реакции в водных растворах.

Наконец, методически очень интересно изложен раздел, в котором кислотно-основные реакции, электролитическая диссоциация, гидролиз солей и разложение кристаллогидратов рассмотрены с позиции современной теории кислот и оснований.

Учебное пособие позволит студентам получить представление о современном состоянии и путях развития неорганической химии, о ее роли в получении неорганических веществ и создании современных технологий.

Автор приносит глубокую благодарность профессорам МГУ В.Ф. Шевелькову и П.Е. Казину, профессорам И.К. Гаркушину (Сам. ГТУ) и А.М. Гасаналиеву (Даг. ГПУ) за ценные критические замечания и тщательное рецензирование учебного пособия.

Буду благодарен читателям за пожелания и замечания, которые будут способствовать улучшению учебного пособия.

Автор

І. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

І.1. Химия водорода

H₂ – газ без цвета, запаха и вкуса, нерастворим в воде и в других жидкостях, хорошо растворяется в металлах, проявляемые степени окисления – (±1), элемент космоса, восстановительные свойства выражены сильнее, кристаллическая решетка молекулярная

Возможные пути получения

$\text{Zn} + 2\text{HCl}_{(20\%p)} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$, добавляют CuSO₄ для ускорения реакции за счет образования гальван. пары Cu // Zn: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$

$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(p)} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ (разбавленная серная кислота – слабый окислитель)

$2\text{Al}_{(r)} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ (также с Be и Zn) или

$2\text{Al}_{(r)} + 2\text{NaOH} + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + 3\text{H}_2\uparrow$

$2\text{Al}_{(r)} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ (t, также с Be и Zn)

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (электролиз разбавленных растворов щелочей)

$2\text{NaCl}_{(p)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$ (электролиз раствора с диафрагмой)

$\text{C}_{(\text{раск. антрацит})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{перегретый пар})} = [\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow]_{\text{синтез-газ}} \quad (1000^\circ\text{C})$

$\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{CO}_{2r}\uparrow + 6\text{H}_2\uparrow \quad (800\text{--}900^\circ\text{C, кат})$

$3\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = 3\text{CO}\uparrow + 7\text{H}_2\uparrow \quad (800\text{--}900^\circ\text{C, кат})$

$2\text{CH}_{4(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}\uparrow + 4\text{H}_2\uparrow + \text{Q} \quad (600^\circ\text{C, кат: Ni}_2\text{O}_3)$

$\text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow - \text{Q} \quad (800\text{--}900^\circ\text{C, кат: Ni})$ } разделение газов

$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + \text{Q} \quad (400^\circ\text{C, кат: FeO/CoO})$ } этаноламином

$\text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\uparrow \quad (800^\circ\text{C, конверсия метана})$

$\text{CH}_{4(r)} = \text{C}_{(r)} + 2\text{H}_2\uparrow \quad (t > 1500^\circ\text{C, пиролиз газа})$

$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{перегретый пар}} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow \quad (900\text{--}1000^\circ\text{C, старый метод})$

$4\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + [\text{BaS} + \text{Mn}_3\text{O}_4]_{\text{катализатор}} = 4\text{H}_2\uparrow + 2\text{O}_2\uparrow \quad (\text{температура красного каления, 1912 г})$

Окислительно-восстановительные свойства водорода

1. Восстановительные свойства водорода

Реакции с простыми веществами:

$2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ (кат: Pd – на холоду и в темноте) } температура
 $2\text{моль} : 1\text{моль} - \text{гремучий газ}$ } пламени
 $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{Q} \quad (t > 400^\circ\text{C, в кислороде})$ } достигает 2800 °C
 $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{Q} \quad (600^\circ\text{C, на воздухе})$

$\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{HCl}\uparrow$ (при поджигании или на свету – взрыв; в присутствии Pt – на холоду и в темноте)

$\text{H}_{2(r)} + \text{F}_{2(r)} = 2\text{HF}_{(r)}$ ковалентный гидрид (при обычных условиях, взрыв)

$\text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)} = 2\text{HBr}\uparrow$ (t, а в присутствии Pd – на холоду и в темноте)

$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} = 2\text{HI}\uparrow$ (t, а в присутствии Pd – на холоду и в темноте)

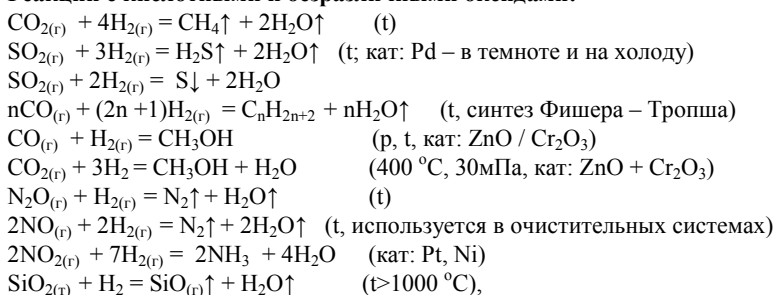
$\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{(r)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ ковалентный гидрид (150–300 °C)

$\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{NH}_3\uparrow$ ковалентный гидрид (450 °C, кат: Fe, P=200 атм)

$2\text{H}_{2(r)} + 2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{NO}_2$ (кат: Pd – связывает N₂ в обычных усл.)

$\text{H}_{2(r)} + \text{C}_{(r)} \neq$ нет реакции; $\text{H}_{2(r)} + \text{Si}_{(r)} \neq$ нет реакции

Реакции с кислотными и безразличными оксидами:



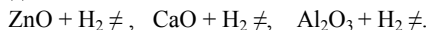
Реакции простого вещества водорода с оксидами металлов

Представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу кислороду и воде, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в оксиде (он отличается от ряда стандартных электродных потенциалов):

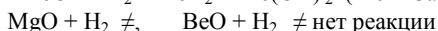
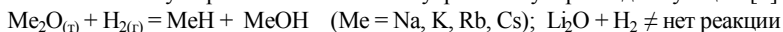
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются→											
Ca _{кр}	Mg _{кр}	Li _{кр}	Sr _{кр}	Ba _{кр}	Al _{кр}	Na _{кр}	K _{кр}	Zn _{кр}	Rb _{кр}	Sn _{кр}	
ΔG: -302	-285	-281	-280	-264	-264	-189		-161	-160	-147	-129
CaO _{кр}	MgO _{кр}	Li ₂ O _{кр}	SrO _{кр}	BaO _{кр}	Al ₂ O _{3кр}	Na ₂ O _{кр}	K ₂ O _{кр}	ZnO _{кр}	Rb ₂ O _{кр}	SnO _{кр}	
Окислительные свойства оксидов усиливаются									→		

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →									
H _{2г}	Cd _{кр}	Co _{кр}	Ni _{кр}	Pb _{кр}	Cu _{кр}	Au _{кр}	Ag _{кр}		
ΔG: -119	-115	-107	-106	-95	-65	-13		-6	
H ₂ O _ж	CdO _{кр}	CoO _{кр}	NiO _{кр}	PbO _{кр}	CuO _{кр}	Au ₂ O _{3кр}	Ag ₂ O _{кр}		
Окислительные свойства оксидов усиливаются								→	

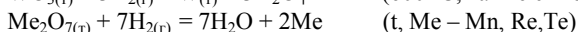
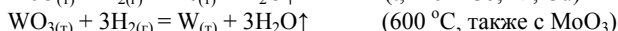
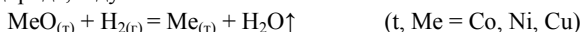
Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, не могут быть восстановлены водородом из их оксидов:

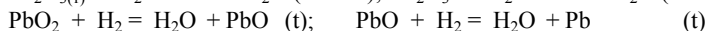
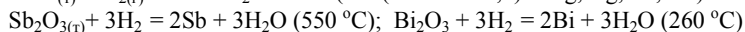
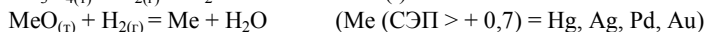
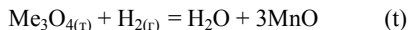


Реакции простого вещества водорода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов могут протекать по схеме внутримолекулярной дисмутации [8]:

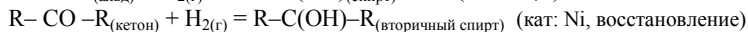
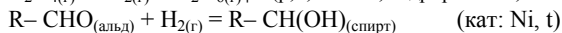
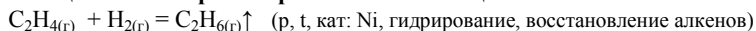


Реакции с оксидами металлов, расположенных в представленном ряду правее водорода, идут по схеме восстановления металлов из их оксидов:

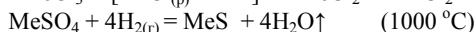
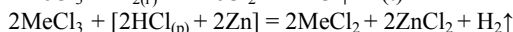
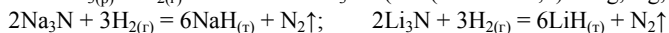
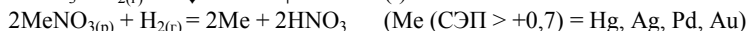
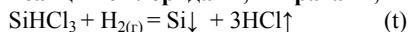




Реакции с некоторыми органическими веществами:

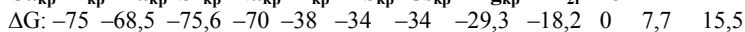


Реакции с хлоридами, нитратами, нитридами и сульфатами:



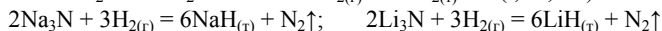
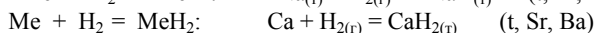
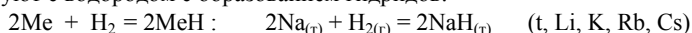
2. Окислительные свойства водорода

В ряду реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу водороду



Металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления в гидриде.

Металлы, стоящие в данном ряду до водорода, непосредственно взаимодействуют с водородом с образованием гидридов:

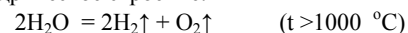


Металлы, стоящие после водорода, не взаимодействуют с ним.

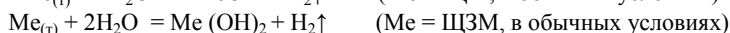
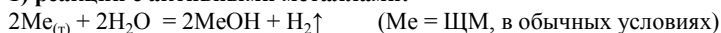
d- и f-элементы образуют металлические гидриды, p-элементы – ковалентные гидриды, s-элементы (кроме Be, Mg и He) – ионные (солеобразные гидриды), Be, Mg, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Au, Hg, Tl – граничные гидриды

Химические свойства воды

Не имеет цвета, запаха и вкуса, проявляет окислительно-восстановительные свойства, наличие водородной связи определяет ее аномальные свойства, молекулярная кристаллическая решетка, sp^3 -гибридизация, валентный угол $104^\circ 5'$, тетраэдрическое строение.



1) реакции с активными металлами:



H_2SO_5 (кислота Каро) + $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (с последующей перегонкой)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ надсерная + $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксодисерная + $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_5$

$\text{BaO}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$

– **электролизом 50 %-о раствора серной кислоты:**

1) $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ (электролитическая диссоциация)

2) электролиз раствора:

катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$

анод: $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ окисление: $2\text{O}^{2-} - 2\text{e}^- = \text{O}_2^{2-}$

$\sum 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или в молекулярной форме:

$\sum 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксодисерная или надсерная

3) гидролиз $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O})_2$):

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$:

1) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_5$ (кислота Каро)

2) $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (с последующей перегонкой)

– **электролизом раствора NH_4HSO_4 в серной кислоте:**

1) электродные процессы:

катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$

анод: $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

$\sum 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^- = \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или в молекулярной форме:

$\sum 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

2) реакция обмена:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NH}_4^+ = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\downarrow \text{персульфат} + 2\text{H}^+$,

3) гидролиз персульфата:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

Кислотно-основные свойства пероксида водорода H_2O_2

H_2O_2 – очень слабая кислота ($K_{\text{дон}} = 2,24 \cdot 10^{-12}$), поэтому в водных и щелочных растворах ее молекулы превращаются в гидропероксид-ионы:

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH}_3^+ + \text{HO}_2^-$, $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^-$
 основание кислота гидропероксид-ион основание кислота гидропероксид-ион

$\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} \leftrightarrow \text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH}_{(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} \leftrightarrow \text{NaHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

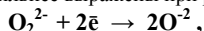
$2\text{NaOH}_{(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{p})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{NaHO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

Окислительно-восстановительные свойства H_2O_2

Окислительно-восстановительная активность H_2O_2 зависит от концентрации раствора, 20 % H_2O_2 – сильный окислитель, в разбавленных растворах окислительная активность H_2O_2 снижается. Восстановительные свойства для H_2O_2 менее характерны и также зависят от концентрации раствора.

1. Окислительные свойства H_2O_2

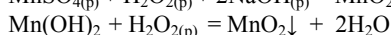
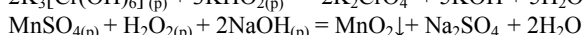
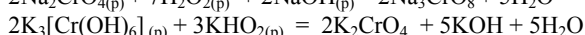
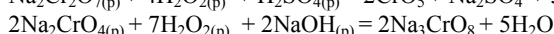
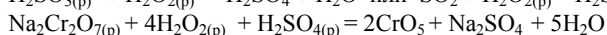
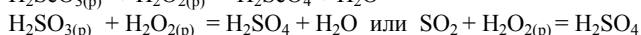
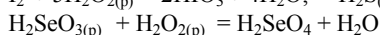
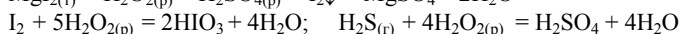
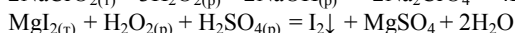
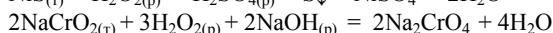
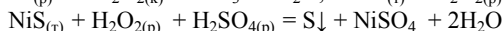
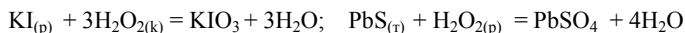
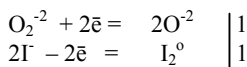
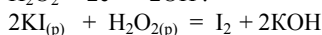
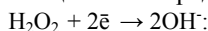
Окислительные свойства сильнее выражены при $\text{pH} \leq 7$,



– в кислой среде образуются молекулы воды:

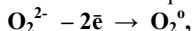


– в щелочной среде образуются гидроксид-ионы:

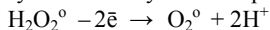


2. Восстановительные свойства H_2O_2

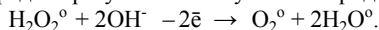
Восстановительные свойства сильнее выражены при $\text{pH} > 7$,



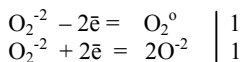
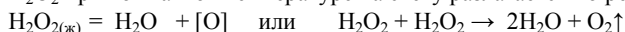
– в кислой среде образуются молекулы кислорода и протоны:



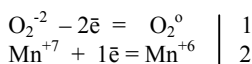
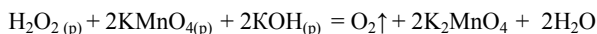
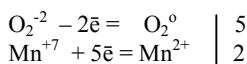
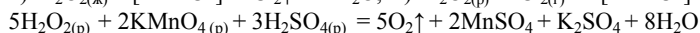
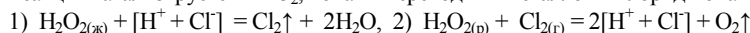
– в щелочной среде образуются молекулы кислорода и воды:

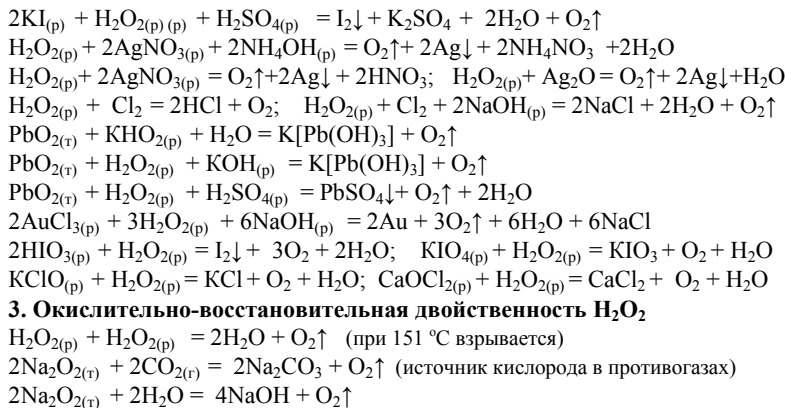


H_2O_2 при комнатной температуре на свету разлагается по реакции ММД:



Реакция катализируется MnO_2 , ионами переходных металлов и хлорид-ионами:





1.2. Химия кислорода

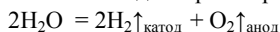
Бесцветный газ без вкуса и запаха, умеренная растворимость в воде, аллотропные формы кислорода: O_2 , O_3 и O_4 (неустойчивая форма), сильный окислитель, непосредственно не соединяется с галогенами, благородными газами, Pt и Au.

Возможные пути получения

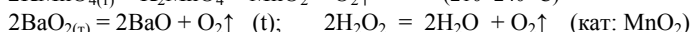
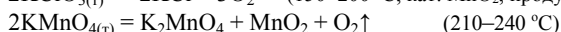
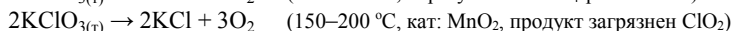
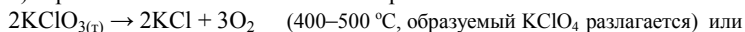
1) из воздуха методом низкотемпературной ректификации

$$(t_{\text{кип}} \text{O}_2 = -183^\circ\text{C}, t_{\text{кип}} \text{N}_2 = -195,8^\circ\text{C});$$

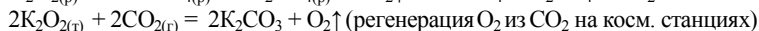
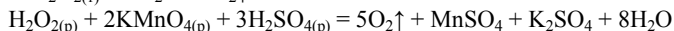
2) электролизом разбавленных водных растворов щелочей:



3) термическим или каталитическим разложением:

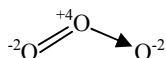


4) другие возможные методы:

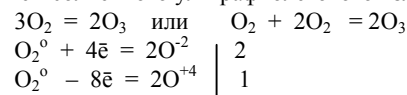


Получение и свойства озона O_3 или O_2O [$\text{O}^{2-}\text{O}^{+4}\text{O}^{2-}$]

Газ синего цвета с характерным запахом свежести, молекула диамагнитна, угловое строение, растворимость больше, чем кислорода, сильный окислитель, ядовит, sp^2 -гибридизация, валентный угол 117° , в озонид-ионе O_3^- sp^3 -гибридизация, валентный угол 108° .

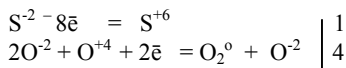
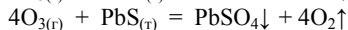
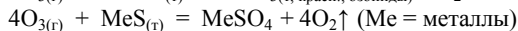
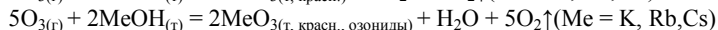
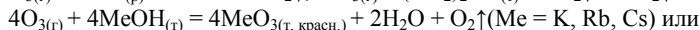
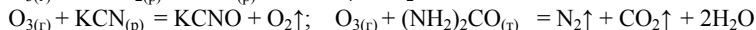
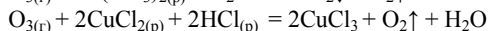
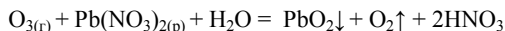
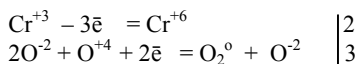
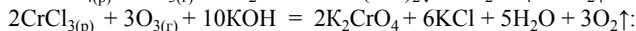
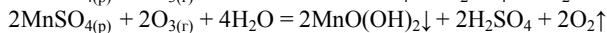
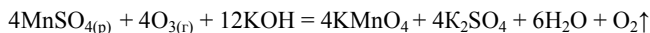
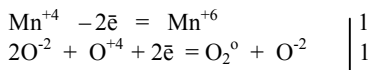
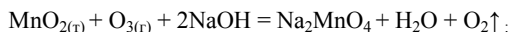
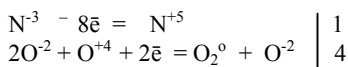
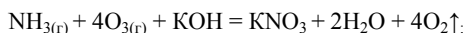
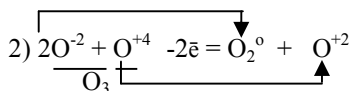
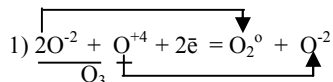


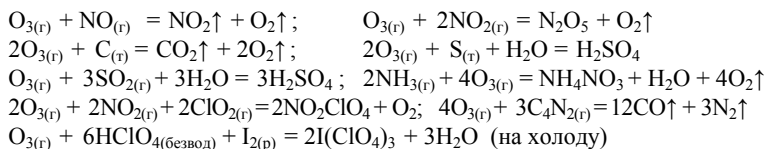
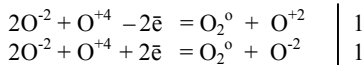
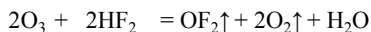
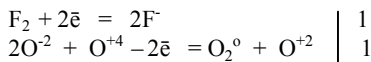
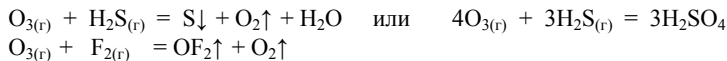
В естественных условиях озон образуется при грозовых разрядах и под действием солнечного ультрафиолетового излучения:



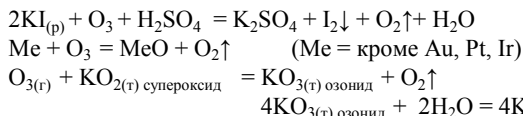
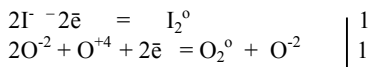
Окислительно-восстановительные свойства озона

Возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления-восстановления:





$2\text{KI}_{(\text{p})} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{I}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow$ обнаружение озона в воздухе по посинению бумажки, смоченной раствором KI и крахмала:



I.3. Химия галогенов

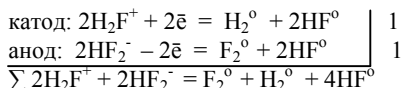
I.3.1. Химия фтора

Желтовато-зеленый газ с резким запахом, разлагает воду, ядовит, очень сильный окислитель, не реагирует только с He, Ne, Ar.

Возможные пути получения – электролизом расплава эвтектической смеси HF + KF:

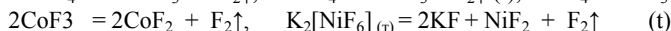
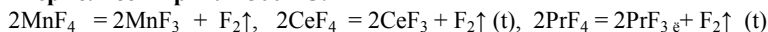
электролиз эвтектической смеси HF + KF при 70–100 °С или HF в расплаве KNH_2F_3 при 80–120 °С, реже в расплаве KHF_2 при 240–300 °С, электролизу подвергается во всех случаях HF:

- 1) $3\text{HF}_{\text{расплав}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ (диссоциация, автопротолиз)
- 2) электролиз:

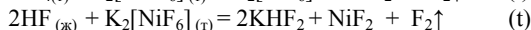
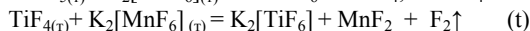
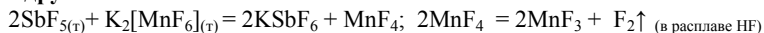


Из (1) и (2) получим: $\sum 2\text{HF}_{(\text{расплав})} = \text{H}_2 + \text{F}_2$.

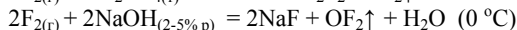
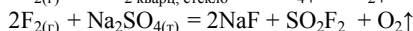
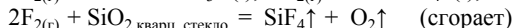
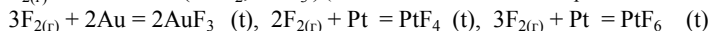
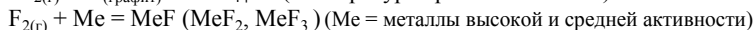
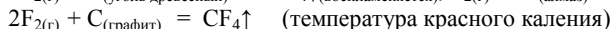
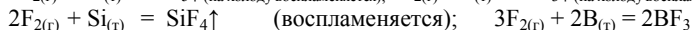
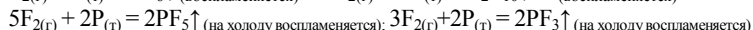
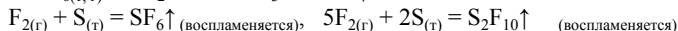
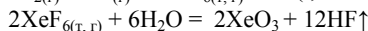
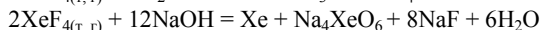
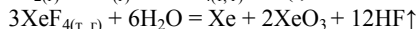
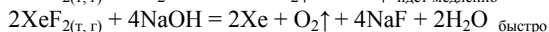
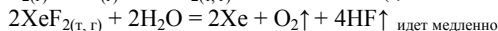
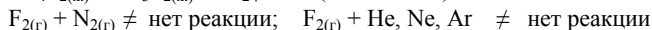
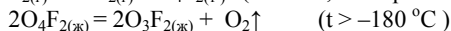
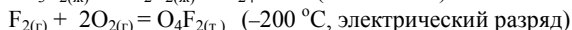
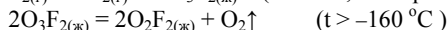
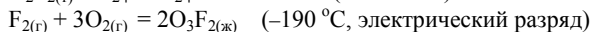
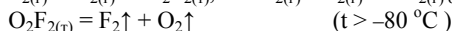
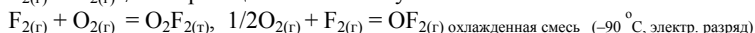
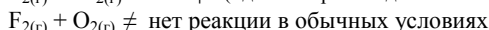
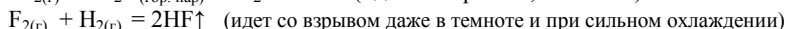
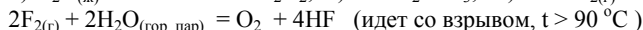
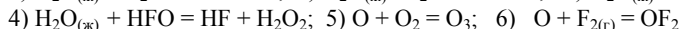
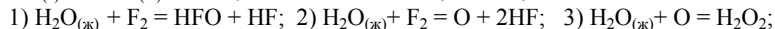
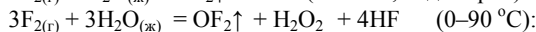
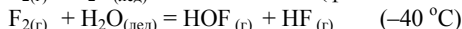
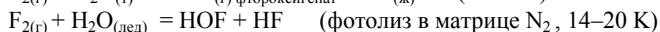
– **термолизом при $t > 500^\circ\text{C}$:**

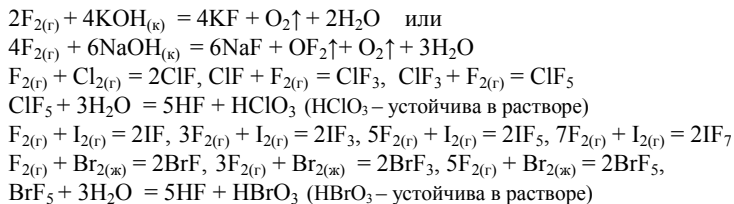


– **другими способами:**



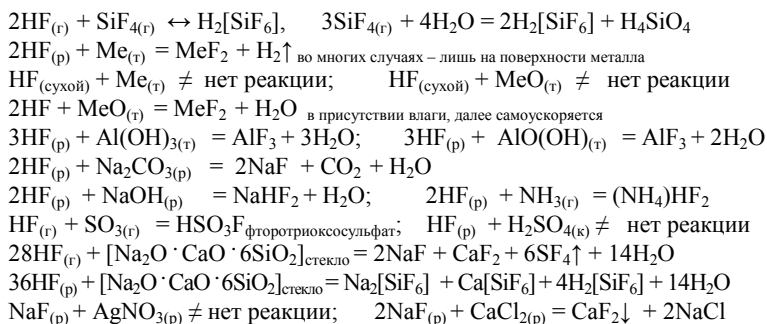
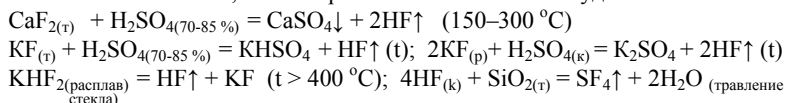
Свойства фтора



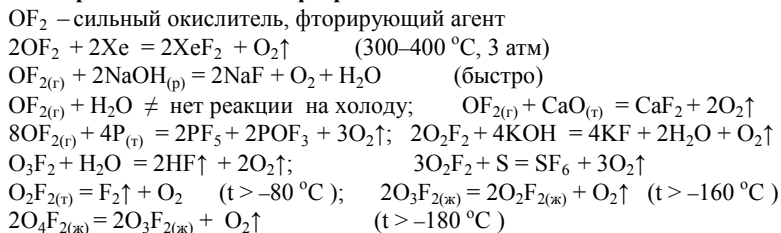


Получение и свойства HF и фторидов

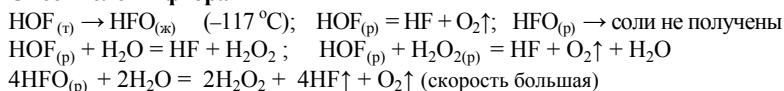
При $t < 19,5^\circ\text{C}$ – жидкость, водный раствор – плавиковая кислота средней силы, ассоциирована за счет водородных связей, $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$; $\text{HF} + \text{F}^- = \text{HF}_2^-$; $\text{HF} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{F}^+$, в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ кислотные свойства усиливаются, а окислительные – ослабевают, нельзя хранить в стеклянной посуде



Кислородные соединения фтора

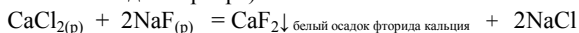


Оксокислоты фтора



Качественные реакции анионов F⁻

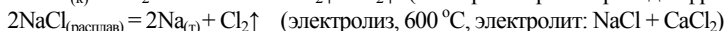
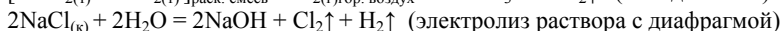
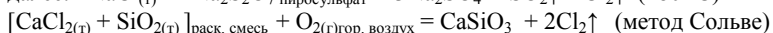
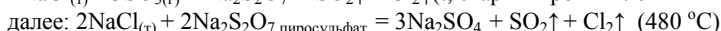
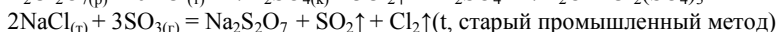
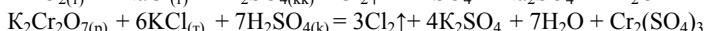
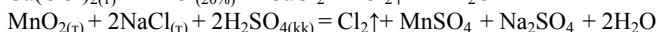
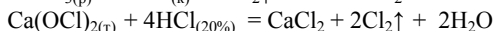
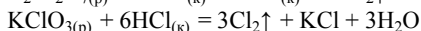
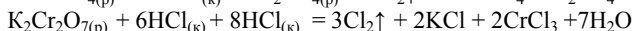
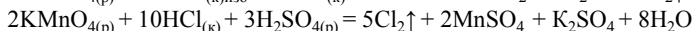
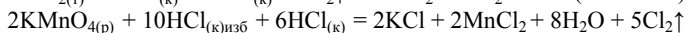
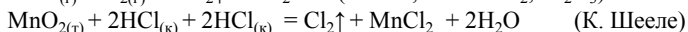
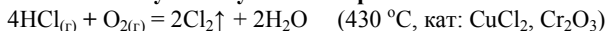
AgF не образует осадка, т.к. фторид серебра растворим в воде (в отличие от других галогенидов серебра)



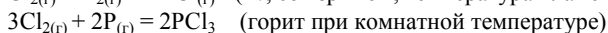
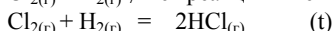
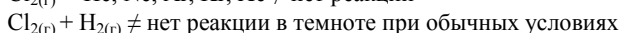
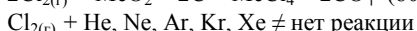
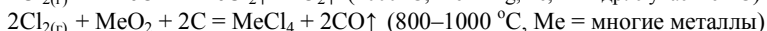
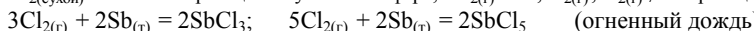
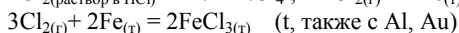
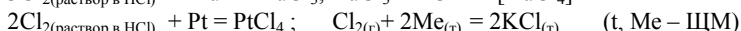
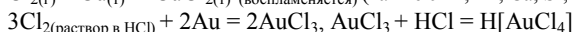
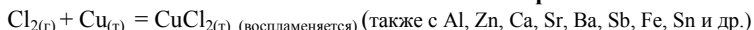
1.3.2. Химия хлора

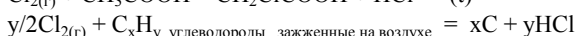
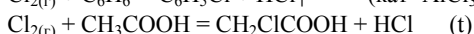
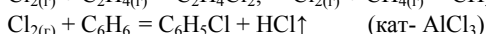
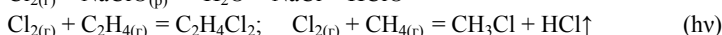
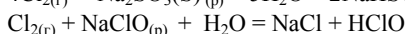
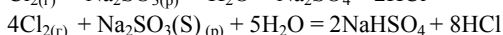
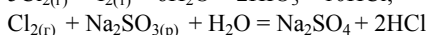
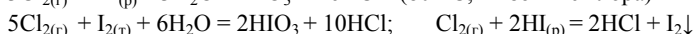
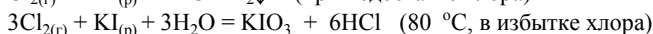
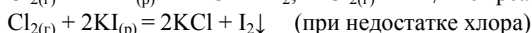
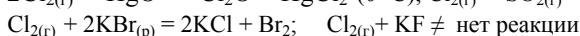
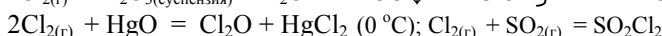
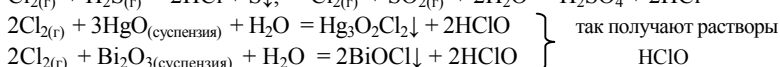
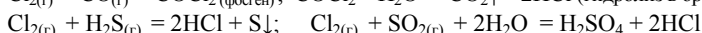
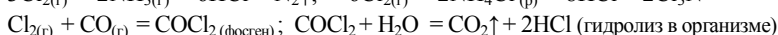
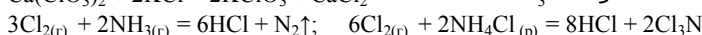
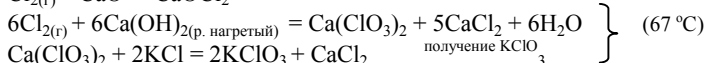
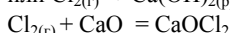
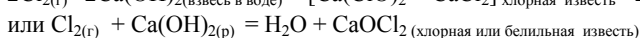
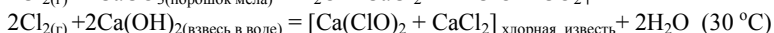
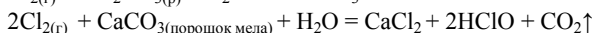
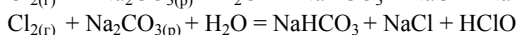
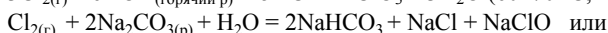
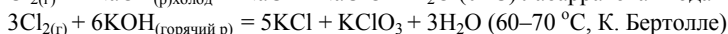
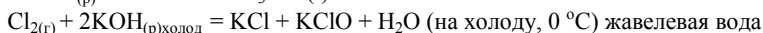
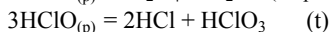
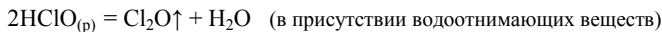
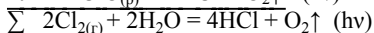
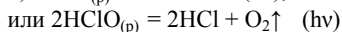
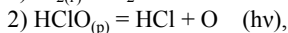
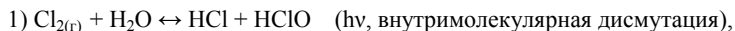
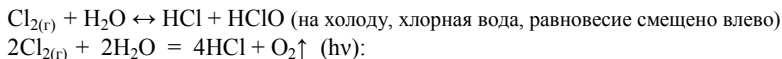
Зеленовато-желтый газ с удушающим запахом, в 1 л воды при 20 °С растворяется 2,5 л хлора – хлорная вода, молекулярная крист. решетка, окислительно-восстановительные свойства

Возможные пути получения хлора

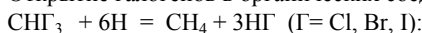


Окислительно-восстановительные свойства хлора

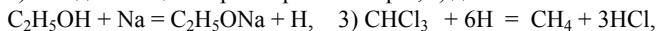




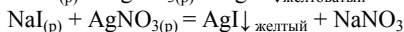
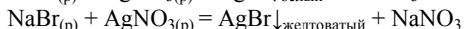
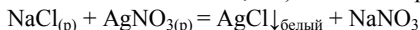
Открытие галогенов в органических соединениях:



1) исходное вещество растворяют в спирте, 2) добавляют металлический натрий:

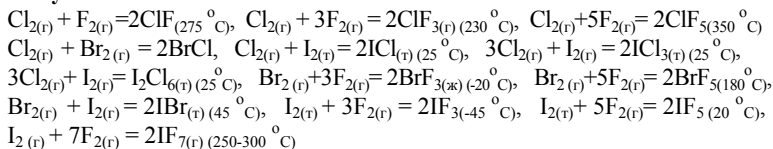


4) $\text{HCl} + \text{Na} = \text{NaCl} \downarrow$ в спирте плохо растворим + H, 5) осадок разбавляют водой и подкисляют азотной кислотой, 6) добавляют раствор нитрата серебра:

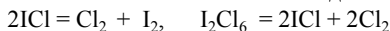


Межгалогенные соединения

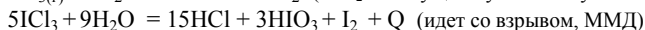
Получение



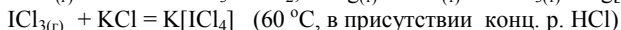
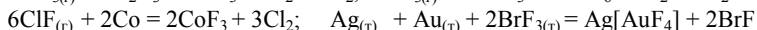
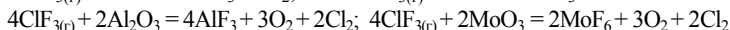
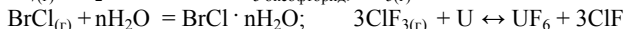
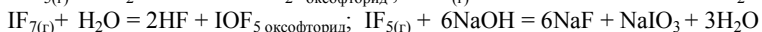
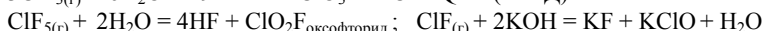
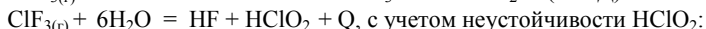
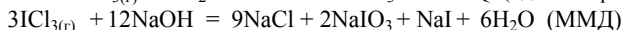
Свойства межгалогенных соединений



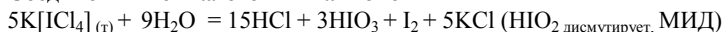
$\text{ICl}_{3(r)} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{HIO}_2$ (HIO_2 – не существует или неустойчива), поэтому:



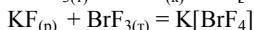
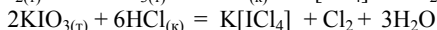
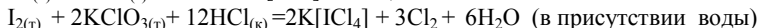
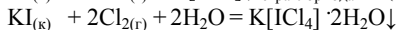
или $3\text{ICl}_{3(r)} + 6\text{H}_2\text{O} = 9\text{HCl} + 2\text{HIO}_3 + \text{HI} + \text{Q}$ (идет со взрывом, ММД)



Соединения межгалогенных анионов



Получение

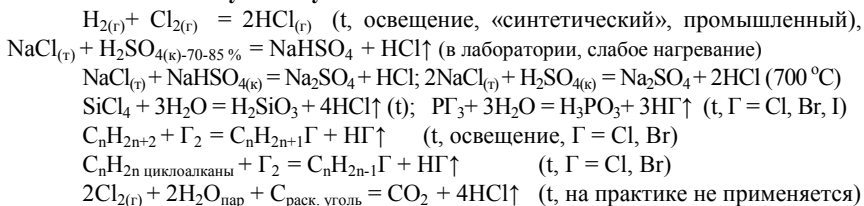


Хлороводород, хлороводородная (соляная) кислота

Бесцветный газ, в 1 л воды при 0°C растворяется 500 л хлороводорода – соляная кислота – бесцветная жидкость, дымится на воздухе, кислота – неокисли-

тель, в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ кислотные свойства усиливаются, окислительные – ослабевают.

Возможные пути получения HCl



Свойства хлороводорода

Представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу хлору, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в хлориде:

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →											
ΔG°	K _{кр}	Rb _{кр}	Ba _{кр}	Cs _{кр}	Sr _{кр}	Na _{кр}	Li _{кр}	Ca _{кр}	Mg _{кр}	Be _{кр}	Mn _{кр}
	-408	-406	-406	-404	-390,5	-384	-381	-375	-296	-234	-220
	KCl _{кр}	RbCl _{кр}	BaCl _{2кр}	CsCl _{кр}	SrCl _{2кр}	NaCl _{кр}	LiCl _{кр}	CaCl _{2кр}	MgCl _{2кр}	BeCl _{2кр}	MnCl _{2кр}
Окислительные свойства хлоридов усиливаются →											

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →											
ΔG°	Al _{кр}	Zn _{кр}	Cd _{кр}	Cr _{кр}	Pb _{кр}	Co _{кр}	Ni _{кр}	Fe _{кр}	Ag _{кр}	Sb _{кр}	Bi _{кр}
	-210	-185	-171,5	-167	-157	-141	-129	-113	-110	-107,5	-104
	AlCl _{3кр}	ZnCl _{2кр}	CdCl _{2кр}	CrCl _{3кр}	PbCl _{2кр}	CoCl _{2кр}	NiCl _{2кр}	FeCl _{3кр}	AgCl _{кр}	SbCl _{3кр}	BiCl _{3кр}
Окислительные свойства хлоридов усиливаются →											

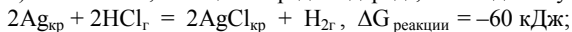
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →					
ΔG°	H _{2г}	Hg _ж	Cu _{кр}	Pt _{кр}	Au _{кр}
	-95	-90,5	-86	-41	-18
	HCl _г	HgCl _{2кр}	CuCl _{2кр}	PtCl _{4кр}	AuCl _{3кр}
Окислительные свойства хлоридов усиливаются →					

Отсюда следует, что:

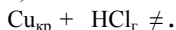
1) самопроизвольно протекают реакции, в которых впереди стоящий металл вытесняет (восстанавливает) последующие металлы из их хлоридов:



2) все металлы, стоящие впереди водорода, взаимодействуют с хлороводородом:



3) металлы после водорода не могут быть окислены хлороводородом:

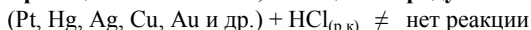


Свойства соляной кислоты

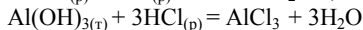
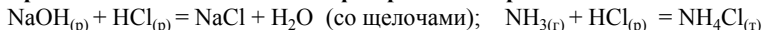
– реакции с металлами, стоящими в ряду СЭП до водорода:



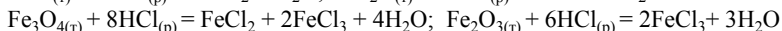
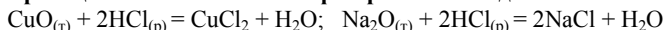
– реакции с металлами, стоящими в ряду СЭП после водорода:



– реакции с основаниями и амфотерными гидроксидами:

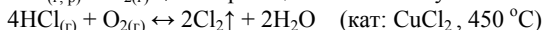
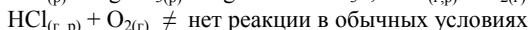
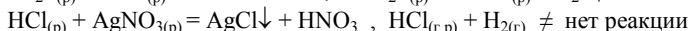
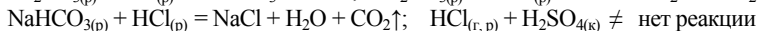
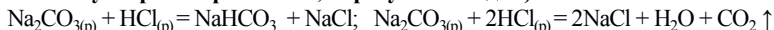


– реакции с основными и амфотерными оксидами:



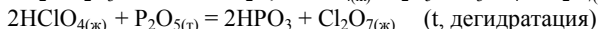
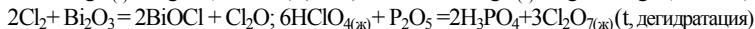
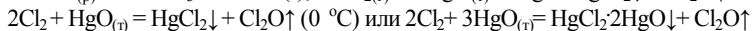
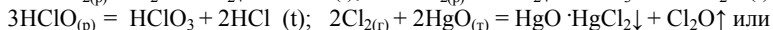
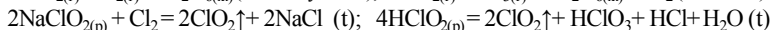
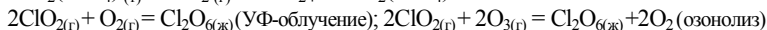
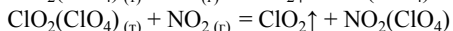
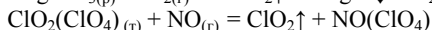
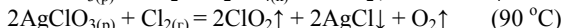
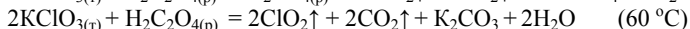
– реакции с солями и растворами солей (сильная кислота вытесняет

слабую кислоту из растворов солей, образуется осадок):

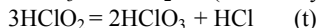
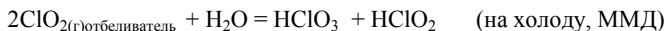


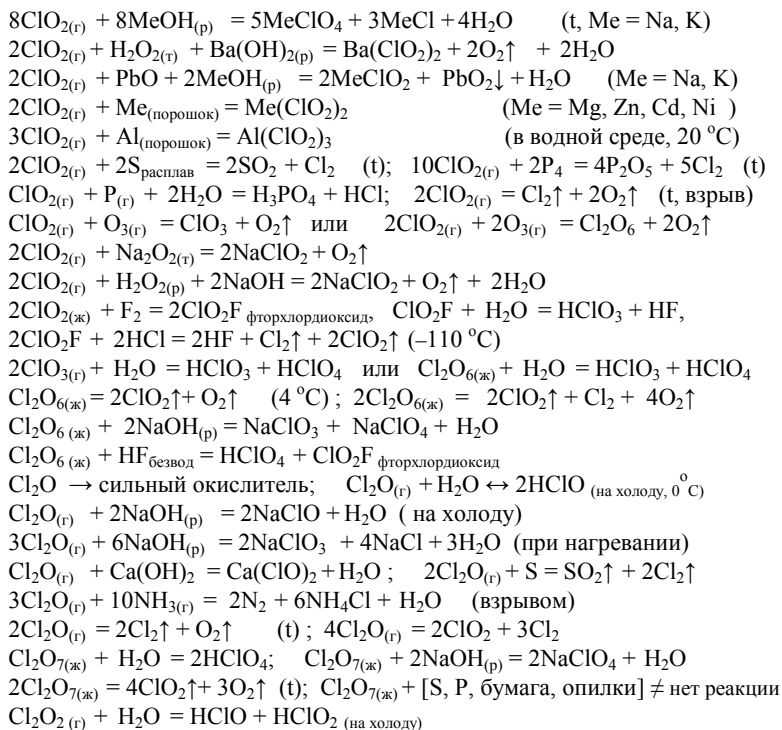
Оксиды хлора

Получение



Свойства





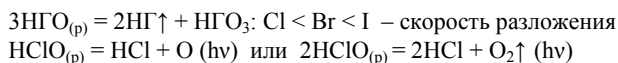
Оксокислоты хлора и их соли

Существуют только в растворах, кроме HClO_4 ; $\text{HClO}_{(\text{p})} > \text{HBrO}_{(\text{p})} > \text{HIO}_{(\text{p})}$ амфотерна – кислотные свойства; $\text{HClO}_{(\text{p})} > \text{HBrO}_{(\text{p})} > \text{HIO}_{(\text{p})}$ амфотерна – окислительные свойства;

$\text{HClO}_{(\text{p})} > \text{HClO}_{2(\text{p})} > \text{HClO}_{3(\text{p})} > \text{HClO}_{4(\text{p})}$ – окислительные свойства в обычных условиях;
 $\text{HClO}_{(\text{p})} < \text{HClO}_{2(\text{p})} < \text{HClO}_{3(\text{p})} < \text{HClO}_{4(\text{p})}$ – окислительные свойства в темноте и на холоду;
 $\text{HClO}_{(\text{p})\text{слаб}} < \text{HClO}_{2(\text{p})\text{сред}} < \text{HClO}_{3(\text{p})\text{силь}} < \text{HClO}_{4(\text{p})\text{силь}}$ – кислотные свойства; $3\text{HNO}_{(\text{p})} = 2\text{H}\text{N}\text{O}_2 + \text{H}\text{NO}_3$; $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ – скорость разложения; $\text{HClO}_{3(\text{p})} > \text{HBrO}_{3(\text{p})} > \text{HIO}_{3(\text{p})}$ – сила кислот и окислительные свойства; $\text{ClO}_3^- = \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$ – окислительные свойства;

$\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ – растворимость; $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ – термодинамическая стабильность; $\text{HClO}_4 \text{ сильная} > \text{HBrO}_4 \text{ сильная} > \text{HIO}_4 \text{ (H}_5\text{IO}_6\text{)слабая}$ – кислотные свойства;

$\text{HClO}_{4(\text{p})}$ – в разбавленных растворах окислительные свойства не проявляет: $\text{HClO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6 \text{ сильный}$ – окислительные свойства



$2\text{HClO}_{(p)} = \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (в темноте); $3\text{HClO}_{(p)} = 2\text{HCl}\uparrow + \text{HClO}_3$ (60–80 °C)

$2\text{HClO}_{(p)} = \text{HCl} + \text{HClO}_2$, $3\text{HClO}_2 = \text{HCl}\uparrow + 2\text{HClO}_3$ конкурирующие реакции

$3\text{HClO}_{(p)} = 2\text{HCl}\uparrow + \text{HClO}_3$ (t) при хранении

$4\text{HClO}_{3(p)} = 3\text{HClO}_4 + \text{HCl}\uparrow$

$2\text{HClO}_{(p)} + \text{NaClO}_{(r)} = \text{NaClO}_3 + \text{HCl}$ (ОВР с переносом кислорода)

$\text{HClO}_{(p)} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (ОВР с переносом кислорода)

$5\text{HClO}_{(p)} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{O}_3 + 5\text{HCl}$

$2\text{NaClO}_{(r)} + 4\text{HCl}_{(p)} = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

$3\text{KClO}_{(p)} = 2\text{KCl} + \text{KClO}_3$ (t)

$\text{NaClO}_{(p)} + 6\text{KI}_{(p)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(p)} = \text{NaCl} + 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NaClO}_{(p)} + \text{MnCl}_{2(p)} + 4\text{NaOH}_{(p)} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Соединения состава $\text{H}\Gamma\text{O}_2$ и $\text{Me}\Gamma\text{O}_2$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br} < \text{I}$) для остальных галогенов не характерны.

В присутствии примесей:

$4\text{HClO}_2 = 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{HClO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 $5\text{HClO}_2 = 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{HClO}_2 = \text{HCl} + 2\text{HClO}_3$, $\text{HClO}_2 = \text{HCl} + \text{O}_2\uparrow$ } конкурирующие реакции

$3\text{HClO}_{3(40\% \text{ p})} = \text{HClO}_4 + 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (при упаривании раствора в вакууме, МИД)

$8\text{HClO}_{3(30\% \text{ p})} = 4\text{HClO}_{4(ж)} + 2\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{HClO}_{3(p)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{3(p)} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$; $\text{HClO}_{3(p)} + 5\text{HCl} = 3\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

$5\text{HClO}_{3(p)} + 6\text{P} + 9\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

$4\text{KClO}_{3(r)} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(r)} = 4\text{KCl} + 6\text{CO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ (бурно – после поджигания)

$8\text{KClO}_{3(r)} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(r)} = 8\text{KCl} + 12\text{CO}_2\uparrow + 11\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ (в присутствии H_2SO_4 воспламеняется)

$\text{KClO}_{3(r)} + 6\text{HCl}_{(к)} = 3\text{Cl}_2\uparrow + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$3\text{KClO}_{3(r)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(к)} = 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{KClO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (0 °C, взрыв)

$2\text{KClO}_{3(p)} + 12\text{KI}_{(p)} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(p)} = 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{I}_2 + 2\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$

$4\text{MeClO}_{3(пл)} = 3\text{MeClO}_4 + \text{MeCl}$ ($\text{Li} \rightarrow 270$ °C, $\text{Na} \rightarrow 265$ °C, $\text{K} \rightarrow 400$ °C, МИД)

$\text{KClO}_{3(p)} + 3\text{H}_2 = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (кат: Pd – даже в темноте и на холоду)

$2\text{KClO}_{3(r)} + 3\text{S}_{(r)} = 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2\uparrow$ (трение, удар)

$2\text{KClO}_{3(r)} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KH}(\text{IO}_3)_2 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{KOH}$ или

$11\text{KClO}_{3(r)} + 6\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{KH}(\text{IO}_3)_2 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 5\text{KCl}$ (t)

$5\text{KClO}_{3(r)} + 6\text{P}_{(r)} = 5\text{KCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$ (t); $2\text{KClO}_{3(r)} + 3\text{C}_{(r)} = 2\text{KCl} + 3\text{CO}_2\uparrow$ (t)

$3\text{KClO}_{3(r)} + \text{Sb}_2\text{S}_{3(r)} = 3\text{KCl} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2\uparrow$ (t)

$2\text{KClO}_{3(r)} = 2\text{KCl}_{(r)} + 3\text{O}_2\uparrow$ (150–300 °C, кат: MnO_2 или Fe_2O_3)

$\text{KClO}_3(\text{сухой}) + \text{F}_2(r) = \text{ClO}_3\text{F}\uparrow_{\text{фторхлортриоксид}} + \text{KF}$

$4\text{KClO}_3(\text{расплав}) = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ (400–500 °C, осторожное прокалывание)

$\text{KClO}_4(\text{расплав}) = \text{KCl}_{(r)} + \text{O}_2\uparrow$ ($t > 550$ °C)

$\text{MeIO}_3(\text{пл}) \rightarrow$ не дисмутирует, MeIO_4 и MeI не образуются

$\text{MeBrO}_3(\text{пл}) \rightarrow$ не дисмутирует, MeBrO_4 и MeBr не образуются

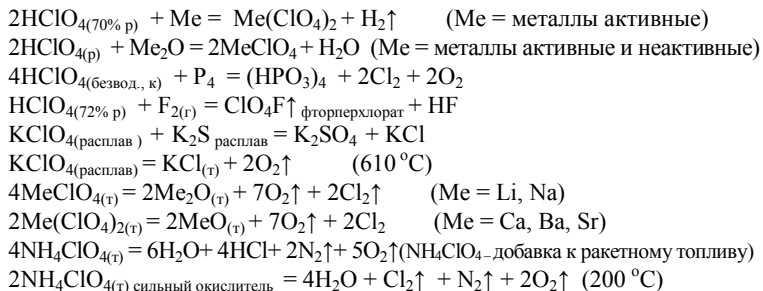
$\text{KClO}_3(p) \rightarrow$ не дисмутирует даже при кипячении раствора

$2\text{NH}_4\text{ClO}_{3(r)} = 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{N}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ (t)

$\text{HClO}_{4(p)} + [\text{H}, \text{HI}, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2]$ восстановители \neq нет реакции

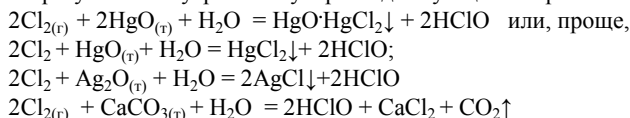
$4\text{HClO}_{4(к)} = 4\text{ClO}_2\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (при хранении и нагревании до 92 °C)

$4\text{HClO}_{4(к)} = 2\text{Cl}_2\uparrow + 7\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

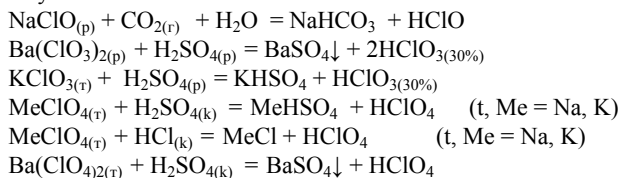


Получение оксокислот и их солей

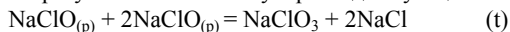
– в результате внутримолекулярной дисмутации хлора:



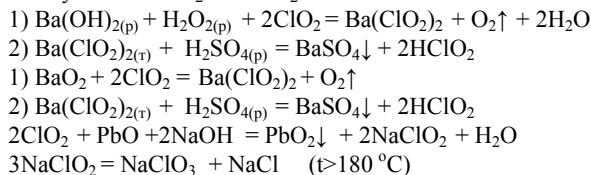
– путем вытеснения более сильной кислотой:



– в результате межмолекулярной дисмутации:



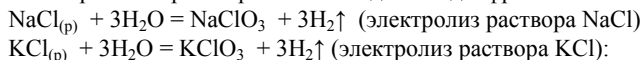
– получение HClO_2 из ClO_2 :



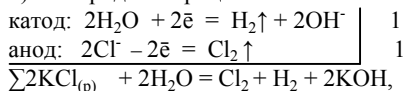
– путем реакции обмена:



– электролизом растворов галогенидов без диафрагмы:



1) электродные процессы:



2) далее в растворе: $\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{KOH}_{(\text{p})} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$,

3) далее на аноде последовательно идут процессы окисления:

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+$ (окисление на аноде)

$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+$ (окисление на аноде)

Суммарный процесс на аноде имеет вид:

$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$

Окончательно в одну стадию можно записать:

$\text{KCl}_{(\text{p})} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ (электролиз раствора KCl без диафрагмы):

катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ | 3

анод: $\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\bar{\text{e}} = \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$ | 1

– электролизом растворов MeClO_3 :

$\text{KClO}_{3(\text{p})} + \text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_{4 \text{анод}} + \text{H}_2\uparrow_{\text{катод}}$:

катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ | 1

анод: $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{\text{e}} = \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$ | 1

Хлорная или белильная известь $[\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2]$ или CaOCl_2

$2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{взвесь в воде})} = [\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$ (30 °C)

или $\text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{p})} = \text{H}_2\text{O} + \text{CaOCl}_{2 \text{(хлорная известь или хлорка)}}$

$\text{CaOCl}_{2(\text{k})} + 2\text{HCl}_{(\text{k})} = \text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CaOCl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})} = \text{CaSO}_4\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$6\text{CaOCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 2\text{CHCl}_3 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{CaOCl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})} = \text{HClO} + \text{HCl} + \text{CaSO}_4$

$2\text{CaOCl}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{HClO} + \text{CaCl}_2$ на воздухе или

$2\text{CaOCl}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Cl}_2\text{O}\uparrow + \text{CaCl}_2$ на воздухе

$\text{CaOCl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{CaOHCl}$

$2\text{CaOCl}_{2(\text{г, хлорка})} = 2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2\uparrow$ (t, в присутствии солей кобальта)

$2\text{CaOCl}_{2(\text{r})} = 2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2\uparrow$

$6\text{CaOCl}_{2(\text{r})} = 5\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ (t)

Аналитические реакции аниона Cl^-

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow_{\text{белый}}$ (в азотнокислой среде)

$\text{AgCl} + \text{кислоты}(\text{HCl}_{(\text{p})}, \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}, \text{HNO}_{3(\text{p})}) \neq$

$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{p, изб})} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_{(\text{p})} + 2\text{HNO}_{3(\text{p})} = \text{AgCl}\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

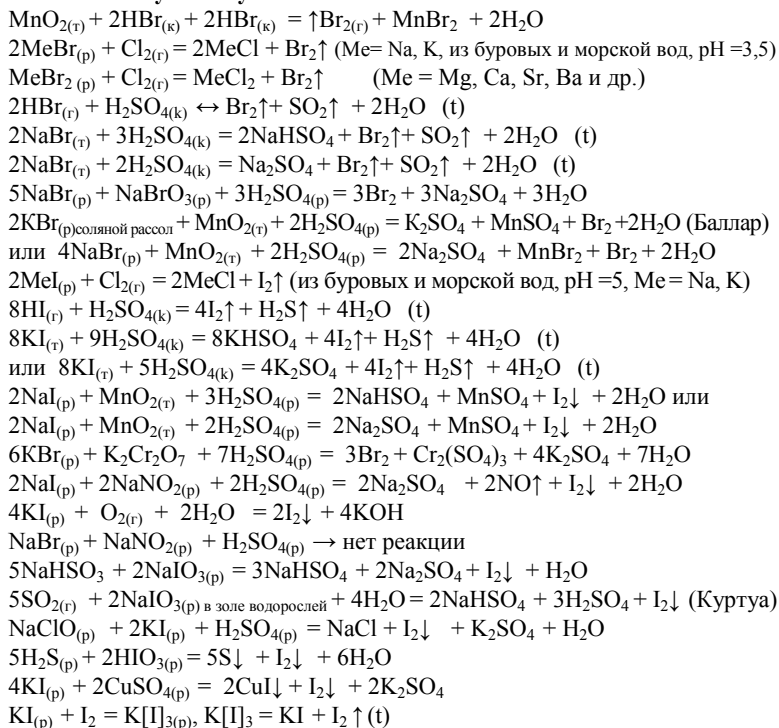
$\text{MnO}_{2(\text{r})} + 4\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{Cl}_2\uparrow + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{KI}_{(\text{p., pH} < 7)} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{KCl}$ (крахмал синее)

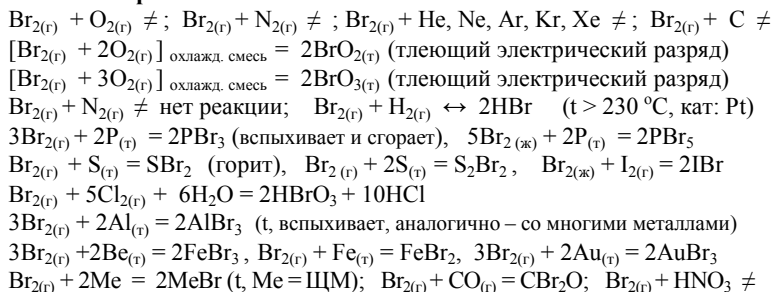
1.3.3. Химия брома и йода

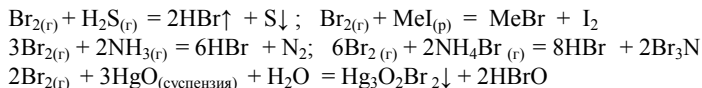
Бром – красно-бурная жидкость, пары – резкий удушливый запах, мало растворим в воде – «бромная вода»; йод – черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском и острым запахом, летуч, сублимируется, малорастворим в воде – «йодная вода», водный раствор в йодиде калия – KI₃.

Возможные пути получения



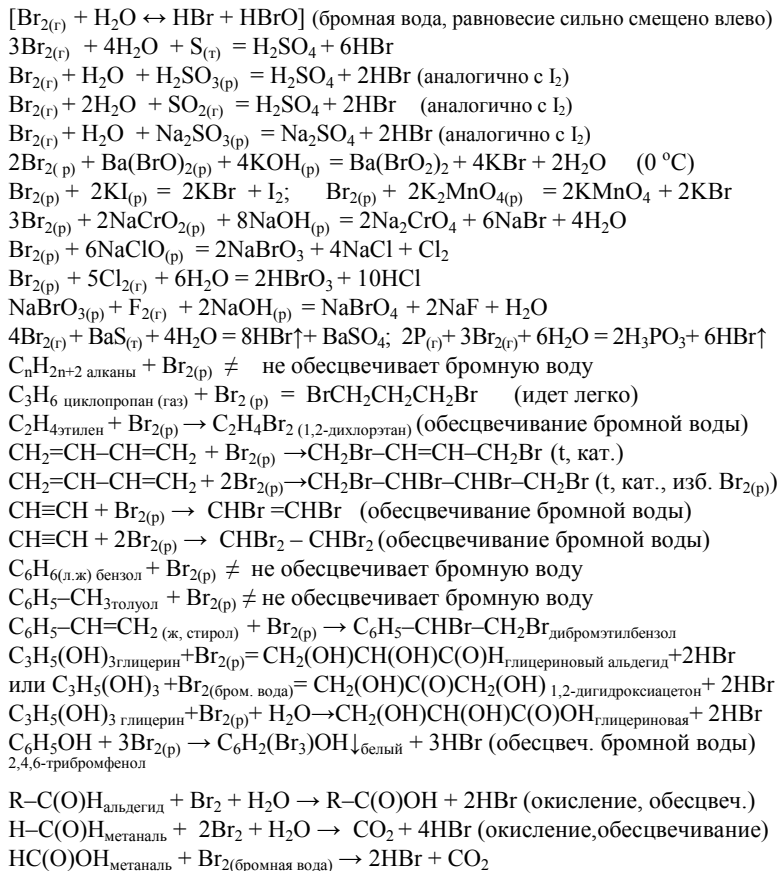
Свойства брома



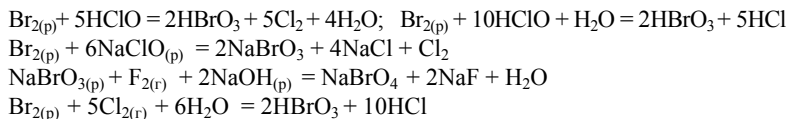


Свойства бромной воды

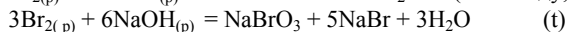
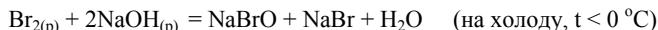
– окислительные свойства:



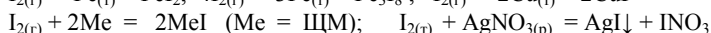
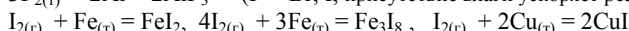
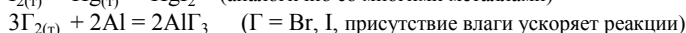
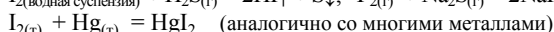
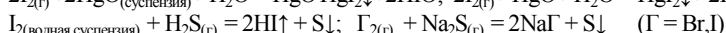
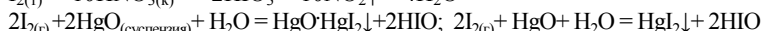
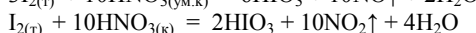
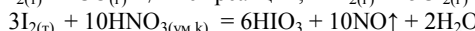
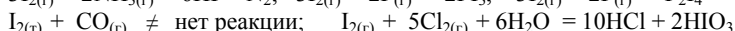
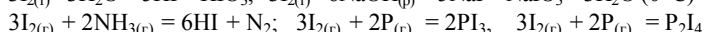
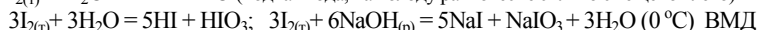
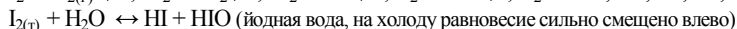
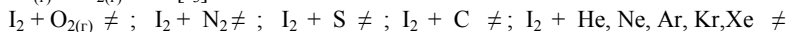
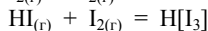
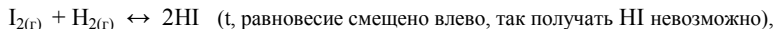
– восстановительные свойства:



– окислительно-восстановительные свойства:



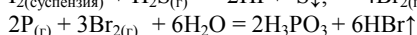
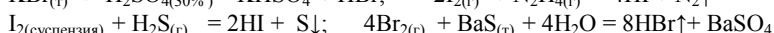
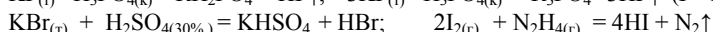
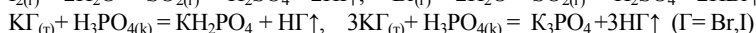
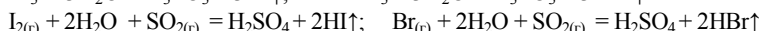
Окислительно-восстановительные свойства йода



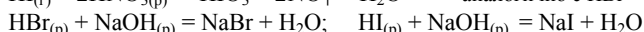
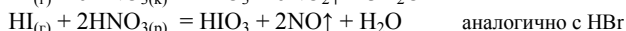
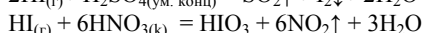
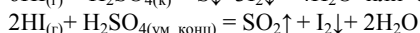
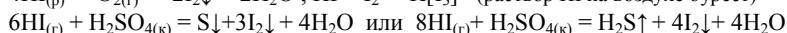
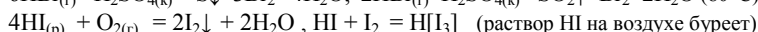
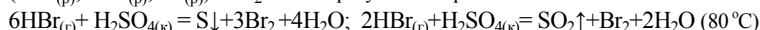
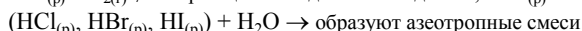
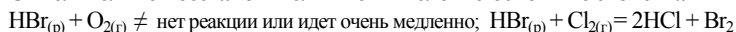
Галогеноводороды брома и йода

При обычных условиях – газообразные вещества, хорошая растворимость в воде – сильные кислоты, более сильные восстановители, чем хлороводород.

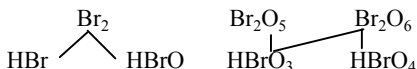
Получение HBr и HI



Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства HBr и HI



Оксиды и оксокислоты брома



$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HBrO} + \text{HBr}$ (бромная вода, равновесие сильно смещено влево)

$\text{HBrO}_{(\text{p})} = \text{HBr}\uparrow + [\text{O}], \quad 2\text{HBrO} = 2\text{HBr}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

$3\text{HBrO}_{(\text{p})} \leftrightarrow 2\text{HBr}\uparrow + \text{HBrO}_3$ (в щелочных растворах, концентрация HBrO в кислых растворах мала)

$5\text{HBrO}_{(\text{p})} = 2\text{Br}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HBrO}_3$ (вследствие реакции между HBrO и HBr)

$\text{Br}_{2(\text{p})} + 2\text{NaOH}_{(\text{p})} \leftrightarrow \text{NaBrO} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O} \quad (1), \quad 3\text{NaBrO} \leftrightarrow 2\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 \quad (2),$

$3\text{Br}_{2(\text{p})} + 6\text{NaOH} \leftrightarrow 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (при суммировании реакций (1) и (2))

$2\text{NaBrO}_{3(\text{p})} + \text{I}_2 = \text{NaIO}_3 + \text{Br}_2 \quad (\text{I} - \text{Cl}, \text{I}, \text{ в кислой среде})$

$\text{Br}_{2(\text{p})} + 5\text{Cl}_{2(\text{p})} + 12\text{MeOH}_{(\text{p})} = 2\text{MeBrO}_3 + 10\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} \quad (\text{Me} - \text{ЩЭ})$

$\text{KBr}_{(\text{p})} + 3\text{Cl}_{2(\text{p})} + 6\text{MeOH}_{(\text{p})} = \text{MeBrO}_3^* + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{Me} - \text{ЩЭ})$

* $\text{MeBrO}_{3(\text{пл})} \rightarrow$ дисмутация не имеет место, MeBrO_4 и MeBr не образуются

$2\text{MeBrO}_{3(\text{пл})} = 2\text{MeBr} + 3\text{O}_2\uparrow \quad (\text{Me} - \text{ЩЭ}, \text{ЩЗЭ}, \text{Ag})$

$2\text{KBrO}_{3(\text{пл})} = 2\text{KBr} + 3\text{O}_2\uparrow \quad (300-500^\circ\text{C}, \text{ без катализатора})$

$2\text{Me}(\text{BrO}_3)_{2(\text{т})} = 2\text{MeO} + 2\text{Br}_2\uparrow + 5\text{O}_2\uparrow \quad (\text{Me} = \text{Mg}, \text{ переходные элементы, лантаниды})$

$2\text{MeBrO}_{3(\text{пл})} + 2\text{S}_{(\text{пл})} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2\uparrow + \text{SO}_2\uparrow \quad (\text{Me} - \text{ЩМ})$

$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_{2(\text{p})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = 2\text{HBrO}_3 + \text{BaSO}_4\downarrow$

$5\text{AgBrO}_{3(\text{т})} + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{AgBr}\downarrow + 6\text{HBrO}_3$

$4\text{HBrO}_{3(50\%, \text{ p})} = 2\text{Br}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2\uparrow$ (при упаривании раствора в вакууме)

$\text{HBrO}_{3(50\%, \text{ p})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{3(\text{p})} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$

$\text{NaBrO}_{3(\text{p})} + \text{F}_{2(\text{т})} + 2\text{NaOH}_{(\text{p})} = \text{NaBrO}_4 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$

Для Br образование HBrO_2 и NaBrO_2 не характерно, но получено $\text{Me}(\text{BrO}_2)_2$:

$\text{Me}(\text{BrO})_2 + 2\text{Br}_2 + 4\text{KOH} = \text{Me}(\text{BrO}_2)_2 + 4\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (0^\circ\text{C}, \text{ Me} - \text{Ba, Sr})$

$2\text{Br}_{2(\text{т})} + \text{HgO}_{(\text{т})} = \text{Br}_2\text{O} + \text{HgBr}_2$

$2\text{Br}_2\text{O}_{(\text{т})} = 2\text{Br}_2 + \text{O}_2 \quad (-18^\circ\text{C}, \text{ плавится с разложением})$

$4\text{BrO}_{2(\text{плав})} = \text{Br}_2\text{O} + \text{Br}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2 \quad (-40^\circ\text{C}, \text{ плавится с разложением в вакууме})$

$\text{Br}_{2(\text{т})} + 4\text{O}_{3(\text{т})} = 2\text{BrO}_2 + 4\text{O}_2\uparrow \quad (\text{охлаждение жидким кислородом})$

$\text{Br}_{2(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{т})} = 2\text{BrO}_2 \quad (\text{в тлеющем разряде}), \quad 2\text{BrO}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{O}_2\uparrow \quad (0^\circ\text{C})$

$6\text{BrO}_{2(\text{т})} + 6\text{NaOH} = 5\text{NaBrO}_3 + \text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{т})$

$\text{Br}_{2(\text{т})} + 3\text{O}_{3(\text{т})} = \text{Br}_2\text{O}_5 + 2\text{O}_2\uparrow, \quad \text{Br}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HBrO}_3$

$3\text{Br}_{2(\text{ж})} + 6\text{O}_{3(\text{т})} = 2\text{Br}_3\text{O}_8 + \text{O}_2\uparrow; \quad \text{Br}_2 + 2\text{O}_{3(\text{т})} = \text{Br}_2\text{O}_6 \quad (\text{в органических растворителях})$

$\text{Br}_2\text{O}_{6(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \text{HBrO}_4 \quad \text{или} \quad 2\text{BrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \text{HBrO}_4$

$2\text{HBrO}_4 = 2\text{HBrO}_3 + \text{O}_2$

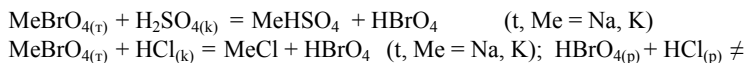
Получение MeBrO_4 и HBrO_4

$\text{MeBrO}_{3(\text{p})} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeBrO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ (электролиз раствора, $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$):

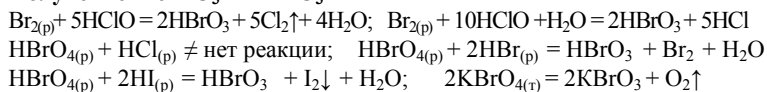
катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	1
анод: $\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+$	

$\text{MeBrO}_{3(\text{p})} + \text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MeBrO}_4 + \text{Xe} + 2\text{HF} \quad (\text{Me} = \text{ЩЭ})$

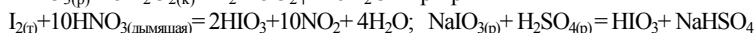
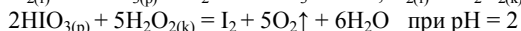
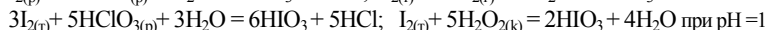
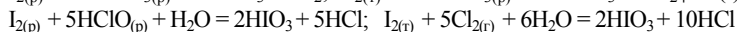
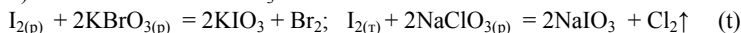
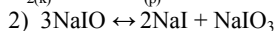
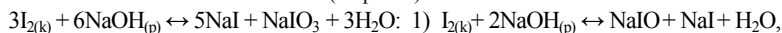
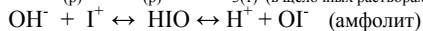
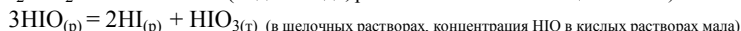
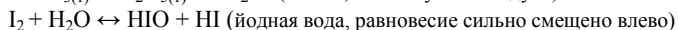
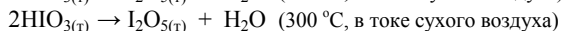
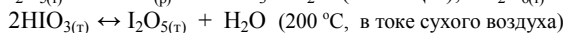
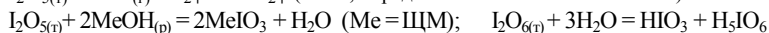
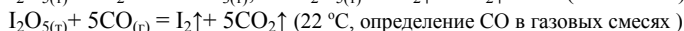
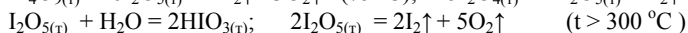
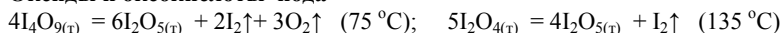
$\text{MeBrO}_{3(\text{p})} + \text{F}_{2(\text{т})} + 2\text{MeOH}_{(\text{p})} = \text{MeBrO}_4 + 2\text{MeF} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{Me} = \text{ЩЭ})$



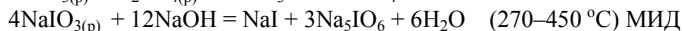
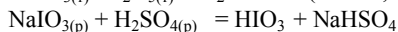
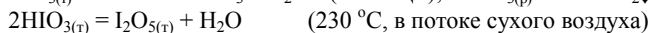
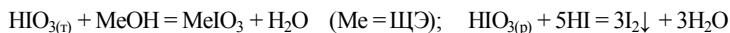
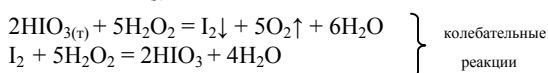
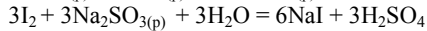
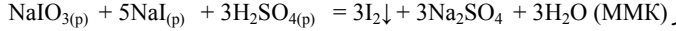
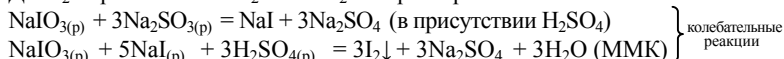
Получение MeBrO_3 и HBrO_3



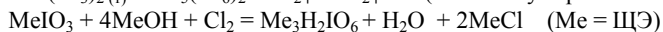
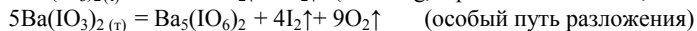
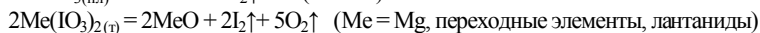
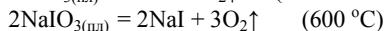
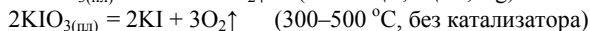
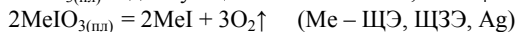
Оксиды и оксокислоты йода

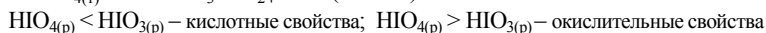
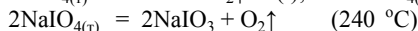
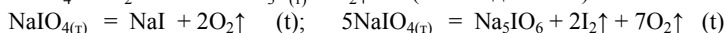
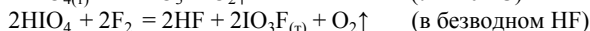
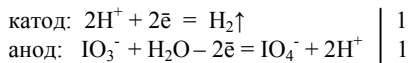
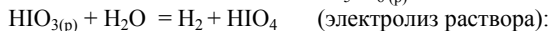
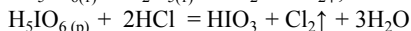
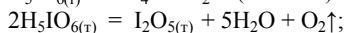
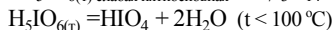
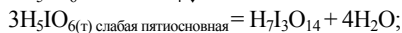
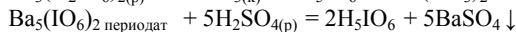
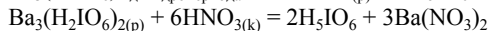
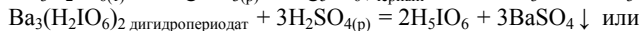
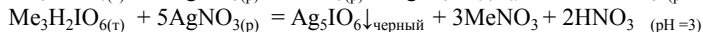
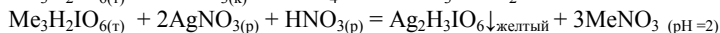
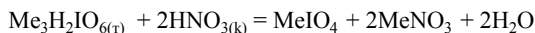
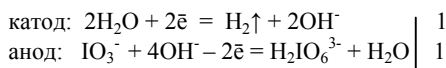
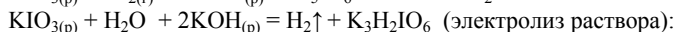
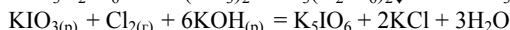
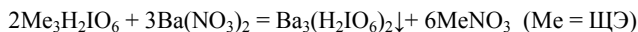


Для I_2 образование HIO_2 и NaIO_2 нехарактерно.

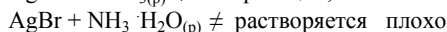
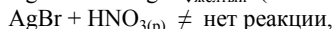
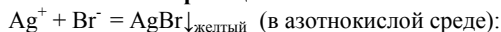


$\text{MeIO}_{3(\text{пл})} \rightarrow$ дисмутация не имеет место, MeIO_4 и MeI не образуются

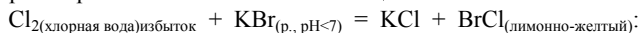




Аналитические реакции аниона Br⁻



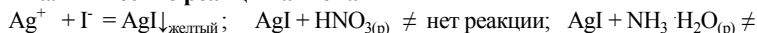
$\text{Cl}_{2(\text{хлорная вода})} + 2\text{KBr}_{(\text{р., pH}<7)} = 2\text{KCl} + \text{Br}_{2(\text{бурый раствор})}$, Br₂ окрашивает органический растворитель в соломенно-желтый цвет



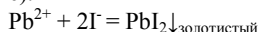
*имеет место реакция $\text{Cl}_{2(\text{p})} + \text{Br}_{2(\text{p})} = 2\text{BrCl}$, красно-бурый цвет переходит в желтый

*фуксин, обесцвеченный гидросульфитом, окрашивается Br⁻.

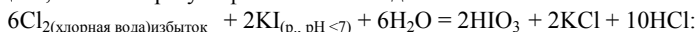
Аналитические реакции аниона I⁻



нет реакции (в отличие от хлоридов и бромидов серебра, растворимых в аммиаке).



$\text{Cl}_2(\text{хлорная вода}) + 2\text{KI}_{(\text{p., pH} < 7)} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{KCl}$, крахмала окрашивается йодом в синий цвет, бензол образует фиолетовый осадок



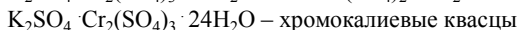
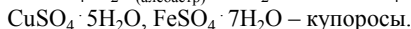
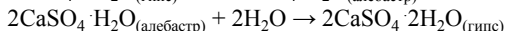
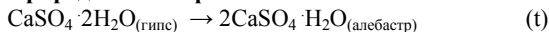
*из-за реакции $5\text{Cl}_{2(\text{p})} + \text{I}_{2(\text{p})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$ фиолетовая окраска растворов исчезает.



1.4. Химия серы, селена и теллура

Аллотропные модификации серы: ромбическая – более устойчивая, плав. при 112,8 °C; моноклинная (циклические молекулы S_8), плав. при 119,3 °C, и пластическая малоустойчивая (спиральная цепь S_n), кристаллическая решетка молекулярная, в парах: $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_6$ 450 °C, $\text{S}_6 \rightarrow \text{S}_4$ 650 °C, $\text{S}_4 \rightarrow \text{S}_2$ 900 °C, $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}$ 1500 °C.

Природные минералы



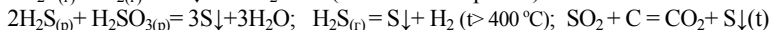
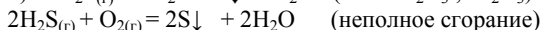
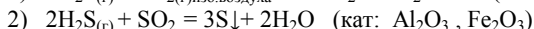
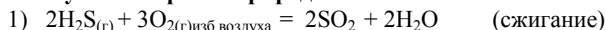
FeS_2 – серный (железный) колчедан, пирит, FeCuS_2 – медный колчедан, халькопирит, ZnS – цинковая обманка, PbS_{2013} свинцовый блеск, Cu_2S – медный блеск, халькозин.

Получение серы, селена, теллура и полония

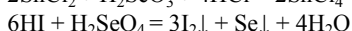
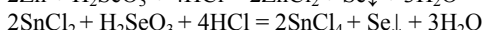
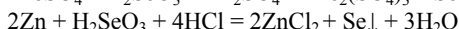
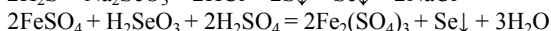
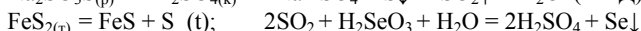
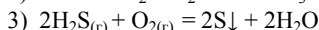
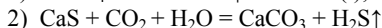
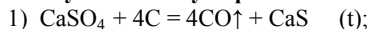
– получение самородной серы:

Самородную серу расплавляют перегретым паром (150 °C) и выдавливают из-под земли сжатым воздухом.

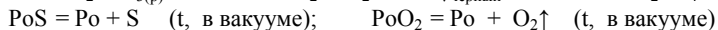
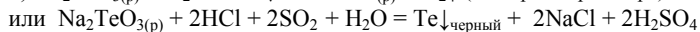
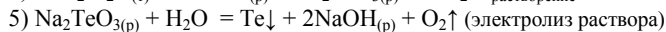
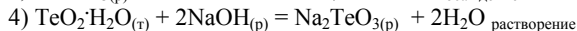
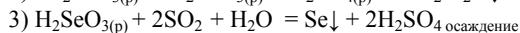
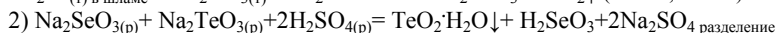
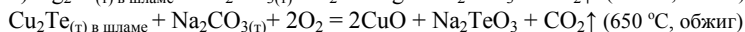
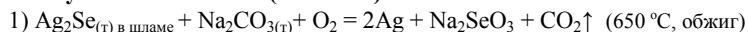
– получение серы из природных газов:



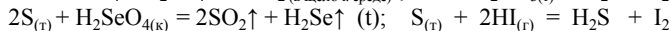
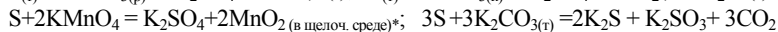
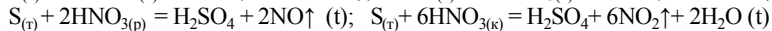
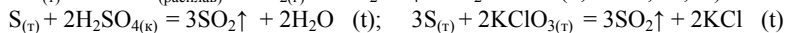
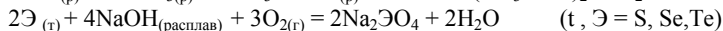
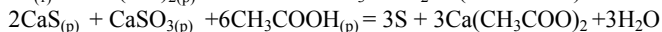
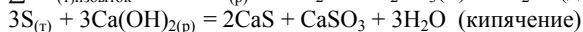
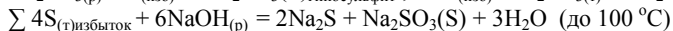
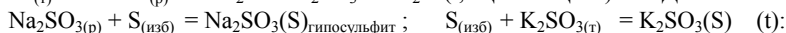
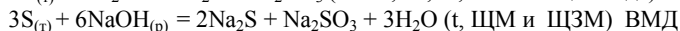
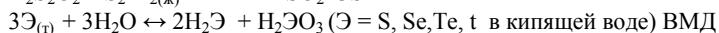
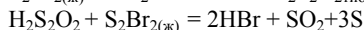
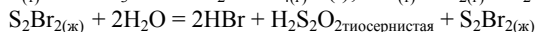
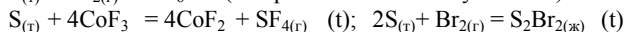
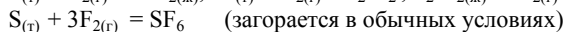
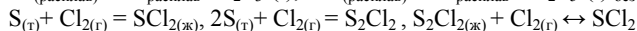
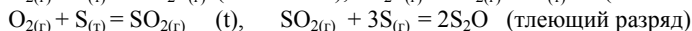
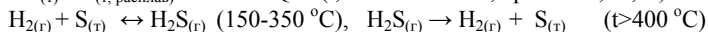
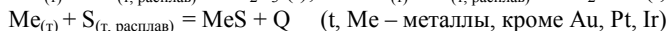
– получение из сульфатов и кислот:



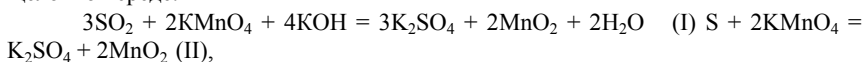
– получение из шламов (остатков):



Окислительно-восстановительные свойства серы, селена, теллура и полония

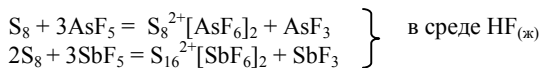


*Вещество, при помощи которого создается определенная среда, не всегда входит в окончательное уравнение реакции, например, реакции, протекающие в щелочной среде:



$3\text{H}_2\text{S} + 8\text{KMnO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{III})$. Таким образом, с точки зрения подбора коэффициентов вводимая в систему для создания определенной среды щелочь или кислота ведет себя подобно воде: она может участво-

вать в реакции (I), не участвовать в ней (II) или даже дополнительно получаться в результате реакции (III).



$\text{S} + \text{HCl}_{(\text{p})} \neq$; $\text{Se} + \text{HCl}_{(\text{p})} \neq$; $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \neq$; $\text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \neq$ нет реакции

$\text{Po} + 2\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{PoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$; $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ (100–160 °C)

$\text{Po} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{PoSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$; $\text{Se} + 4\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$3\text{Se} + 4\text{HNO}_{3(\text{p})} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}\uparrow$

$\text{Te} + 4\text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ или

$2\text{Te} + 8\text{HNO}_{3(\text{к})} + \text{HNO}_{3(\text{к})} = \text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3 \text{ оксигидроксонитрат} + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$3\text{Se} + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$3\text{Te} + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$\text{Se} + \text{O}_2 = \text{SeO}_2$ (t, также с Te); $\text{Se} + \text{Cl}_2 = \text{SeCl}_2$ (t, также с Te)

$\text{Se} + 2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl}$ (t, также с Te)

$\text{Se} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{Se}$ (t, сплавление, также с Te)

$\text{Se}_{(\text{т})} + 2\text{KNO}_{3(\text{т})} = \text{K}_2\text{SeO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$ (t, сплавление)

$\text{Se} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{Se}$ (400 °C); $\text{Te} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции

Открытие серы

1) серосодержащее вещество + $\text{Na}_{(\text{сплавление})} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$

2) $\text{Na}_2\text{S}_{(\text{p})} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})} = \text{PbS}_{\downarrow \text{черный}} + 2\text{NaNO}_3$

Водородные соединения

H_2S , H_2Se , H_2Te и H_2Po – ковалентные гидриды, H_2S (моносulfан) – ядовитый газ, водный раствор – слабая кислота, $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ – сила кислот и восстановительные свойства, H_2S – ядовитый бесцветный газ с неприятным запахом, очень токсичен, угловое строение, водный раствор – слабая кислота, SP^3 -гибридизация, валентный угол 92°

Возможные пути получения

$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ (150–350 °C, равновесие сминуто вправо)

$\text{S}_{(\text{расплав})} + \text{парафин} + \text{асбест} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ (t > 170 °C); $\text{H}_2 + \text{Se}_{(\text{расплав})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{Se}\uparrow$ (t)

$\text{Fe}_2\text{S}_{3(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ (t); $\text{Al}_2\text{S}_{3(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$

$\text{MeS}_{(\text{т})} + 2\text{HCl}_{(\text{п})} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ (Me = ШЗМ, Fe, Zn и др)

$\text{Me}_2\text{S}_{(\text{п})} + 2\text{HCl}_{(\text{п})} = 2\text{MeCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ (Me = ШМ)

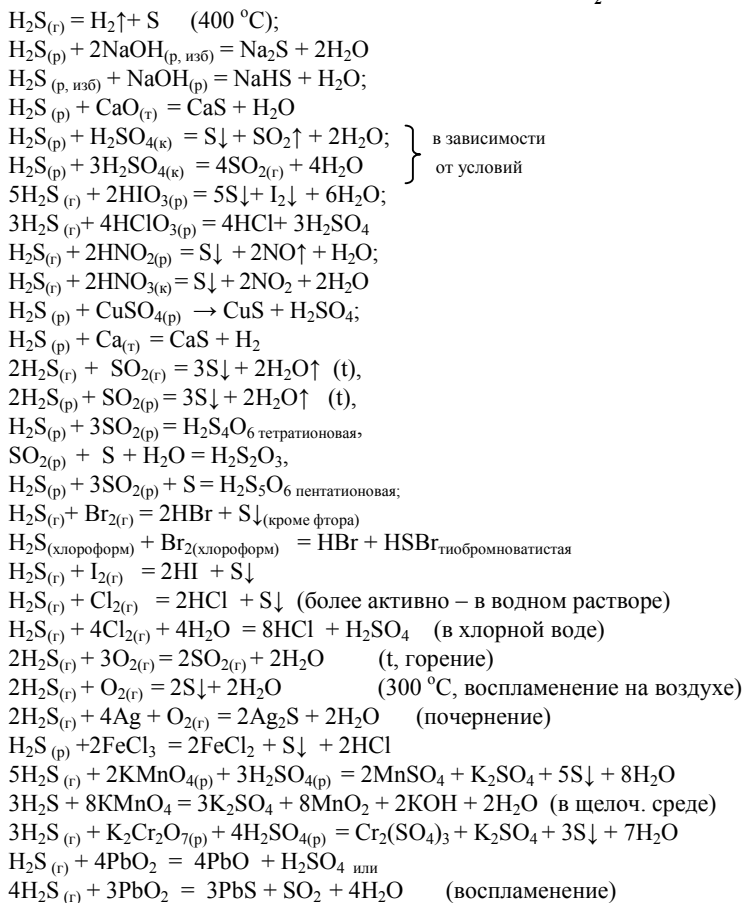
$\text{Al}_2\text{Se}_{3(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{Se}\uparrow$; $\text{FeSe}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{п})} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{Se}\uparrow$

$\text{Al}_2\text{Te}_{3(\text{т})} + 6\text{HCl}_{(\text{п})} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{Te}\uparrow$; $\text{MgSe}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{п})} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{Se}\uparrow$

$\text{Fe}_2\text{Te}_{3(\text{т})} + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{Te}\uparrow$

$2\text{Te}_{(\text{т})\text{катод}} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{Te}\uparrow_{\text{катод}} + \text{O}_2\uparrow$ (электролиз р. H_2SO_4 на Те-ом катоде, –20 °C)

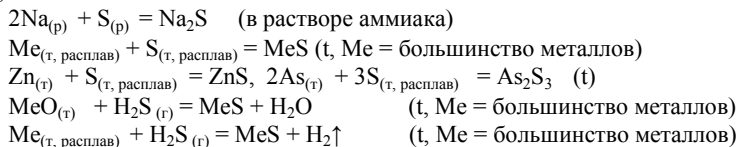
Кислотно-основные и восстановительные свойства H_2S

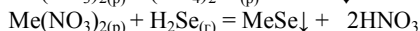
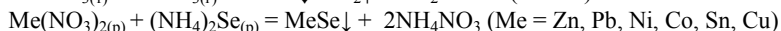
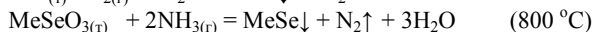
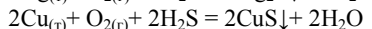
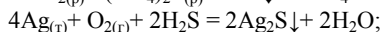
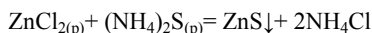
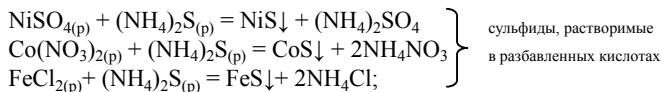
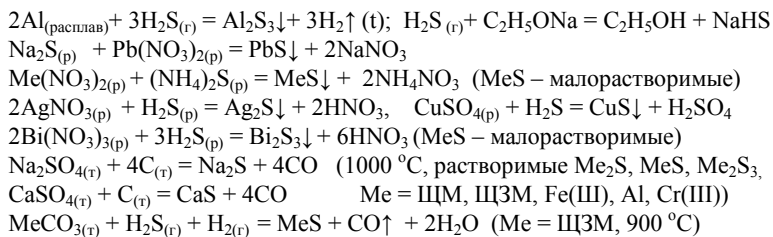


Получение и свойства сульфидов

- растворимые в воде Me_2S образованы ЩМ , ЩЗМ и NH_4^+ ;
- растворимые в $\text{HCl}_{(p)}$ сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{La}$);
- растворимые в HNO_3 сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Bi}$);
- растворимые в HNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(p)}$ сульфиды: $\text{Э}_2\text{S}_3$, ЭS_2 , $\text{Э}_2\text{S}_3$: $\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}$,

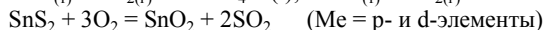
$\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Mo}$.



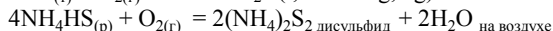
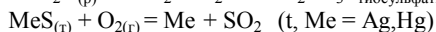
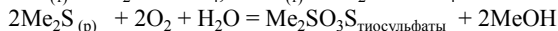
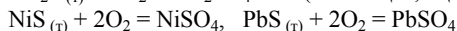


Сульфиды металлов Ba, Ca, Mg, Al, Cr(III), Fe(III) в водных растворах не могут быть получены, так как гидролизуются полностью.

Окисление кислородом

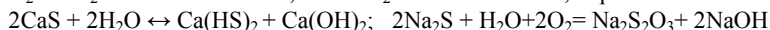
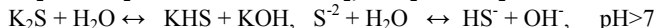
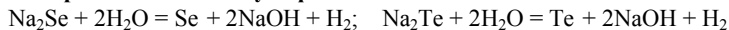


– во влажном состоянии при обычной температуре или незначительном нагревании:

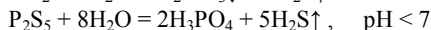
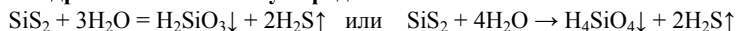


Гидролиз сульфидов

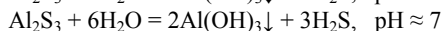
– гидролиз основных сульфидов:

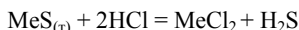


– гидролиз кислотных сульфидов:

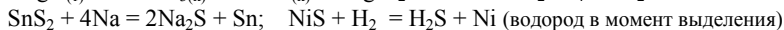
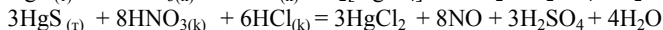
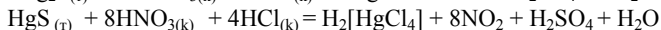
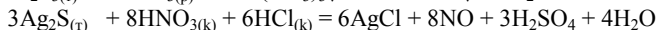
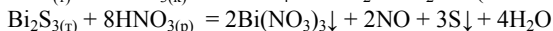
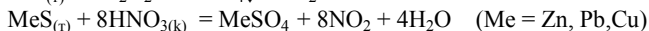
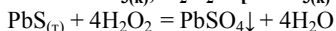
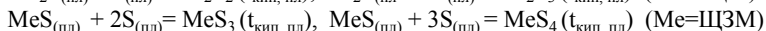
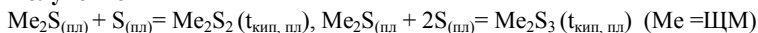


– гидролиз растворимых амфотерных сульфидов (Al_2S_3 , Fe_2S_3 , Cr_2S_3):

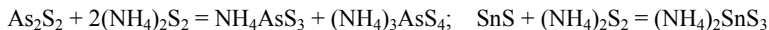
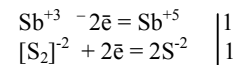


Разложение кислотами-неокислителями:

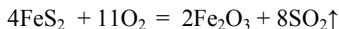
Сульфиды, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах, но растворимые в $\text{HNO}_{3(\text{k})}$, H_2O_2 и $[\text{HNO}_{3(\text{k})} + 3\text{HCl}_{(\text{k})}]$ (ZnS , CuS , CdS , PbS , Ag_2S):

**Персульфиды ($\text{H}_2[\text{S}_n]$, $n = 2-23$)****Получение****Окислительно-восстановительные свойства**

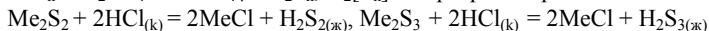
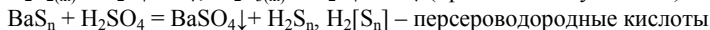
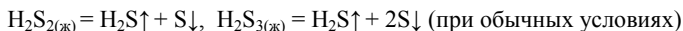
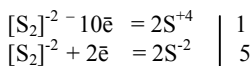
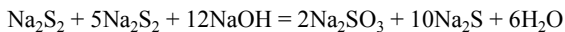
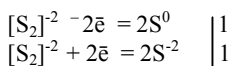
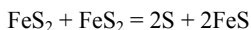
– окислительная способность:



– восстановительные свойства:

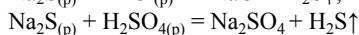
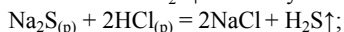


– окислительно-восстановительные свойства (ММД):



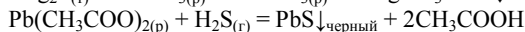
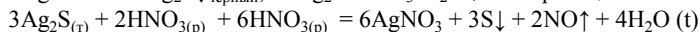
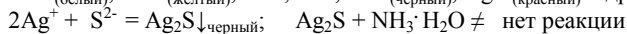
Аналитические реакции сульфид-иона S^{2-}

$S^{2-} + 2H^+ = H_2S \uparrow$ запах тухлых яиц:



Сульфид-анион с катионами многих тяжелых металлов образует разноцветные осадки:

ZnS (белый), CdS (желтый), CuS , PbS , NiS (черный), HgS (красный) и др.

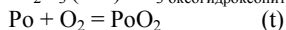
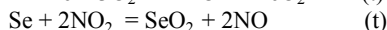
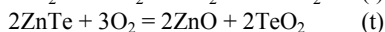
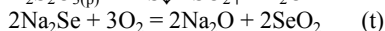
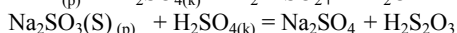
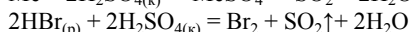
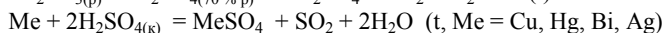
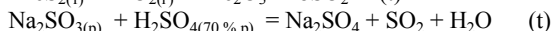
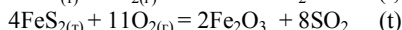
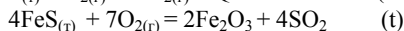
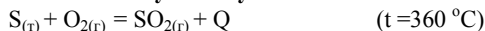


*Нитропруссид натрия в щелочном растворе дает с S^{2-} красно-фиолетовое окрашивание

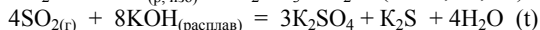
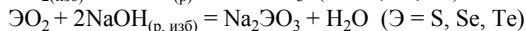
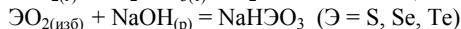
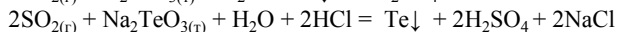
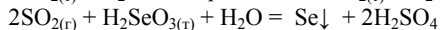
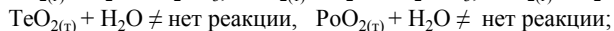
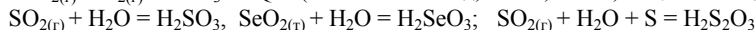
Диоксиды $ЭO_2$ серы, селена, теллура и полония

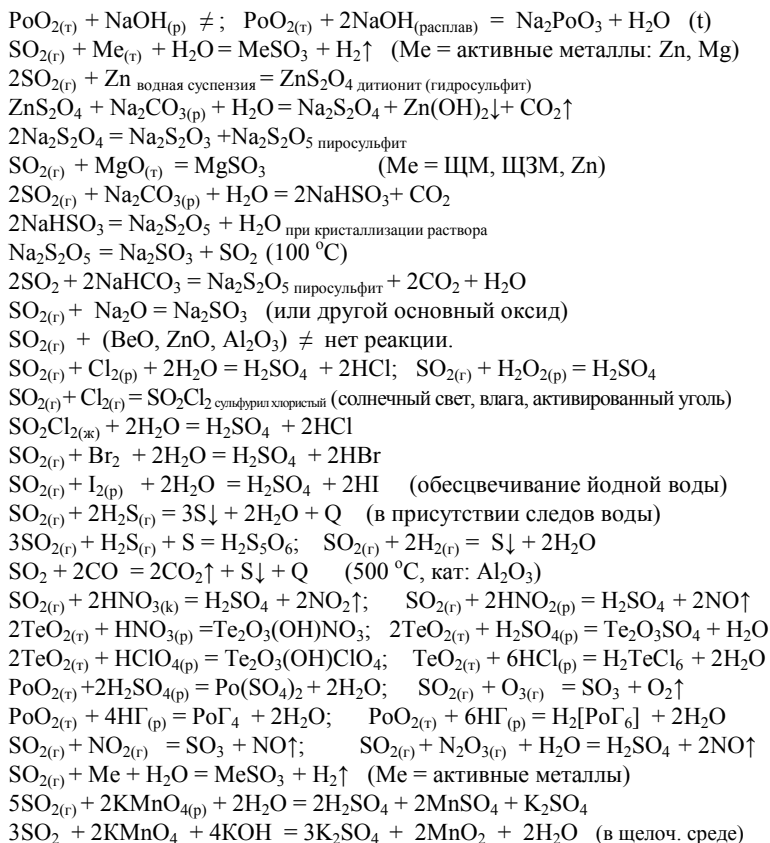
SO_2 – газ с резким запахом, токсичен, легко сгущается в жидкость, угловое строение, хорошо растворяется в воде, кислотный оксид, sp^2 -гибридизация, валент. угол 120° .

Возможные пути получения

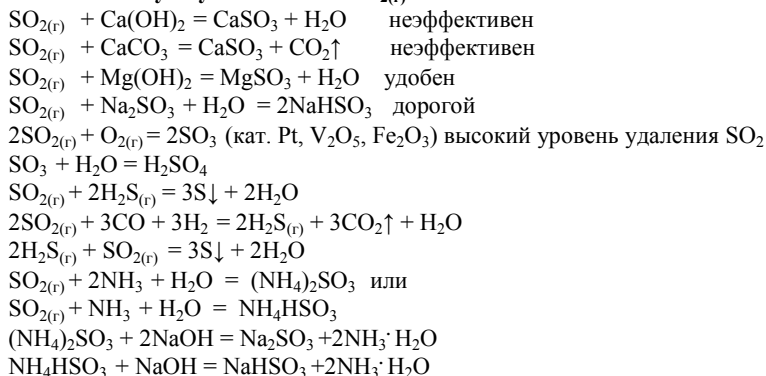


Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства диоксидов $ЭO_2$





Возможные пути улавливания $\text{SO}_{2(\text{г})}$

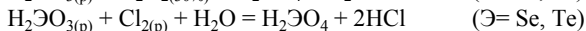
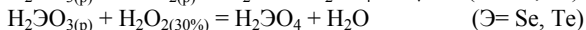
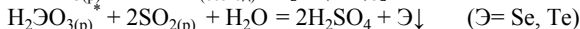
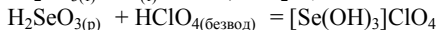
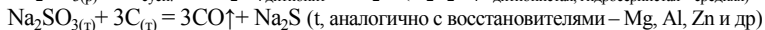
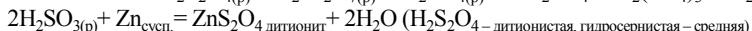
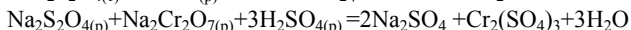
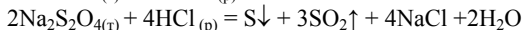
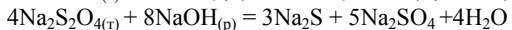
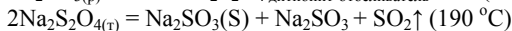
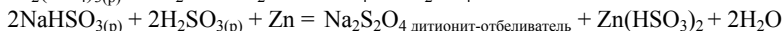
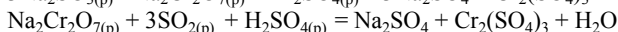
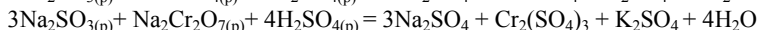
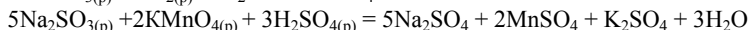
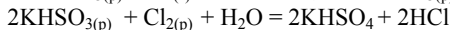
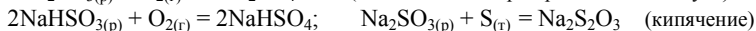
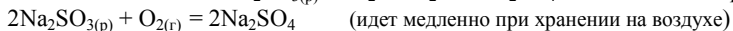
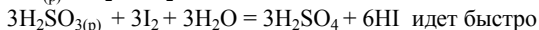
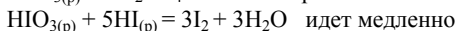
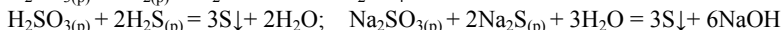
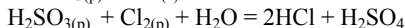
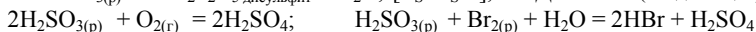
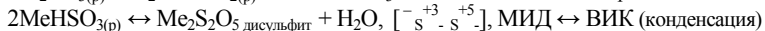
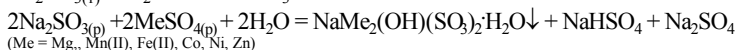
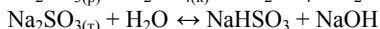
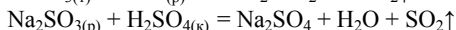
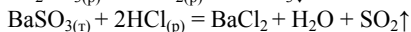
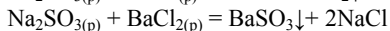
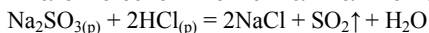


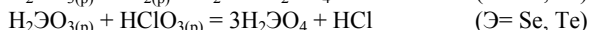
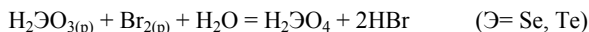
Сернистая, селенистая и теллуристая кислоты и их соли – сульфиты, селениты и теллуриты

Сернистая кислота H_2SO_3 из раствора не выделена, селенистая кислота H_2SeO_3 – белое кристаллическое вещество, теллуристая кислота $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – выпадает в виде белого осадка; $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – сила кислот и восстановительные свойства;

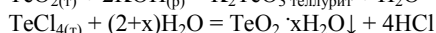
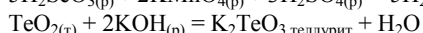
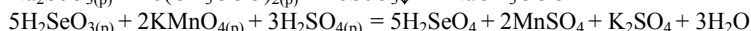
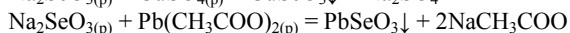
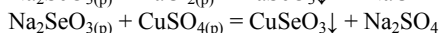
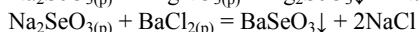
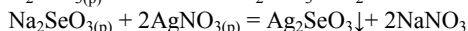
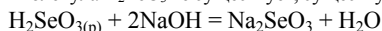
окислительные – возрастают, а затем убывают; из растворов выделены только кислые соли Rb и Cs

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства

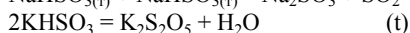
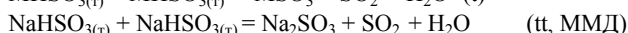
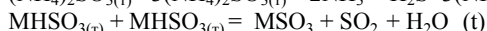
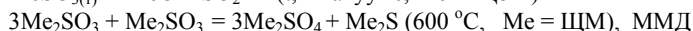
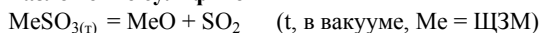




* молекула H_2TeO_3 не существует, существует гидратированный диоксид: $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

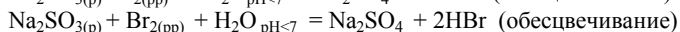
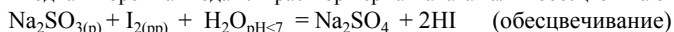


Разложение сульфитов

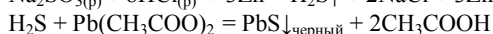
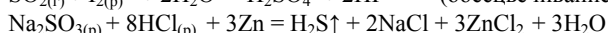
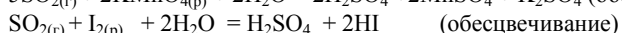
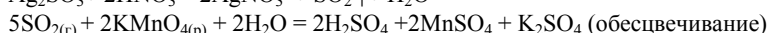
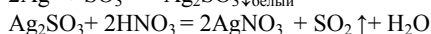
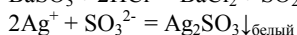
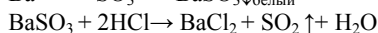
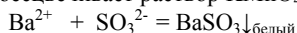


Реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

*Йодная и бромная вода или раствор перманганата калия обесцвечиваются:



*Разбавленные минеральные кислоты выделяют сернистый газ SO_2 , который обесцвечивает раствор KMnO_4 или йода:

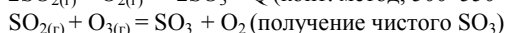
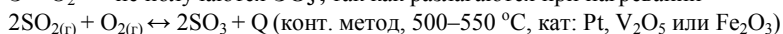


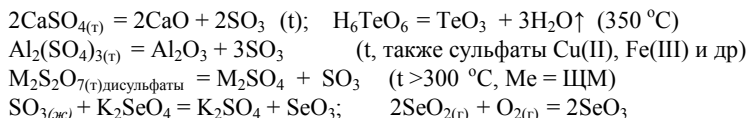
Триоксиды ЭO_3 серы, селена, теллура и полония ($\text{Э} = \text{S, Se, Te, Po}$)

SO_3 – бесцветная летучая жидкость, кислотный оксид, сильный окислитель, сильная кислота Льюиса, sp^2 -гибридизация, валентный угол 120° , треугольное плоскостное строение.

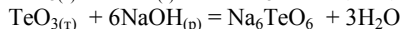
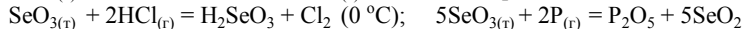
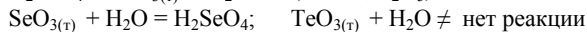
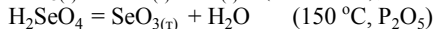
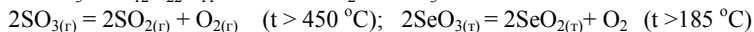
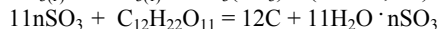
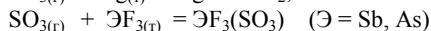
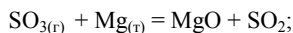
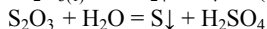
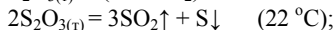
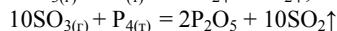
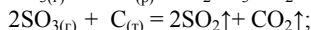
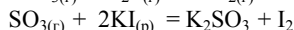
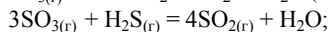
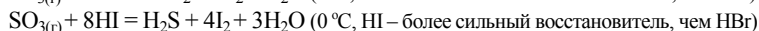
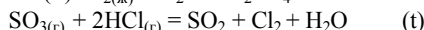
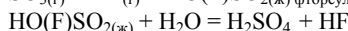
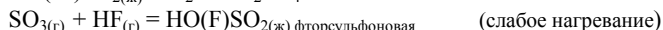
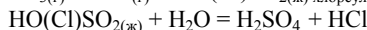
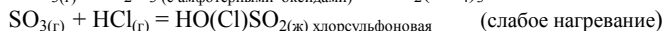
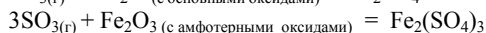
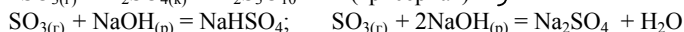
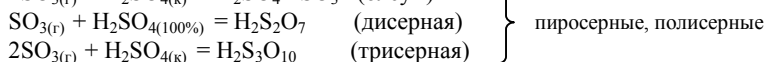
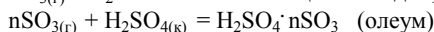
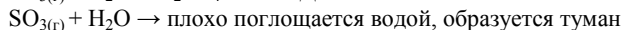
Возможные пути получения

$\text{Э} + \text{O}_2 \rightarrow$ не получаются ЭO_3 , так как разлагаются при нагревании





Кислотно-основные и окислительные свойства ЭО₃



Серная, селеновая и теллуровая кислоты, сульфаты, селенаты и теллулаты

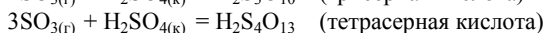
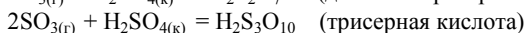
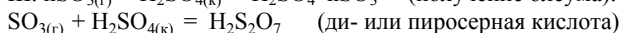
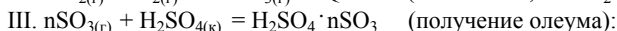
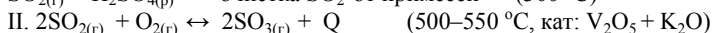
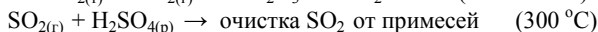
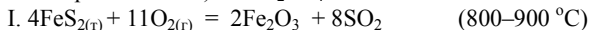
H_2SO_4 и H_2SeO_4 – сильные двухосновные кислоты, H_6TeO_6 – очень слабая двухосновная, окислительная способность: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{безвод})}$ – вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета, водный раствор – сильная кислота по первой ступени диссоциации, средняя – по второй ступени диссоциации,

концентрированная – сильный окислитель за счет S^{+6} , разбавленная – окислитель за счет H^+ , $t_{пл} H_2SO_4(безвод) = 10,4\text{ }^{\circ}C$, $\rho = 1,84\text{ г/мл}$, $t_{кип} = 338\text{ }^{\circ}C$, $\epsilon_0 = 100$, sp^3 – гибридизация, валент. угол $109^{\circ}5'$.

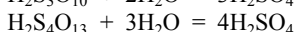
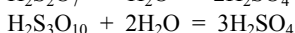
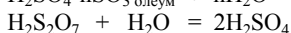
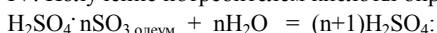
Возможные пути получения H_2SO_4

– контактным способом:

S (или FeS_2 , или FeS) $\rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow$ поглощение H_2SO_4 (96–97 %) \rightarrow олеум (смесь полисерных кислот) $\rightarrow nH_2SO_4$:

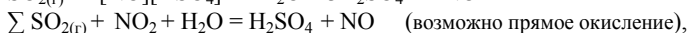
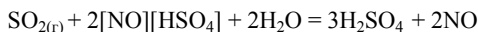
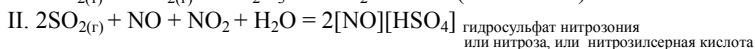
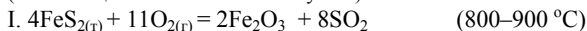


IV. Получение потребителем кислоты определенной концентрации:

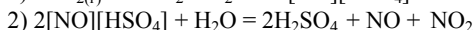
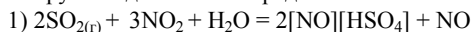


– нитрозным (башенным) способом

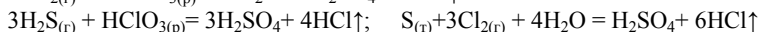
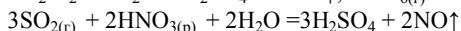
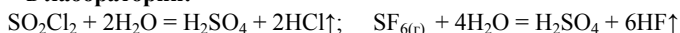
(в настоящий момент не используется):



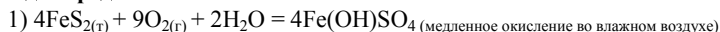
Вторую стадию можно представить так:



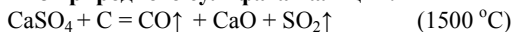
– в лаборатории:



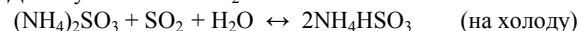
– до середины XVIII века:



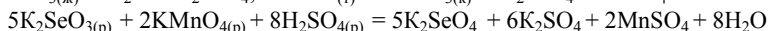
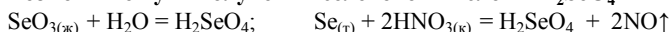
– из природного сульфата кальция:

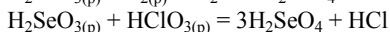
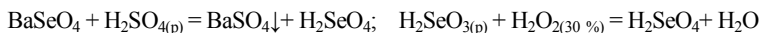


Далее улавливают SO_2 :

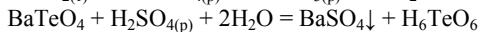
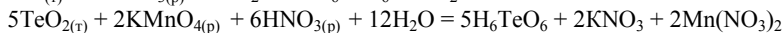
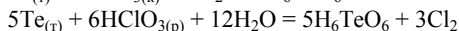
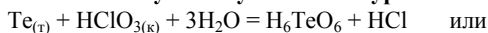


Возможные пути получения селеновой кислоты H_2SeO_4

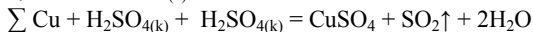
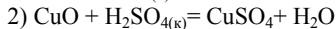
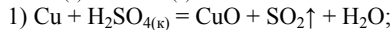
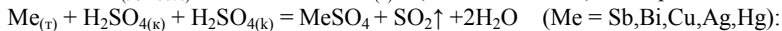
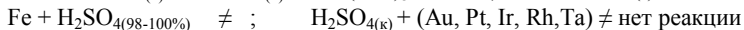
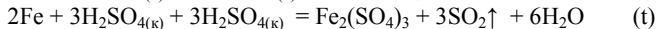
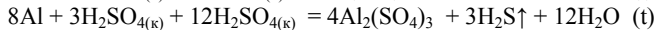
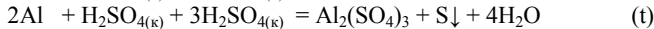
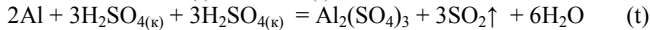
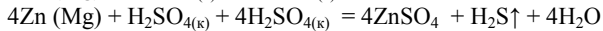
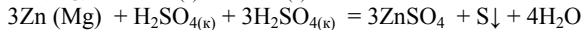
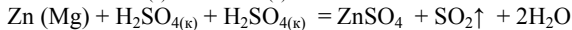
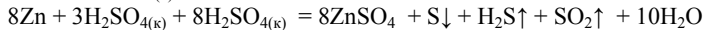
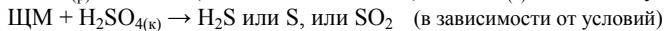
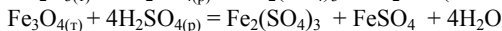
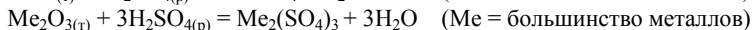
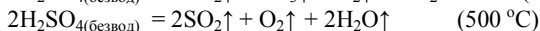
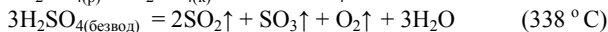
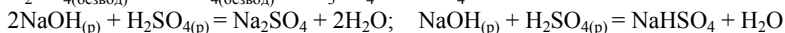
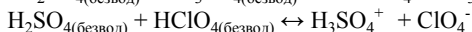
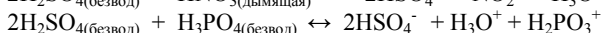
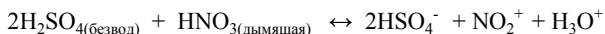
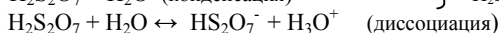
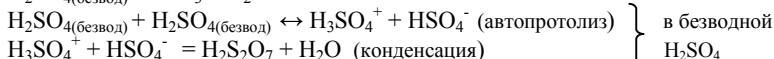
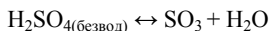


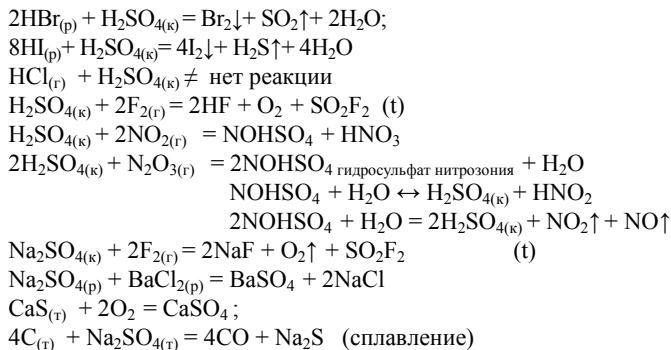


Возможные пути получения теллуровой кислоты H_6TeO_6

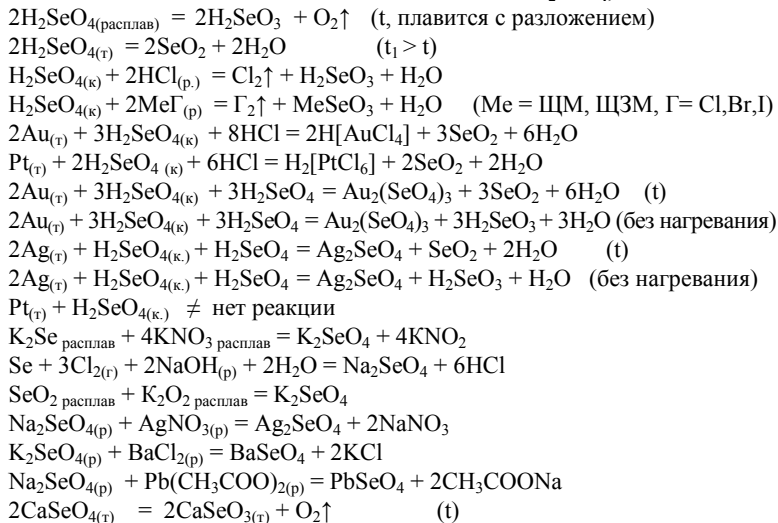


Кислотно-основные и окислительные свойства H_2SO_4 , сульфаты:

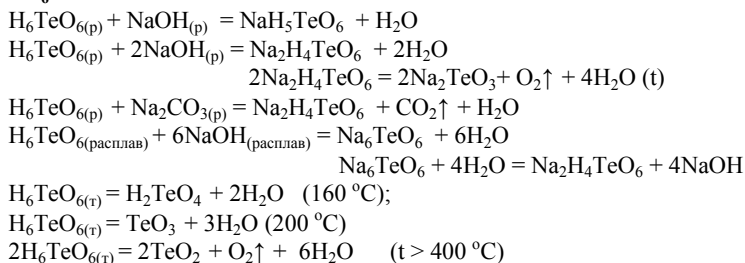




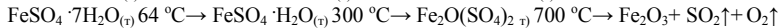
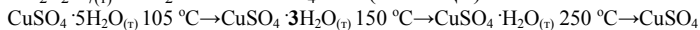
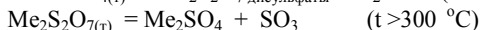
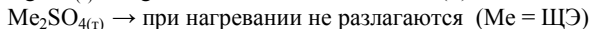
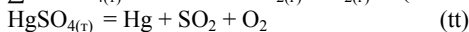
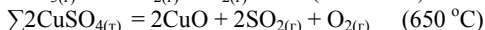
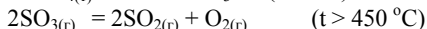
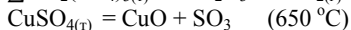
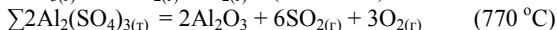
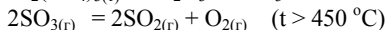
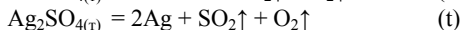
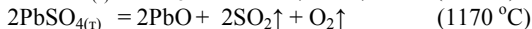
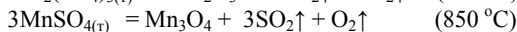
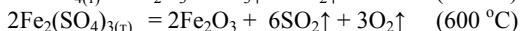
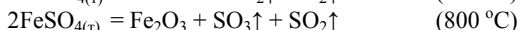
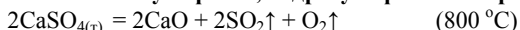
Кислотно-основные и окислительные свойства H_2SeO_4 , селенаты



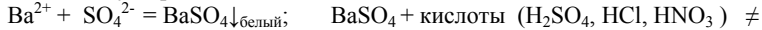
Кислотно-основные и окислительные свойства ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6



Разложение сульфатов, гидросульфатов и пиросульфатов



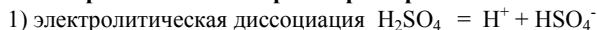
Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}



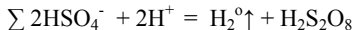
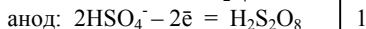
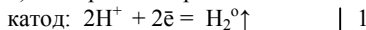
пероксодисульфаты (персульфаты) – сильные окислители

Получение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

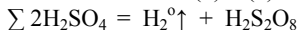
– электролизом 50 %-го раствора серной кислоты:



2) электродные процессы:



Окончательно из (1) и (2) получим:

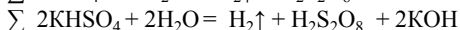
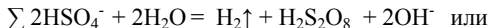
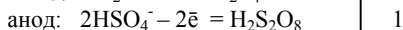
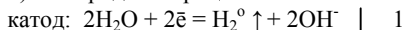


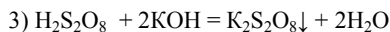
Получение $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

– электролизом раствора KHSO_4 без диафрагмы:

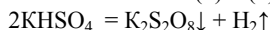


2) электродные процессы:

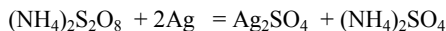
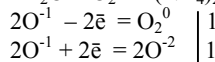
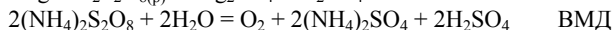
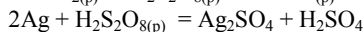
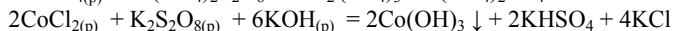
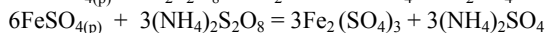
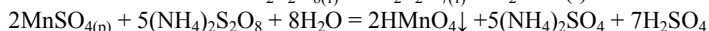
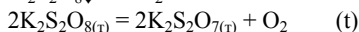
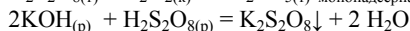
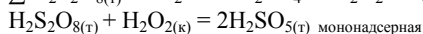
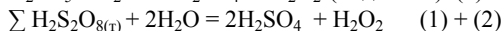
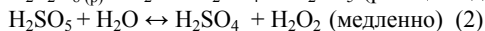
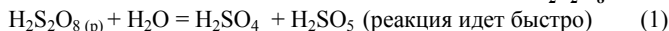




Окончательно из (2) и (3) получим:

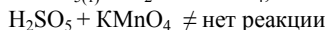
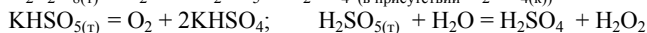
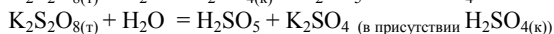
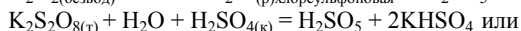
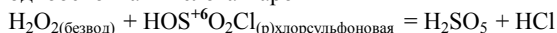


Кислотно-основные и окислительные свойства $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ее солей



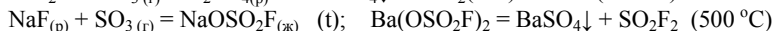
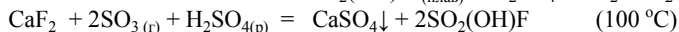
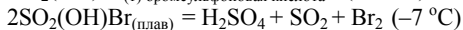
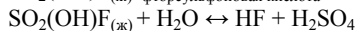
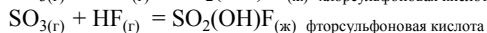
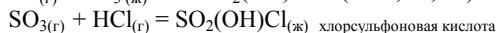
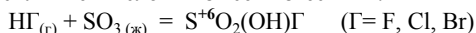
Пероксомоносерная кислота H_2SO_5 или $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_3^{2-}\text{O}_2^-$

одноосновная кислота Каро



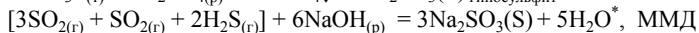
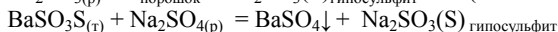
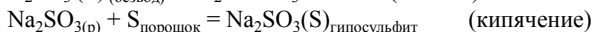
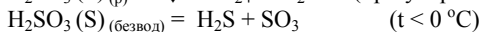
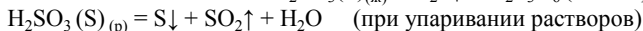
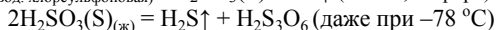
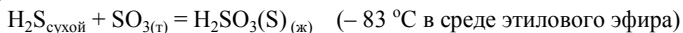
Галогенсульфоновые кислоты $\text{HOS}^{+6}\text{O}_2\Gamma$ или $\text{HSO}_3\Gamma$

$\text{HOSO}_2\text{F}(\text{ж})$ – очень сильная кислота, $[\text{SO}_2(\text{OH})\text{F} + \text{SO}_3]$ и $[\text{SO}_2(\text{OH})\text{F} + \text{SbF}_5]$ – самые сильные кислоты из всех известных.

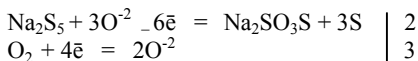
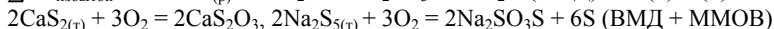
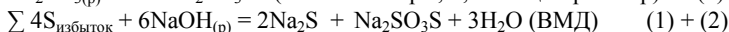
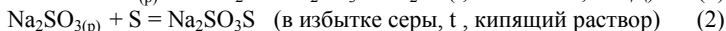
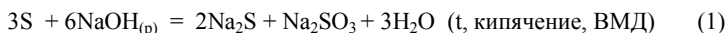
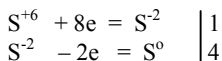
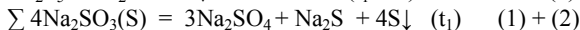
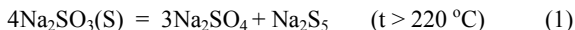
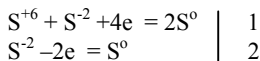
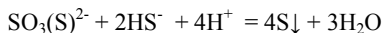
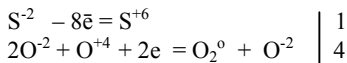
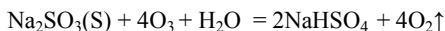
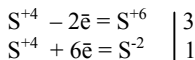
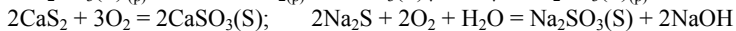
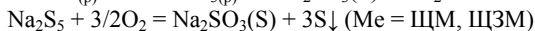
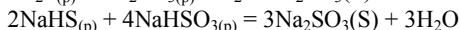
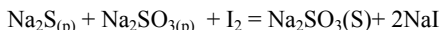
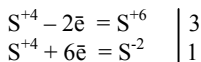


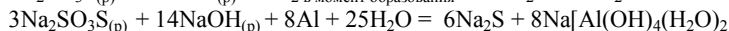
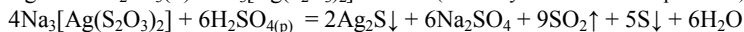
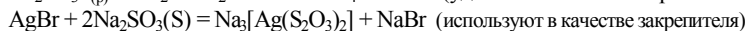
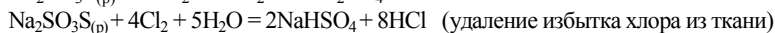
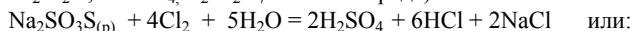
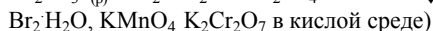
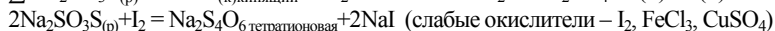
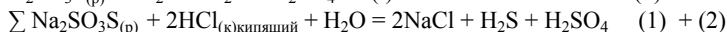
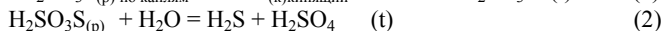
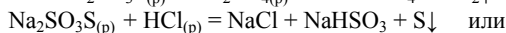
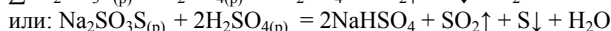
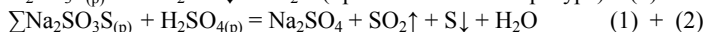
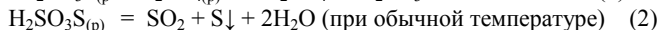
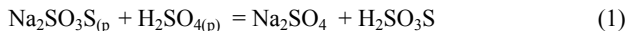
Серноватистая (тиосерная) кислота $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$, гипосульфиты (тиосульфаты)

$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{S})$ – сильная (сильнее серной), неустойчивая, из водных растворов не выделяется.



*здесь H_2S не проявляет окислительно-восстановительных свойств.



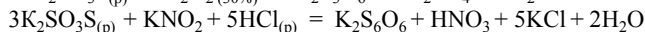
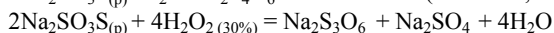
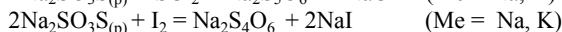
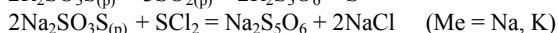
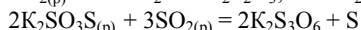
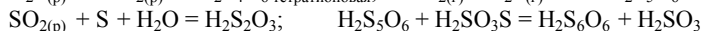
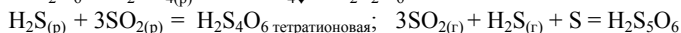
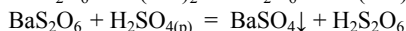
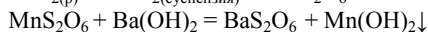


Дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ($-\text{S}^{+5}-\text{S}^{+5}-$), политионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$

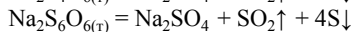
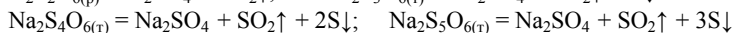
Известны только в водных растворах, смесь политионовых кислот – жидкость Вакендродера



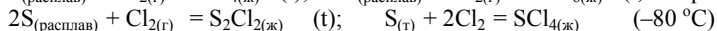
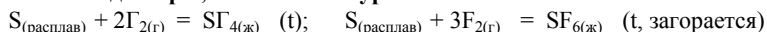
Получение политионовых кислот

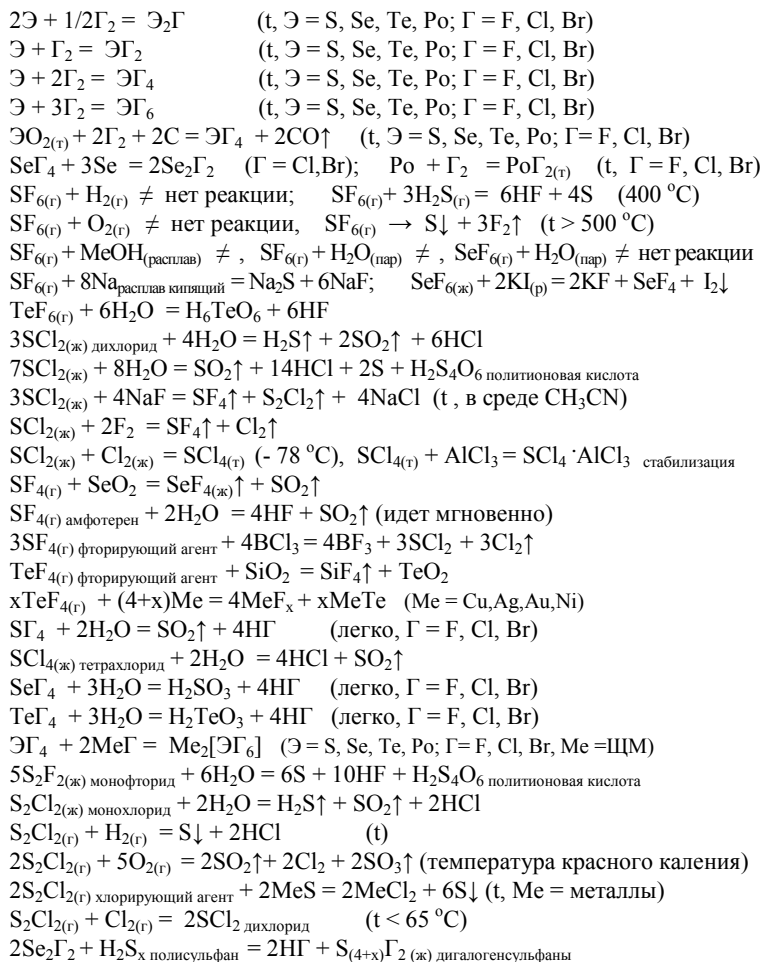


Свойства политионовых кислот

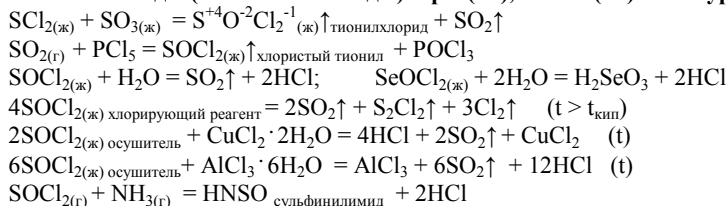


Галогениды серы, селена и теллура

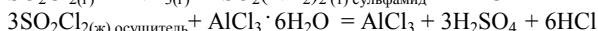
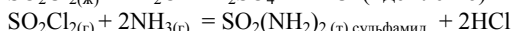
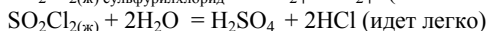
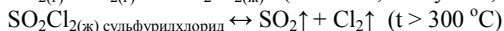
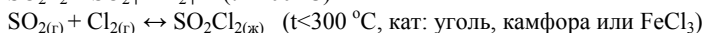
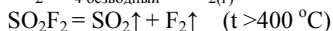
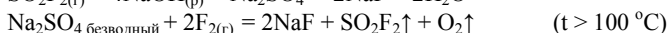
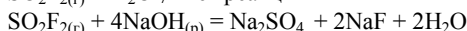
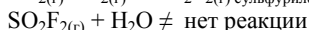
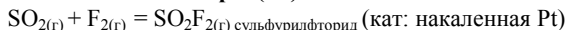




Оксогалогениды (тионилгалогениды) серы (IV), селена (IV) и теллура (IV)



Оксосалогениды серы (VI)

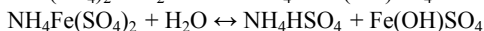
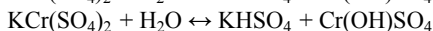
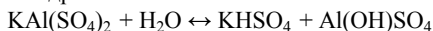


Квасцы

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хромокалиевые,

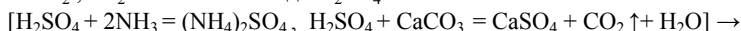
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – железоаммониевые.

– гидролиз:



Круговорот серы

Разложение органических и неорганических веществ + вулканические выбросы $\rightarrow \text{SO}_2$, $\text{H}_2\text{S} \rightarrow$ окисление до $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ почва:



сульфаты \rightarrow гидросфера \rightarrow гипс

▲ растения \rightarrow белки \rightarrow животные \rightarrow отмирание $\rightarrow \text{SO}_2$, H_2S

▲ отмирание $\rightarrow \text{SO}_2$, H_2S

Почва + гидросфера + серобактерии $\rightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} \rightarrow$ гибель серобактерий $\rightarrow 2\text{S} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ почва или вода $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ более глубокие слои земли $\rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 = \text{CaS} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaS} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

1.5. Химия азота

Весьма мало растворимый в воде газ без вкуса, цвета и запаха, тройная связь, энергия диссоциации 945 кДж/моль, термическая диссоциация при $t > 3000^\circ\text{C}$

Возможные пути получения

В промышленности:

1) фракционная перегонка сжиженного воздуха;

2) $[\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}] + 2\text{Cu} = 2\text{CuO} + \text{N}_2\uparrow$ (t, очистка азота от кислорода);

3) $2\text{NH}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$ (1000°C , кат: Ni, далее вымораживают).

В лаборатории:

$\text{NH}_4\text{NO}_{2(\text{т})} = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (70 °С – в начале реакции, ВМК) или:

$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})} + \text{NaNO}_{2(\text{к})} = \text{N}_2\uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (80 °С, ММК)

$3\text{Ca}(\text{ClO})_{2(\text{т})} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = 2\text{N}_2\uparrow + 3\text{CaCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

$2\text{LiN}_3_{\text{азид}} = 2\text{Li} + 3\text{N}_2\uparrow$ (т) ; $2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ (т)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{N}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (т > 250 °С) ММК + ММОВ

$7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 3\text{CaSO}_4 + 8\text{N}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 18\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{HSO}_4$ (т > 250 °С)

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{т})} = \text{N}_2\uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (т) или

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{т})} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{т})} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1:1, т)

$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (т)

$3\text{CuO} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{N}_2\uparrow + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ (т)

$2\text{NaN}_3_{(\text{т})} = 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ (чистый азот, 300 °С)

$10\text{Fe}_{(\text{т})} + 6\text{KNO}_{3(\text{т})} = 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{O} + 3\text{N}_2\uparrow$ (т)

$2\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow 4\text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ (т, Cu, Pt, ММК)

$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 6\text{NO}_{(\text{г})} \rightarrow 5\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (т, Cu, Pt, ММК)

$\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HNO}_{2(\text{п})} \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (т, кат: Cu, Pt, ММК)

$2\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{Br}_{2(\text{л})} \rightarrow 6\text{HBr} + \text{N}_2\uparrow$ (т)

$5\text{Mg} + 2\text{HNO}_{3(\text{п})} + 10\text{HNO}_{3(\text{п})} = 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (т)

Окислительно-восстановительные свойства N и N₂

$3\text{Hg} + 2\text{N} = \text{Hg}_3\text{N}_2$ (в обычных условиях), $3\text{S} + 2\text{N} = \text{S}_3\text{N}_2$ (в обычных условиях)

$3\text{P} + 5\text{N} = \text{P}_3\text{N}_5$ (в обычных условиях), $3\text{As} + 5\text{N} = \text{As}_3\text{N}_5$ (в обычных условиях)

$\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{Li}_{(\text{т})} = 2\text{Li}_3\text{N}_{(\text{т})}$ (в обычных условиях), $\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{Na}_{(\text{т})} = 2\text{Na}_3\text{N}_{(\text{т})}$ (100 °С)

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ (700–800 °С, также с Mg, Sr, Ba)

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{Mn} = \text{Mn}_3\text{N}_{2(\text{т})}$ (1200 °С), $\text{N}_{2(\text{г})} = \text{N}$ (т > 3000 °С)

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2_{(\text{г})} = 2\text{NH}_3$ (450 °С, P = 30 мПа, кат: Pt или Fe)

$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}$ (в электрическом разряде или при 2500–3000 °С)

$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{Г}_{2(\text{г})} \neq$ нет реакции (Г = Cl, Br, I), $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{S} \neq$ нет реакции

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{F}_2 = 2\text{NF}_3$, $\text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{B} = 2\text{BN}$ (т), $\text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{C} = \text{C}_2\text{N}_2$ (элек. разряд)

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{LiH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3$ (500–600 °С)

$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{CaC}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2$ (300–350 °С), $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{CaC}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}_{\text{тп}}$ (1000–1150 °С)

Открытие азота в органических соединениях

1) азотсодержащее вещество сплавляют с металлическим натрием

$2\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCN} + 5\text{H}_2$

2) $18\text{NaCN}_{(\text{п})} + 3\text{FeSO}_{4(\text{п})} + 4\text{FeCl}_{3(\text{п})} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синий р. + $12\text{NaCl} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

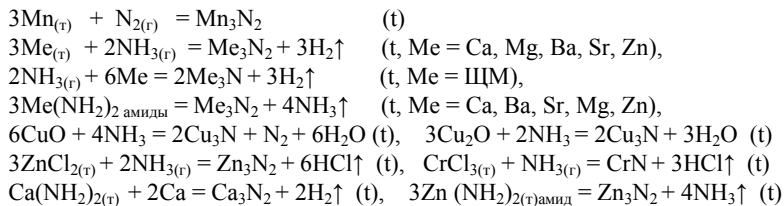
Нитриды

Получение ионных (солеобразных основных) нитридов

С элементами 1А, ПА (кроме Be), 1Б и 1В групп, с некоторыми другими d-элементами:

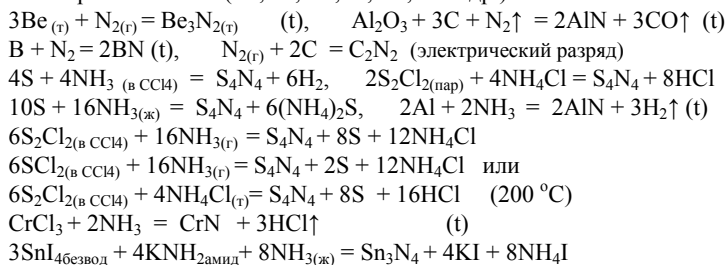
$3\text{Me}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} = \text{Me}_3\text{N}_2$ (т, Me = Ca, Mg, Ba, Sr, Fe, Cu)

$6\text{Me}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{Me}_3\text{N}$ (т, Me = ЩМ, устойчив только Li_3N)



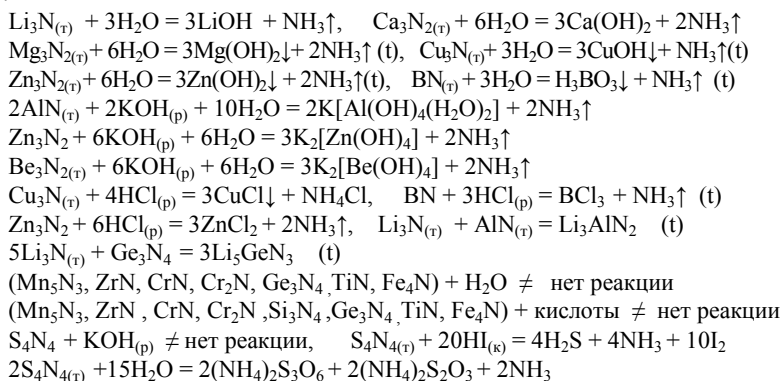
Получение ковалентных (кислотных) и амфотерных нитридов

С более электроположительными неметаллами (C, B, Si, P, As, S) и амфотерными s- и p-элементами (Be, Al, Ga, In, Ge, Sn и др.):



Свойства нитридов

Нитриды активных металлов разлагаются водой или растворами щелочей и кислот:

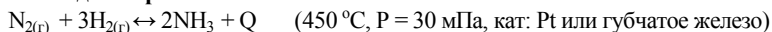


Аммиак NH₃, соли аммония

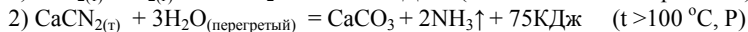
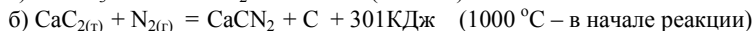
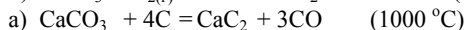
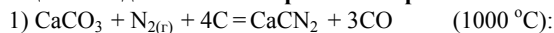
Бесцветный газ с характерным резким запахом, очень хорошо растворим в воде (1 объем воды растворяет 700 объемов при комн. темп.), при $t \leq -33,4^\circ\text{C}$ – жидкость, при $t \leq -77,8^\circ\text{C}$ – твердое вещество, sp^3 -гибридизация, валентный угол $107^\circ 3'$, тригонально пирамидальное строение, слабое основание, восстановитель.

Получение аммиака NH_3

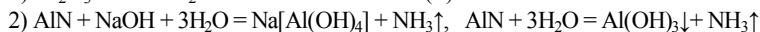
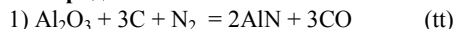
– метод Габера-Боша:



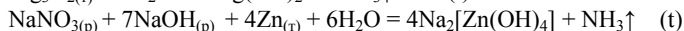
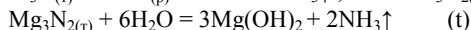
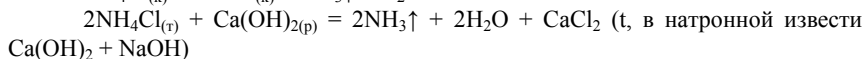
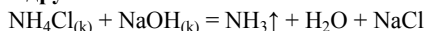
– цианамидный способ Франка и Каро:



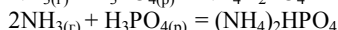
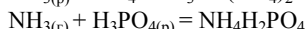
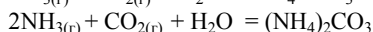
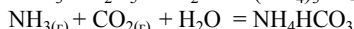
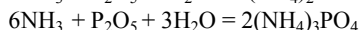
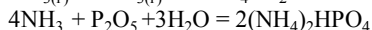
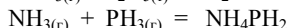
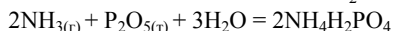
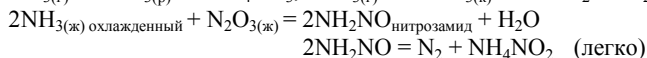
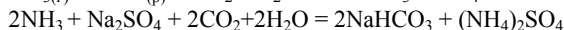
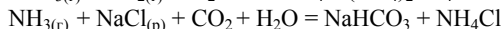
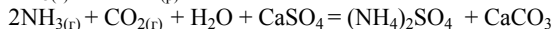
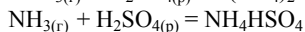
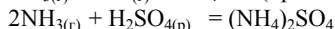
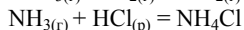
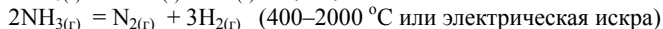
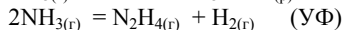
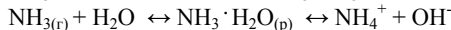
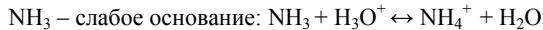
– нитридный способ:

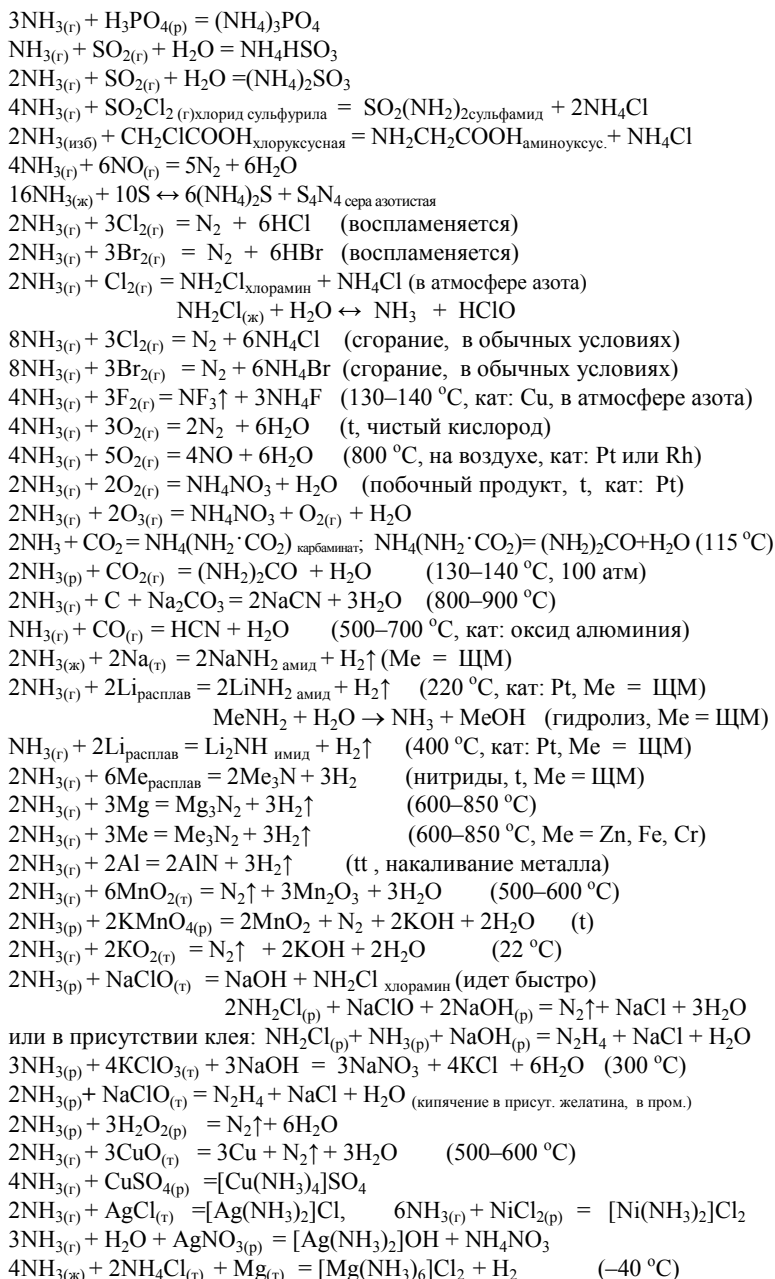


– другие возможные способы

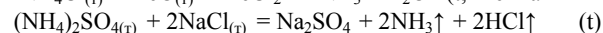
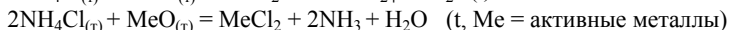
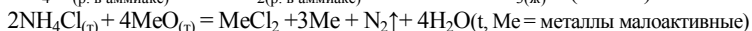
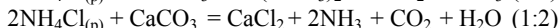
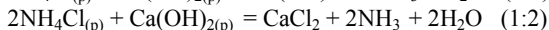
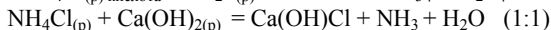
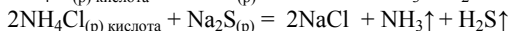
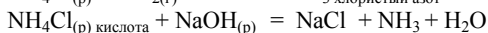
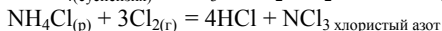
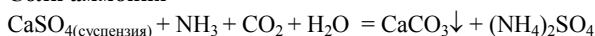


Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства аммиака



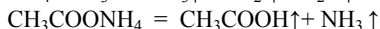
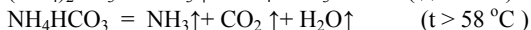
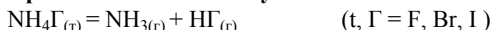


Соли аммония

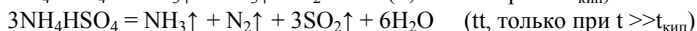
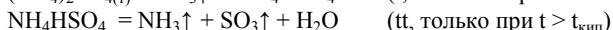


Разложение солей аммония

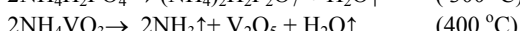
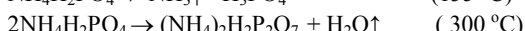
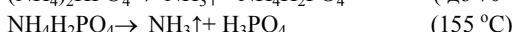
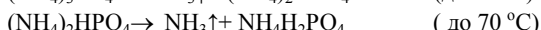
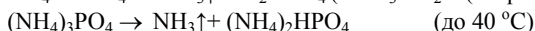
– разложение солей летучих кислот – неокислителей:



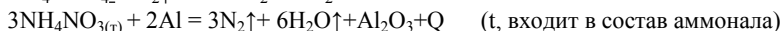
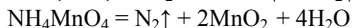
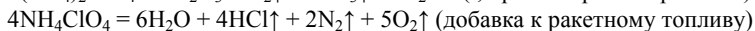
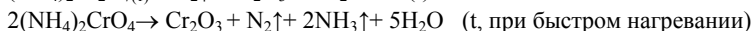
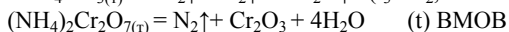
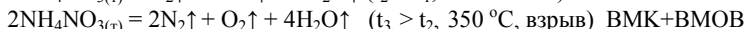
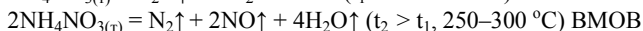
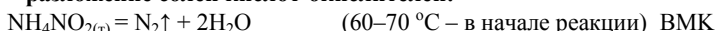
– разложение солей нелетучих сильных кислот:

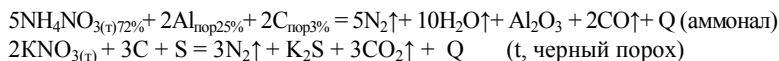


– разложение солей нелетучих средних и слабых кислот:

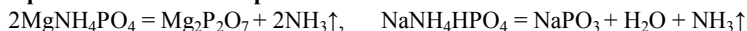


– разложение солей кислот-окислителей:





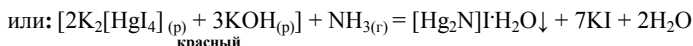
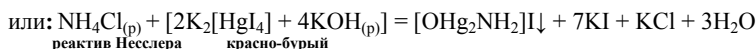
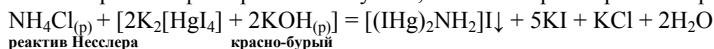
– **разложение солей пиро- и метакислот:**



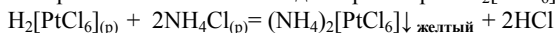
Реакция катиона NH_4^+

$\text{NH}_4\text{Cl}_{(р)} + \text{NaOH}_{(р)} = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (т): 1) по характерному запаху аммиака, 2) по посинению влажной лакмусовой бумаги.

– по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли ртути (I):



– по образованию желтого осадка с раствором $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

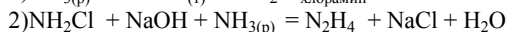
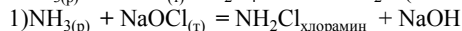
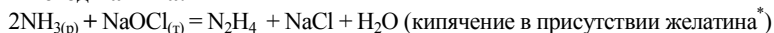


Безводный гидразин N_2H_4

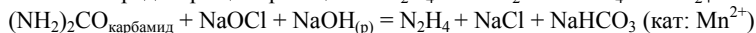
Бесцветная дымящая ядовитая жидкость, более слабое основание, чем аммиак, проявляет окислительно-восстановительные свойства, сильный восстановитель, хорошо растворяется в воде.

Получение

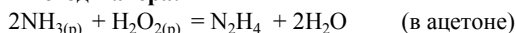
– **метод Рашига:**



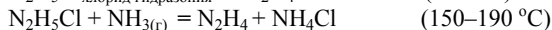
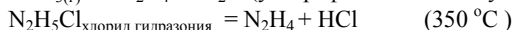
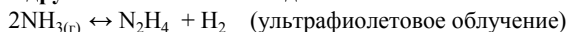
*желатин предотвращает реакцию: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_2\text{Cl} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\uparrow$



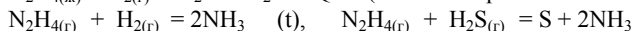
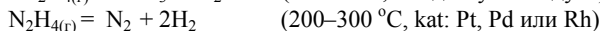
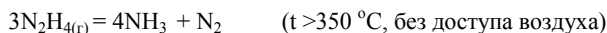
– **метод Байера:**

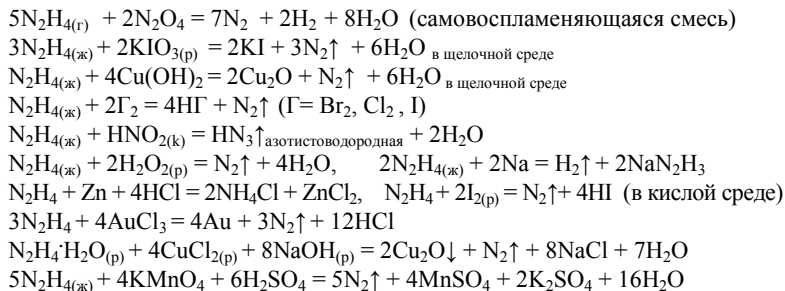


– **другие возможные методы:**

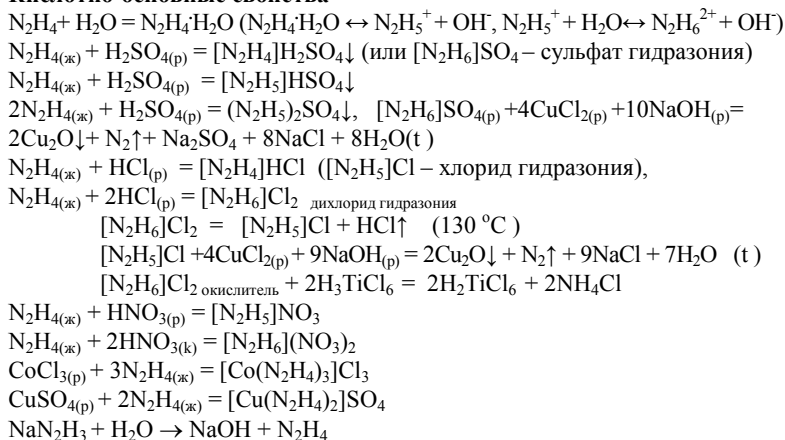


Окислительно-восстановительные свойства гидразина





Кислотно-основные свойства

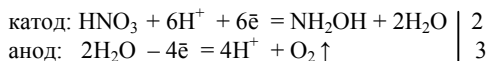
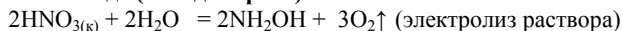


Гидроксиламин N⁻¹H₂OH

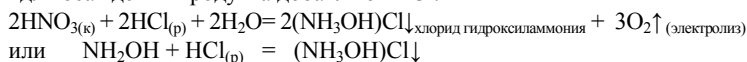
Бесцветное кристаллическое вещество, слабое основание, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстановительные преобладают, sp³-гибридизация (Н-Н), валентный угол=107°.

Получение N⁻¹H₂OH

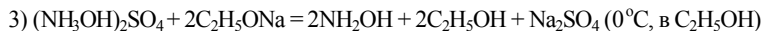
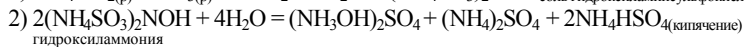
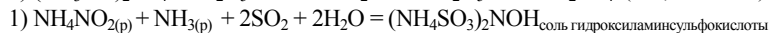
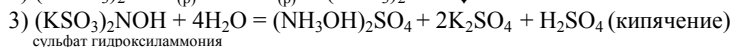
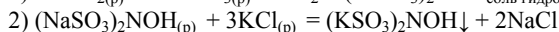
– электролизом раствора HNO_3 на ртутном или амальгированном свинцовом катоде (метод Тафеля):



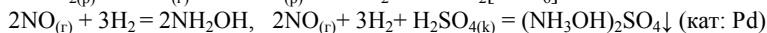
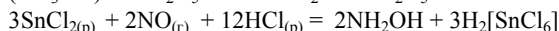
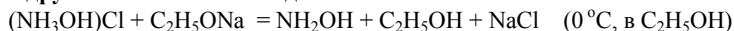
*для осаждения продукта добавляют HCl:



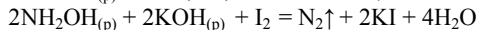
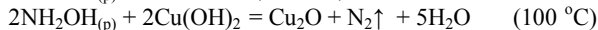
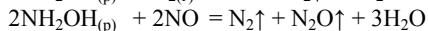
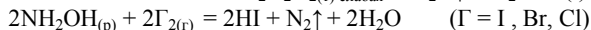
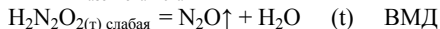
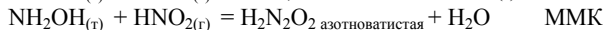
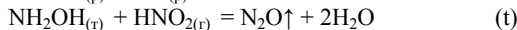
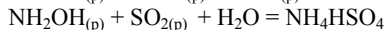
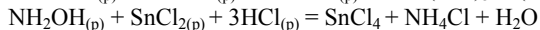
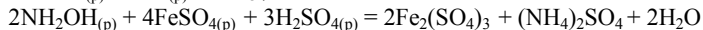
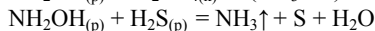
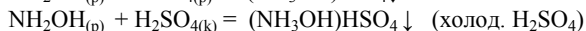
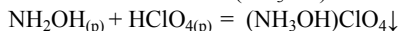
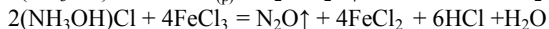
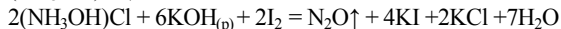
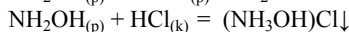
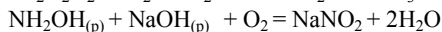
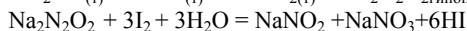
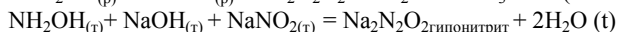
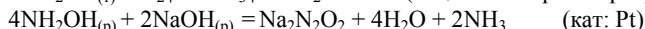
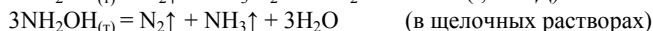
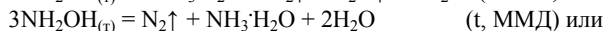
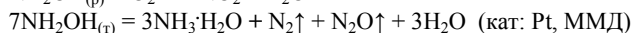
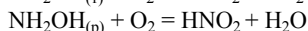
– **методом Рашига:**

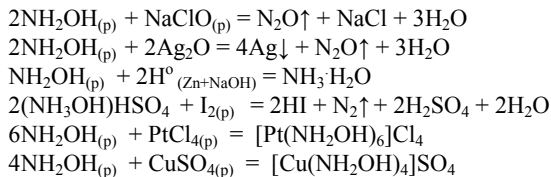


– **другие возможные методы:**



Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства $\text{N}^{\text{I}}\text{H}_2\text{OH}$



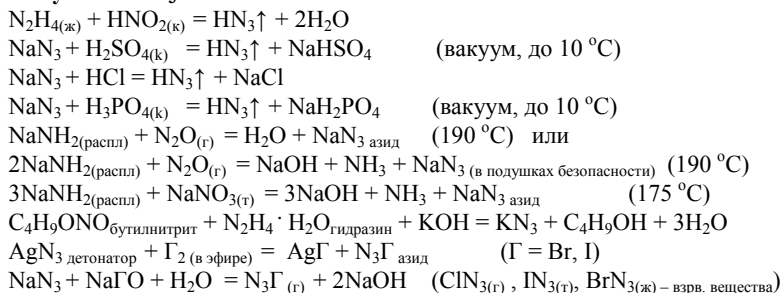


Азотистоводородная кислота (азидоводород, динитридонитрат (V) водорода HN_3 или HNN_2). Азиды

В обычных условиях динитридонитрат (V) водорода HN_3 (HNN_2) – бесцветная летучая жидкость с резким запахом, линейное строение, sp-гибридизация (N–N), водный раствор HN_3 – азотистоводородная кислота, слабая (близка к уксусной), азид – ион NN_2^- ($[\text{N}^{+5}\text{N}_2^{-3}]$) – сильный окислитель, вследствие наличия атомной частицы азота N^{+5} , HN_3 проявляет окислительные свойства так же, как HNO_3 , а благодаря наличию частиц азота N^{-3} – восстановительные свойства так же, как NH_3 :

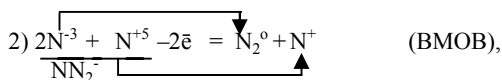
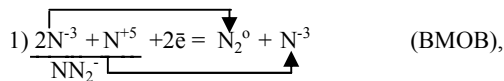


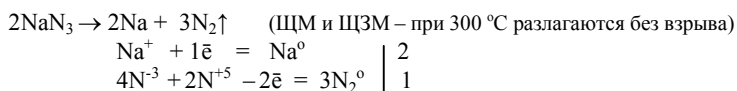
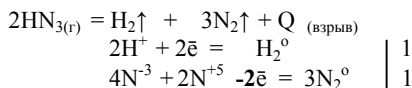
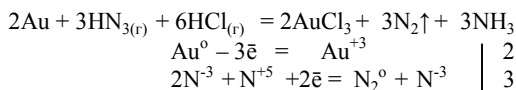
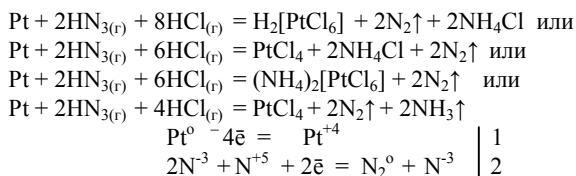
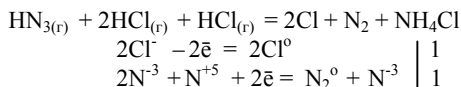
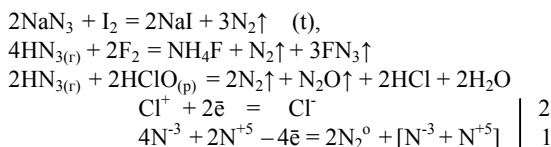
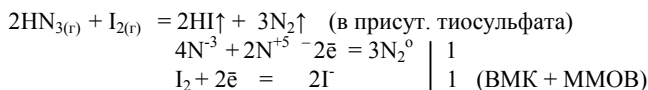
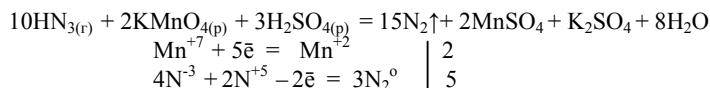
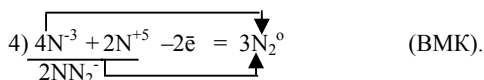
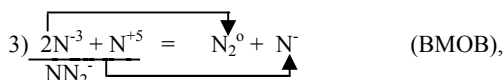
Получение HN_3

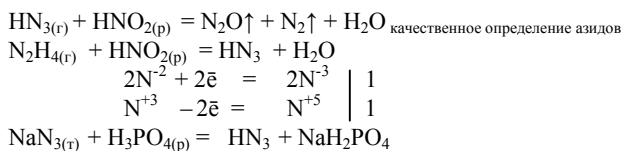
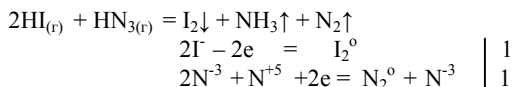
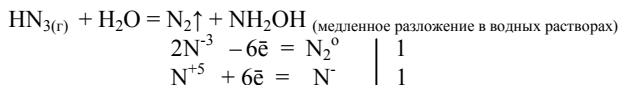
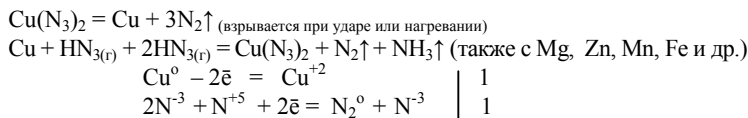
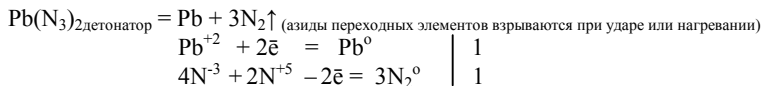


Окислительно-восстановительные свойства HN_3

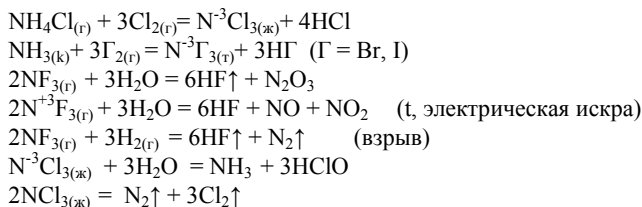
Возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления–восстановления (ВМОВ) и внутримолекулярной коммутации (ВМК):







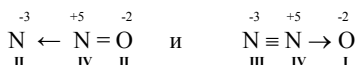
Галогениды азота



Оксиды азота

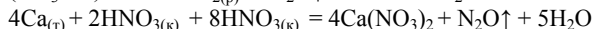
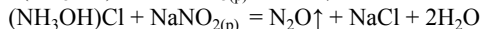
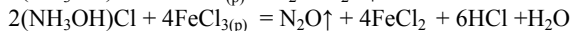
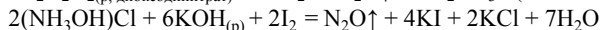
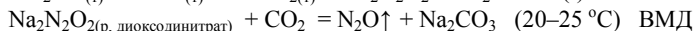
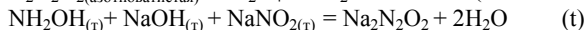
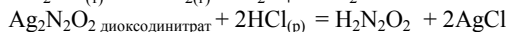
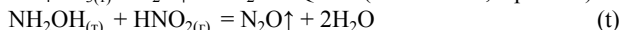
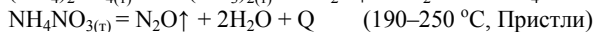
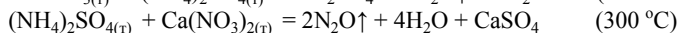
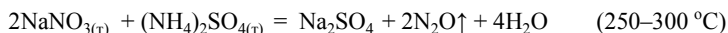
Оксид азота (I) или оксид диазота N₂O, или оксонитрид азота (V)

Бесцветный газ со сладковатым вкусом и слабым запахом, мало растворим в воде, не взаимодействует с ней, с кислотами и щелочами, несолеобразующий, sp-гибридизация, валентный угол 180 °С, линейное строение, резонансные структурные формулы оксида азота (1) можно представить так:



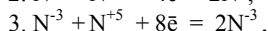
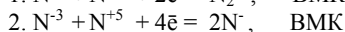
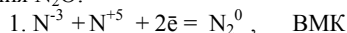
Ковалентность центрального азота равна четырем, степень окисления (+5), а крайнего – двум или трем, степень окисления (–3), $N_2O \rightarrow$ нет перехода в NO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 .

Возможные пути получения N_2O

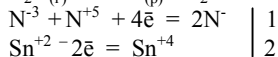
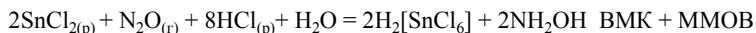
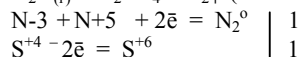
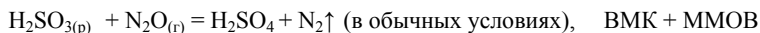
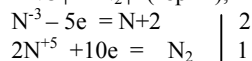
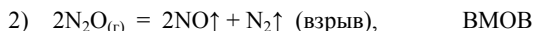
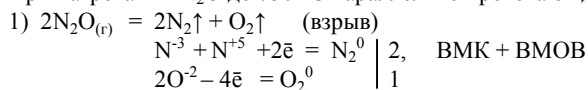


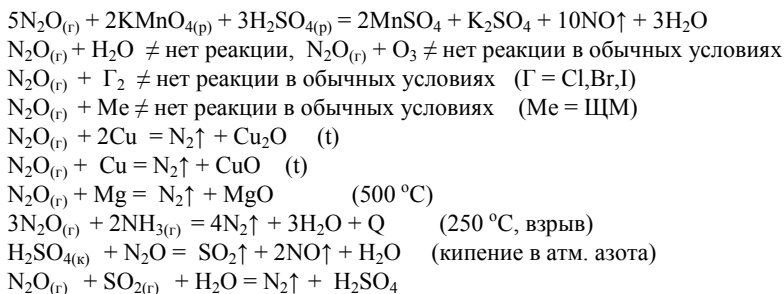
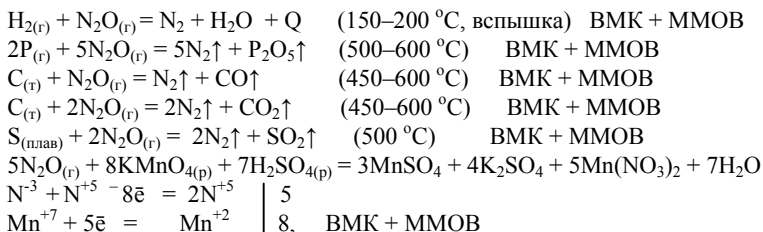
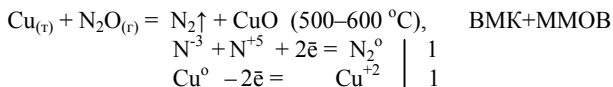
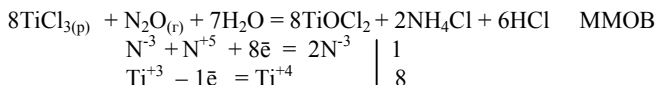
Окислительно-восстановительные свойства оксида азота (I)

Возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления–восстановления N_2O :



При нагревании N_2O до $750\text{ }^\circ\text{C}$ параллельно протекают два процесса:

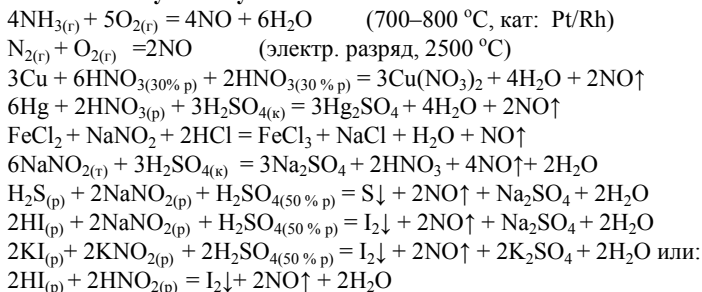


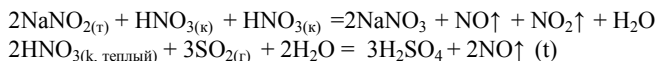


Оксид азота (II) или монооксид азота NO

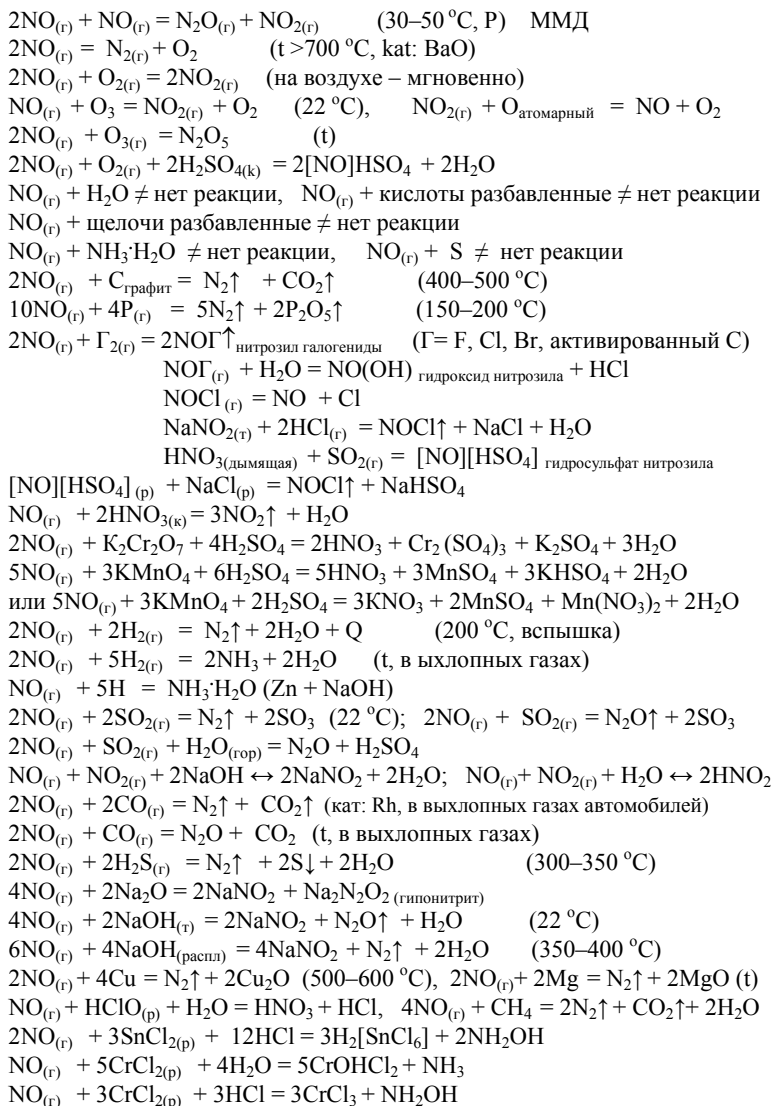
Бесцветный ядовитый газ, несолеобразующий оксид, весьма мало растворим в воде, не взаимодействует с ней, при $t \leq -151,7^\circ\text{C}$ – жидкость, при $t \leq -163,7^\circ\text{C}$ – твердое вещество, валентный угол 180° , окислительные свойства преобладают

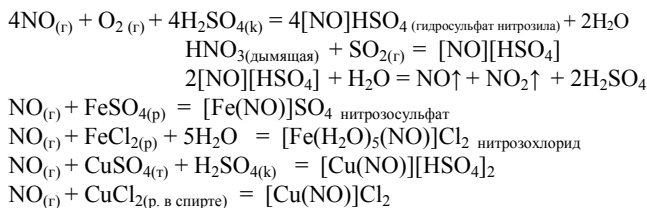
Возможные пути получения NO





Окислительно-восстановительные свойства NO

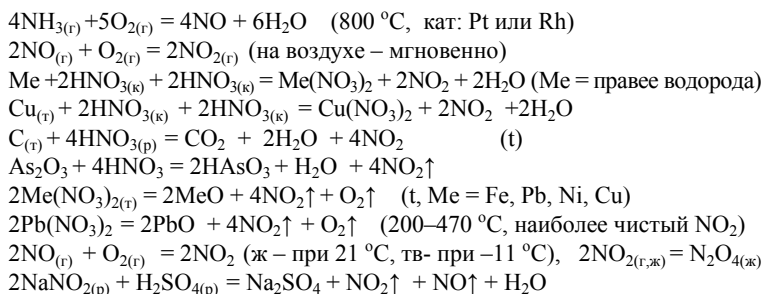




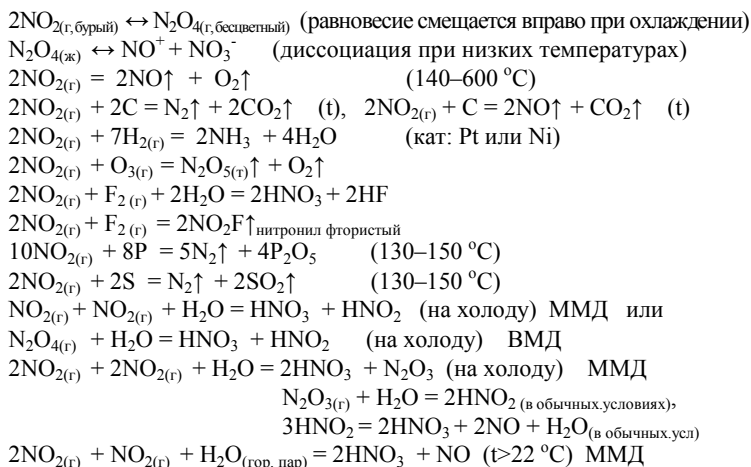
Оксид азота (IV) или диоксид азота NO₂

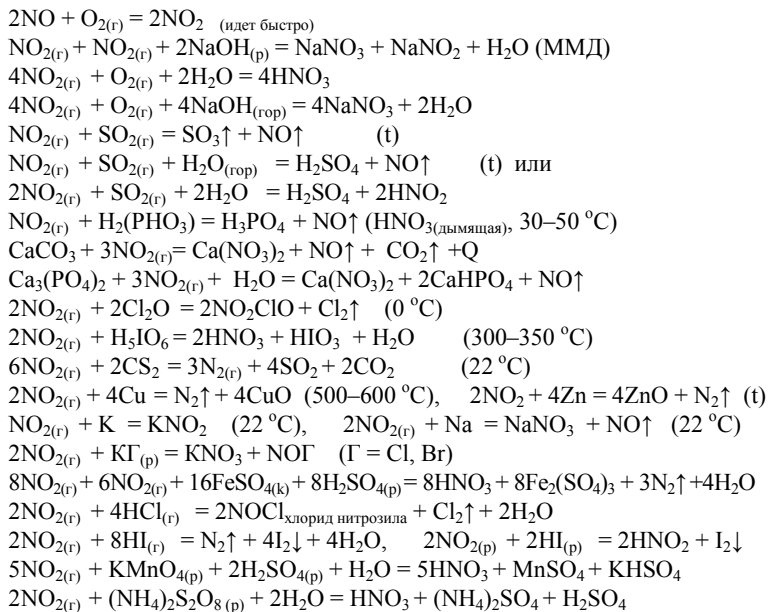
Бурый ядовитый газ с характерным запахом, растворяется в воде и реагирует с ней, при $t \leq 21^\circ\text{C}$ – красноватая жидкость, при $t \leq -11,2^\circ\text{C}$ – бесцветное твердое вещество димерной формы N₂O₄, sp²-гибридизация, валентный угол 134°, окислительные свойства преобладают, кислотный оксид.

Возможные пути получения NO₂



Окислительно-восстановительные свойства NO₂

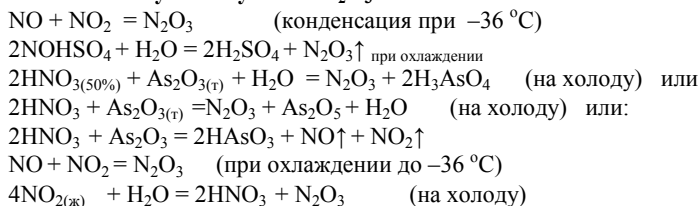




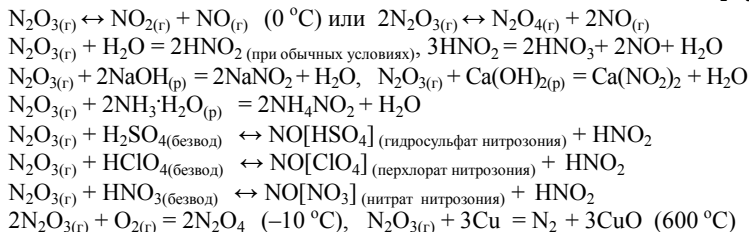
Оксид азота (III) или триоксид диазота N_2O_3

При низких температурах темно-синяя ядовитая неустойчивая жидкость, кислотный оксид.

Возможные пути получения N_2O_3



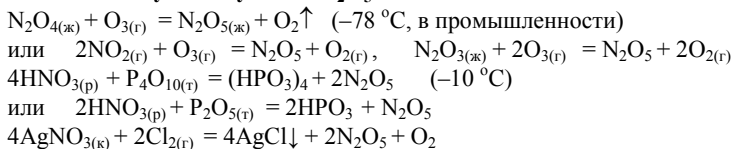
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства N_2O_3



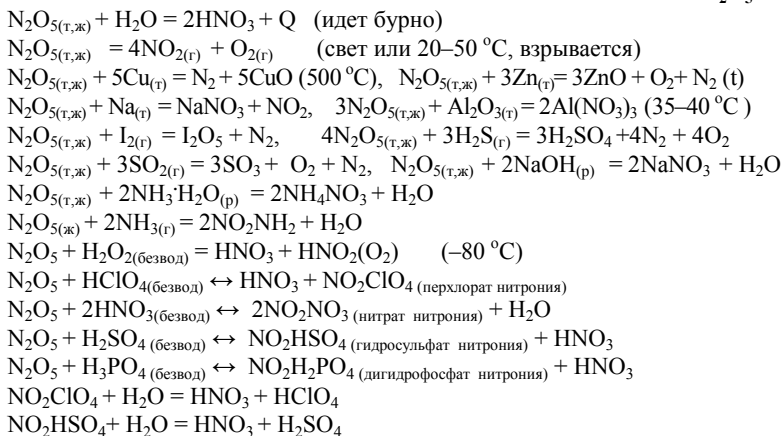
Оксид азота (V) или пентаоксид диазота N_2O_5

Бесцветное, летучее, ядовитое, взрывчатое, гигроскопичное кристаллическое вещество, кислотный оксид, сильный окислитель, хорошо растворяется в воде и реагирует с ней.

Возможные пути получения N_2O_5



Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства N_2O_5

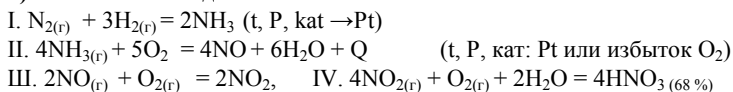


Азотная кислота HNO_3

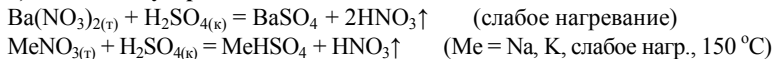
Бесцветная жидкость, при $t \leq -42^\circ C$ – прозрачная кристаллическая масса, на воздухе дымит, водный раствор – сильная кислота, сильный окислитель, на свету разлагается, сильно разбавленная $<5\%$, разбавленная $10-40\%$, концентрированная $45-75\%$, очень концентрированная 80% и выше, sp^2 -гибридизация.

Возможные пути получения HNO_3

1) способ Оствальда:

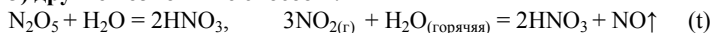


2) способ Глаубера:

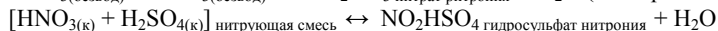
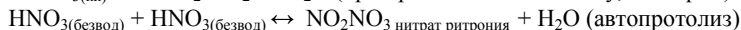
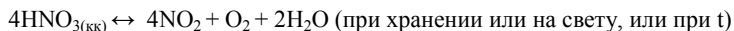




3) другие возможные способы:



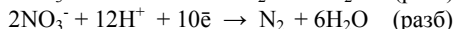
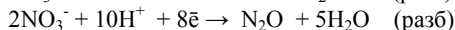
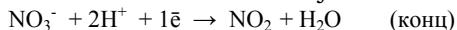
Окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты



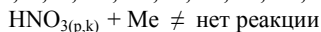
Взаимодействие HNO_3 с металлами

Особенность свойств HNO_3 заключается в том, что по мере разбавления ее растворов восстановленные формы переходят в более низкие степени окисления. Связано это с тем, что концентрированная HNO_3 окисляет и переводит все промежуточные продукты реакции (NH_3 , N_2O , NO) до NO_2 . В разбавленных растворах кислоты этого не происходит.

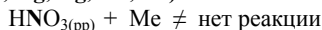
Схема восстановления HNO_3 в зависимости от концентрации:



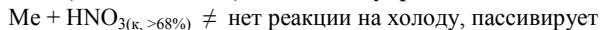
HNO_3 на большинство металлов, стоящих в ряду СЭП правее водорода ($\text{Os, Mo, W, Ir, Nb, Au, Pt, Ta, Zr, Rh, Ru}$), не действует ни при каких условиях:



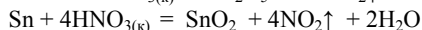
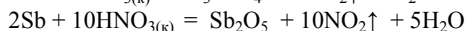
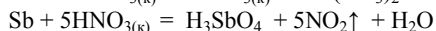
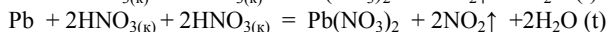
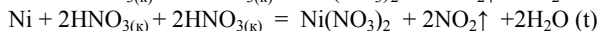
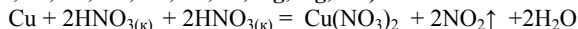
Сильно разбавленная HNO_3 не действует на металлы правее водорода ($\text{Sb, Bi, Hg, Ag, Cu, Pd}$):



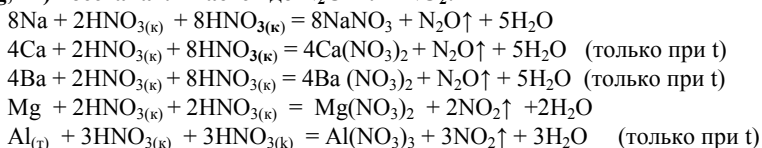
Холодная концентрированная HNO_3 не действует на металлы средней активности ($\text{Me} = \text{Al, Cr, Fe}$) вследствие упрочнения оксидных пленок:



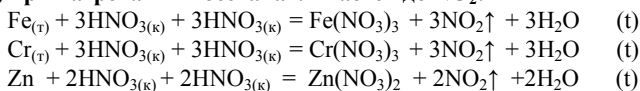
Концентрированная HNO_3 металлами средней и малой активности ($\text{Cd, Co, Ni, Sn, Ge, Pb, Sb, Bi, Hg, Ag, Cu}$) восстанавливается до NO_2 :



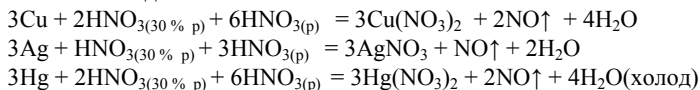
Концентрированная HNO_3 активными металлами (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Al) восстанавливается до N_2O или NO_2 :



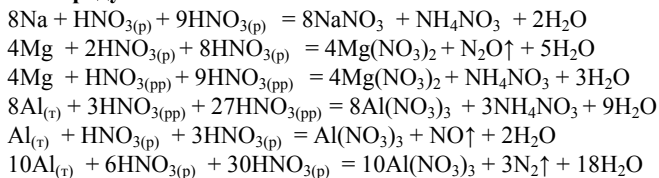
Концентрированная HNO_3 металлами средней активности (Zn, Fe, Co, Ni, Cr) при нагревании восстанавливается до NO_2 :



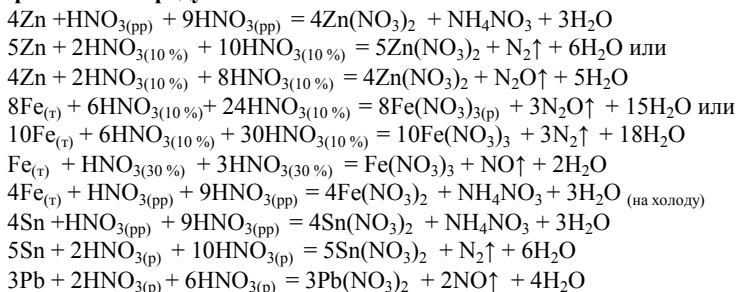
Разбавленная HNO_3 металлами правее водорода (Bi, Hg, Ag, Cu, Pd) восстанавливается до NO :



Разбавленная и очень разбавленная HNO_3 активными металлами (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg) в зависимости от условий восстанавливается до различных продуктов:



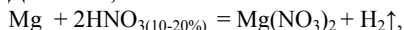
Разбавленная и очень разбавленная HNO_3 металлами средней активности (Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb) в зависимости от условий восстанавливается до различных продуктов:



Продукты ОВР в зависимости от концентрации HNO_3 и активности металла

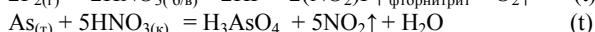
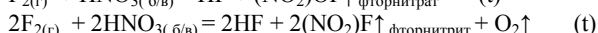
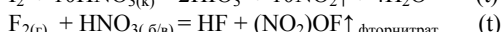
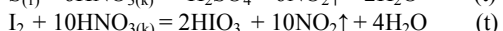
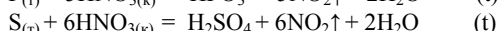
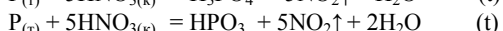
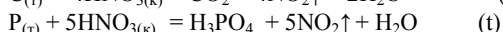
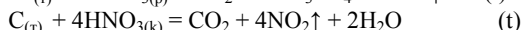
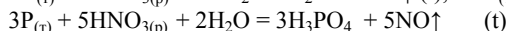
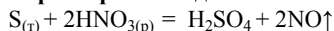
Me HNO_3 , %	Активные: Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca*, Na, Mg*, Al*	Средней активности: Mn*, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Малоактивные: Bi*, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd	Благород- ные: Ir, Pt, Au
более 80 %	NO_2	NO_2	NO_2	нет реакции
45–75 %	N_2O	NO	NO_2	нет реакции
10–40 %	N_2	N_2O или N_2	NO	нет реакции
менее 5 %	NH_4NO_3 , NH_3	NH_4NO_3 , NH_3	не реакции	нет реакции
* – на холоду пассивирует в очень концентрированных растворах				

Доказано, что:

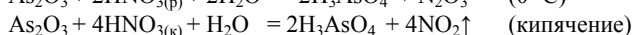
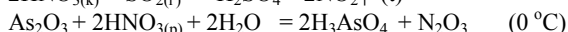
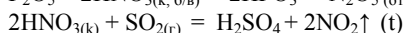
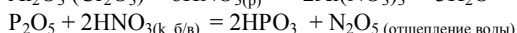
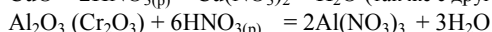
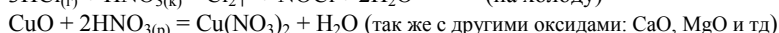
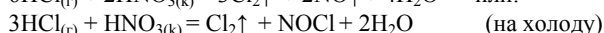
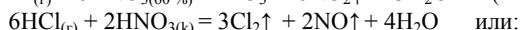
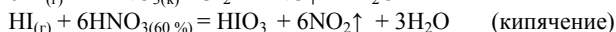
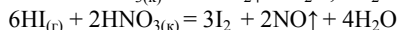
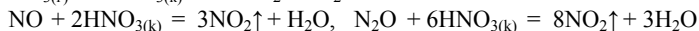
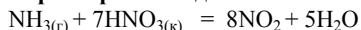


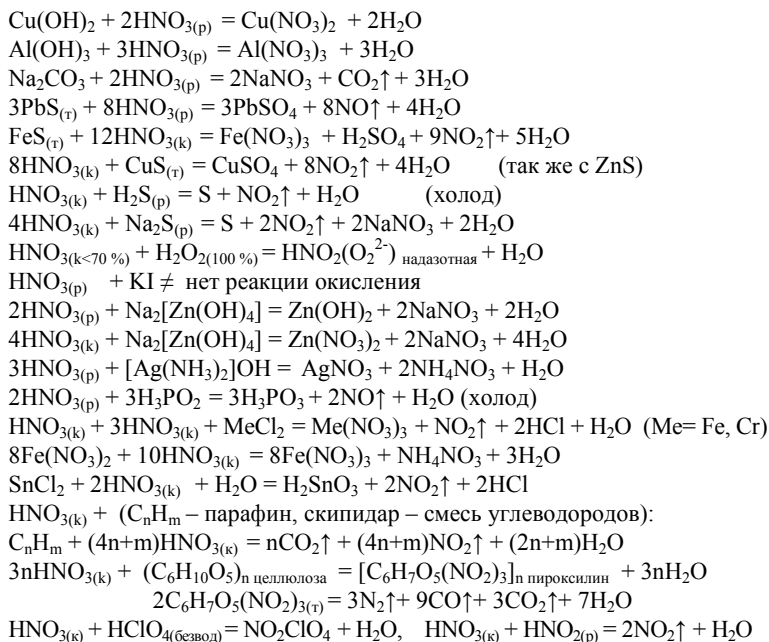
однако реакция идет только в первые секунды

Характер взаимодействия азотной кислоты с неметаллами

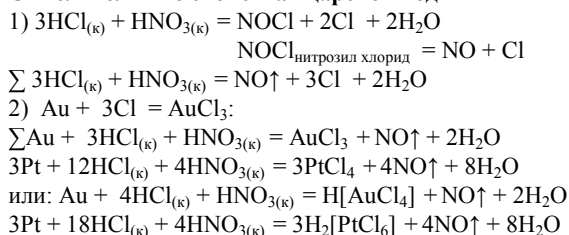


Характер взаимодействия азотной кислоты со сложными веществами

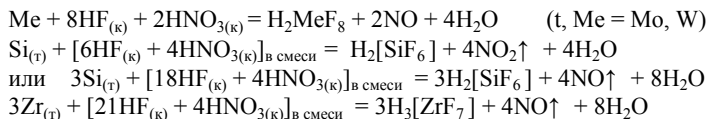




Окислительные свойства «царской водки»



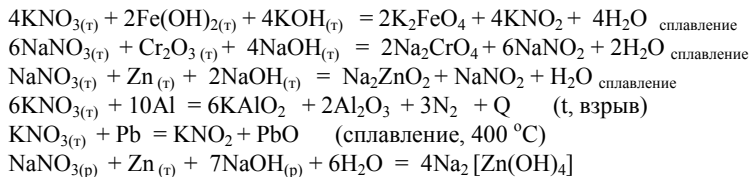
Окислительные свойства смеси азотной и плавиковой кислот



Окислительные свойства нитратов

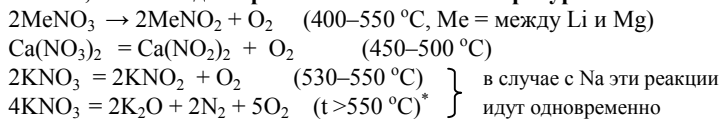
В твердом виде или в расплаве нитраты – сильные окислители, а в водных растворах – нет.





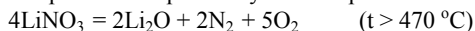
Разложение нитратов

1) разложение нитратов металлов, расположенных между литием и магнием в ряду СЭП, сопровождается образованием нитритов при температуре до 550 °С, или оксидов при более высокой температуре:

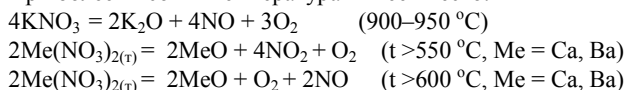


*потекает промежуточная реакция: $4\text{KNO}_2 = 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$ ($\text{т} = 580^\circ\text{C}$)

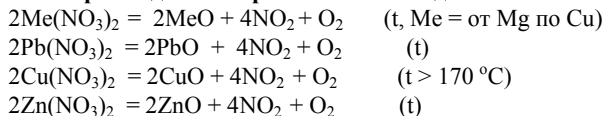
Нитрат лития при этих условиях разлагается по схеме:



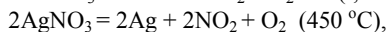
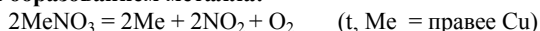
При более высоких температурах имеет место:



2) разложение нитратов металлов от магния до меди включительно в ряду СЭП сопровождается образованием оксида металла:



3) разложение нитратов металлов правее меди в ряду СЭП сопровождается образованием металла:



что связано с протеканием реакции: $\text{AgNO}_{2(\text{т})} = \text{Ag}\downarrow + \text{NO}_2\uparrow$ (т)

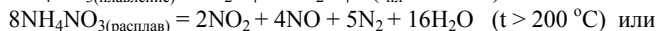
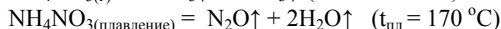
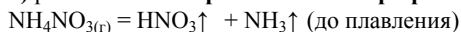
4) некоторые нитраты металлов в низших степенях окисления переходят в оксиды металлов высших степеней окисления:

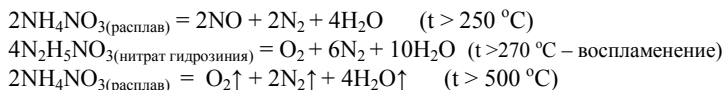


Нитраты $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$,

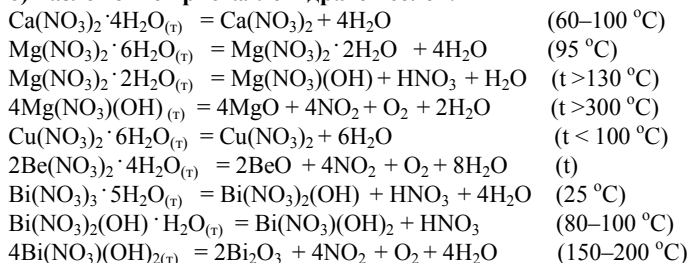
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ при нагревании до температуры плавления частично возгоняются без разложения.

5) разложение нитрата аммония при разных температурах:

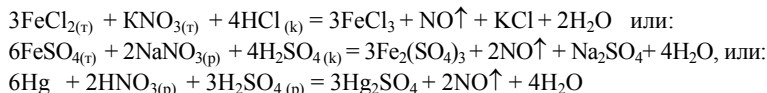




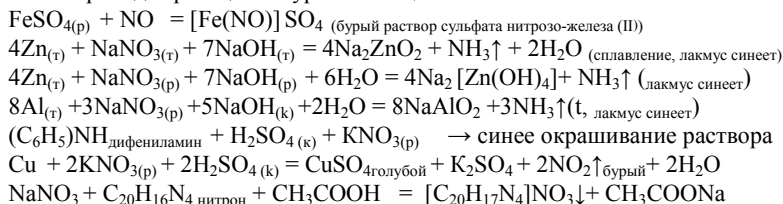
б) Разложение кристаллогидратов солей:



Аналитические реакции нитрат-аниона NO_3^- :



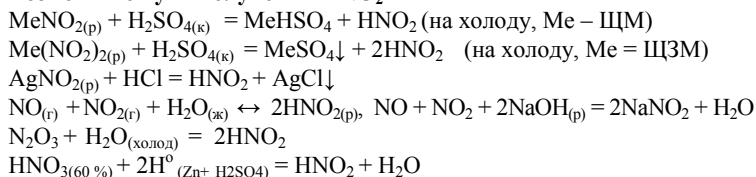
Затем проводят реакцию «бурого кольца»:



Азотистая кислота HNO_2

Одноосновная слабая, существует только в сильно разбавленных водных растворах при низкой температуре, более сильный окислитель, чем HNO_3 , окислительные свойства преобладают, sp^2 -гибридизация.

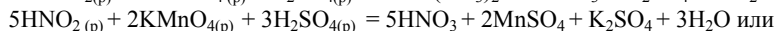
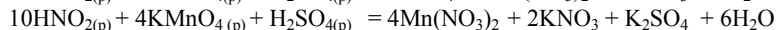
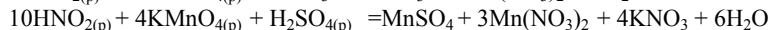
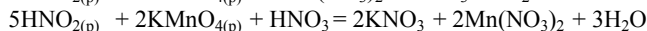
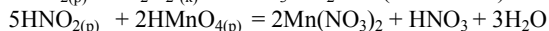
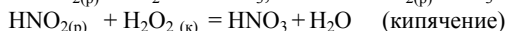
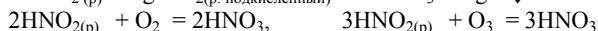
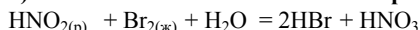
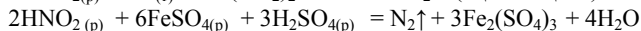
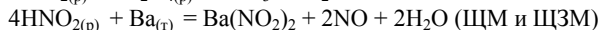
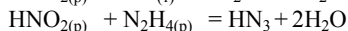
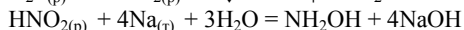
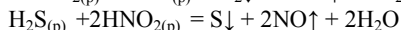
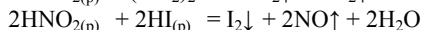
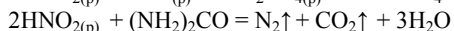
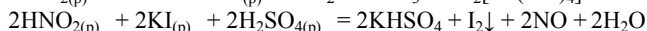
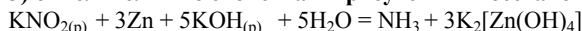
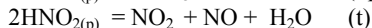
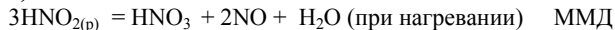
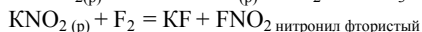
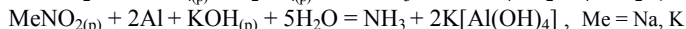
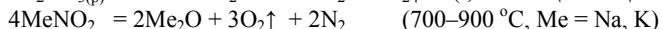
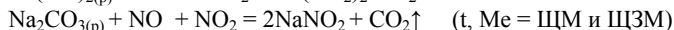
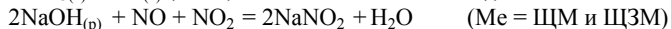
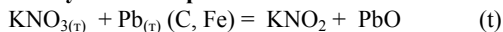
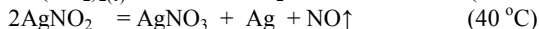
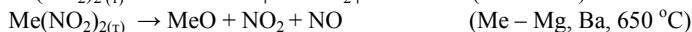
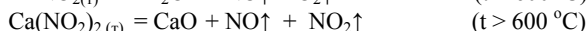
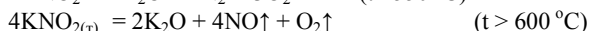
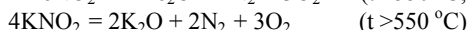
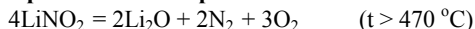
Возможные пути получения HNO_2



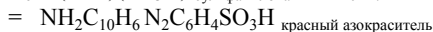
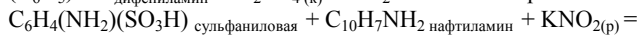
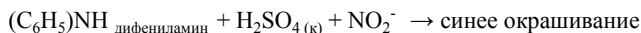
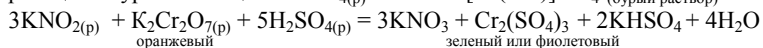
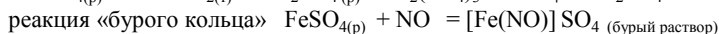
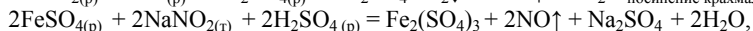
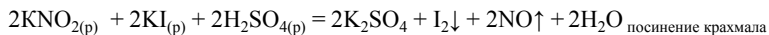
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства HNO_2

1) кислотные свойства:



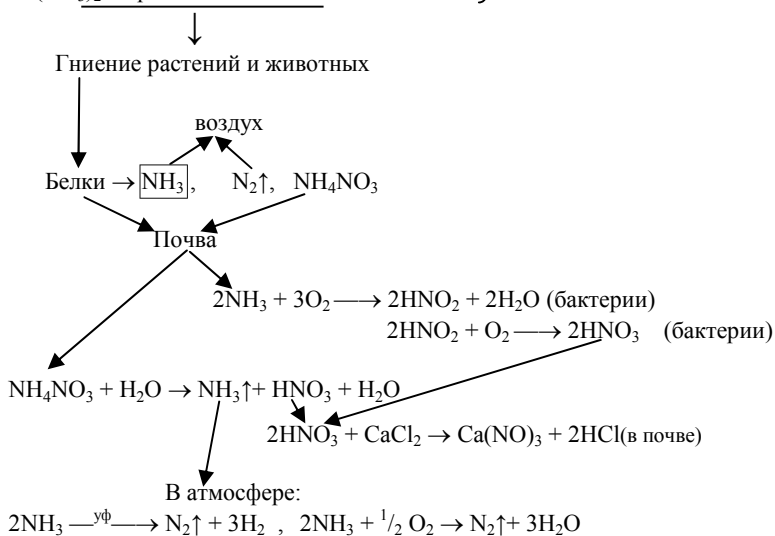
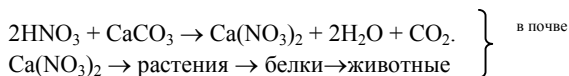
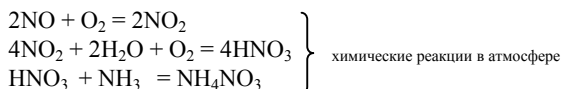
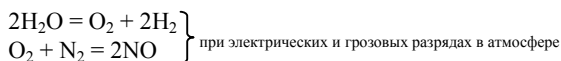
2) восстановительные свойства в присутствии окислителей:**3) окислительные свойства в присутствии восстановителей:****4) окислительно-восстановительная двойственность HNO_2 :****Получение и свойства солей азотистой кислоты****– получение нитритов:****– разложение нитритов:**

Аналитические реакции нитрит-аниона NO_2^- :



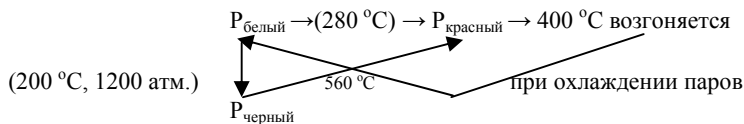
Реакции для нитрат-ионов NO_3^- характерны и для нитрит-ионов NO_2^-

Круговорот азота в природе



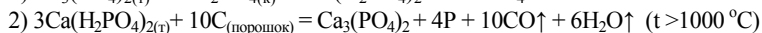
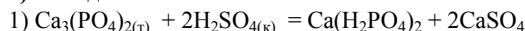
1.6. Химия фосфора

Аллотропные модификации: белый [P_4 – бесцветное прозрачное воскообразное вещество, на воздухе окисляется и светится, в воде нерастворим, хранят под водой, молекулярная кристаллическая решетка-тетраэдрические молекулы, сильный яд, запах чеснока, плавится при 44°C]; красный [P_n – красно-фиолетовое твердое вещество, на воздухе медленно окисляется, не светится, не ядовит, полимерное вещество, при нагревании сублимируется, в воде нерастворим]; черный [похож на графит, мягкий и жирный на ощупь, полупроводник, в воде нерастворим]

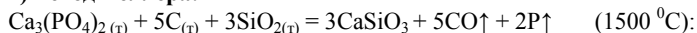


Получение фосфора

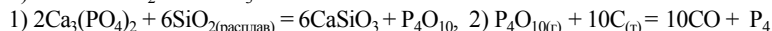
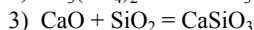
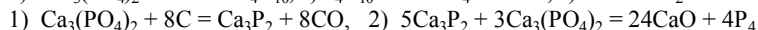
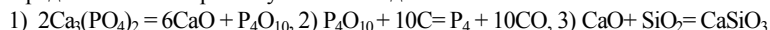
1) метод Шееле:



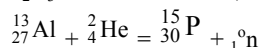
2) метод Веллера:



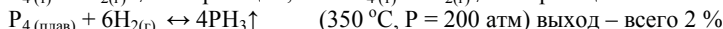
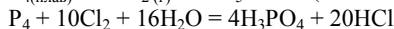
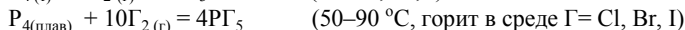
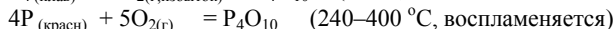
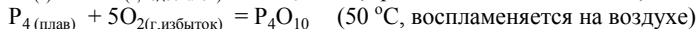
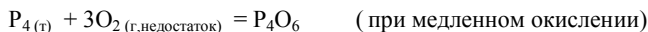
Предполагаемые промежуточные стадии:

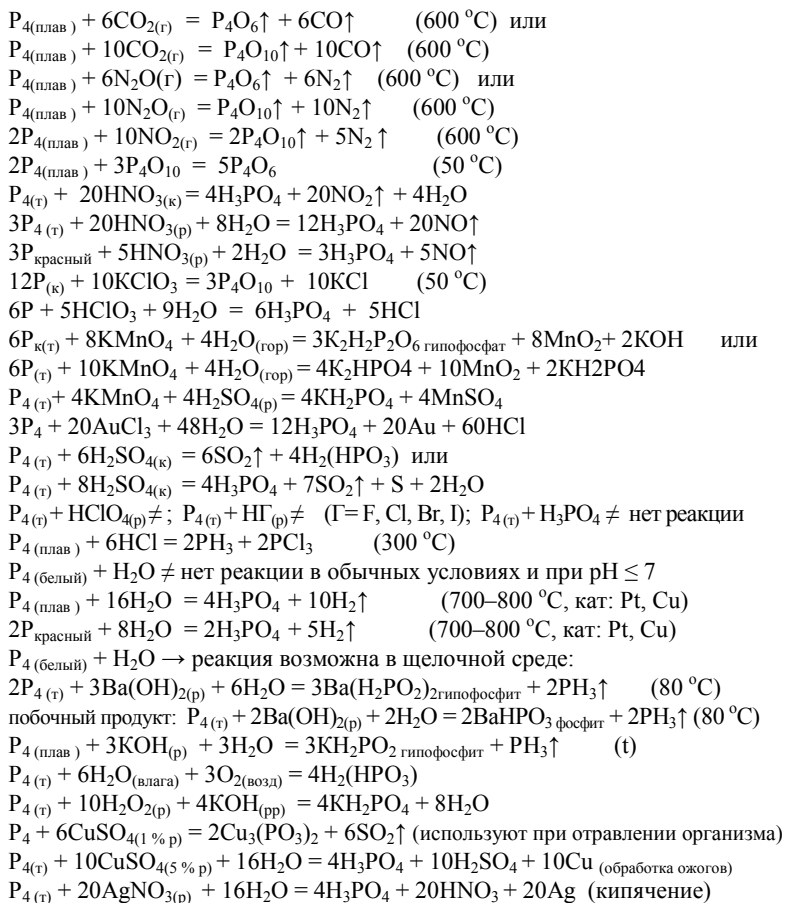


3) другие методы получения:



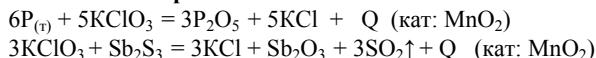
Окислительно-восстановительные свойства фосфора



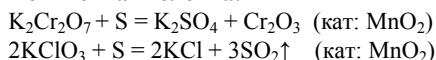


Использование фосфора в спичечном производстве

– спичечная коробка:

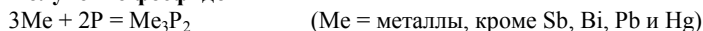


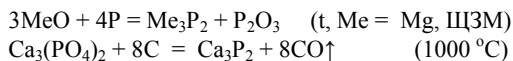
– спичечная головка:



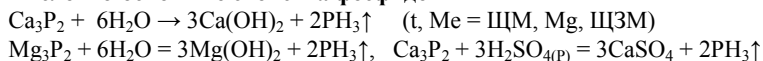
Фосфи́ды

Получение фосфидов





Кислотно-основные свойства фосфидов



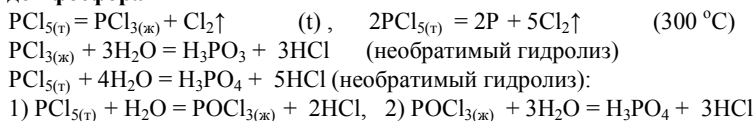
Галогениды фосфора



Получение галогенидов фосфора:



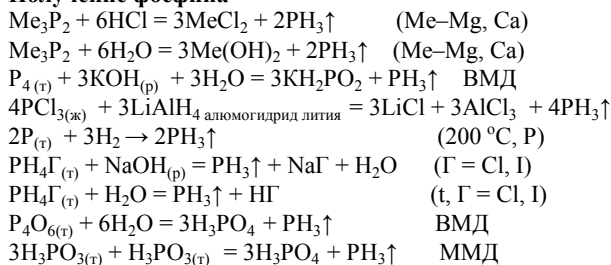
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства галогенидов фосфора



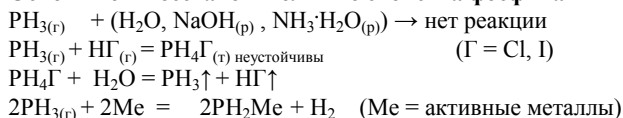
Фосфин PH_3

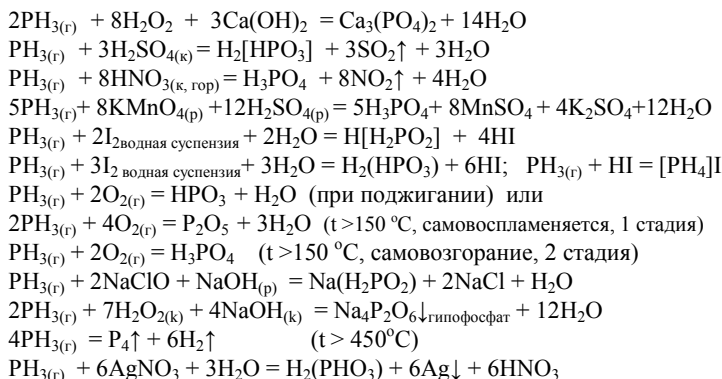
Ядовитый бесцветный газ с запахом чеснока, сильный восстановитель, в водных растворах основные свойства практически не проявляет, образует соли только с сильными кислотами. Разложение богатых фосфором органических веществ без доступа воздуха с образованием PH_3 и последующее окисление его кислородом воздуха является причиной «блуждающих огней» на кладбищах и болотах; sp^3 -гибридизация, вал. угол – 94° .

Получение фосфина



Основные и восстановительные свойства фосфина



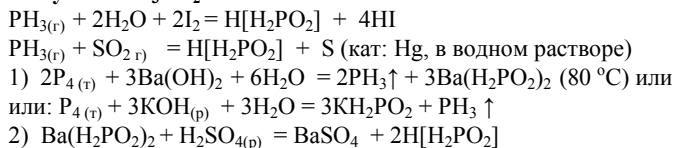


Соединения фосфора (+1)

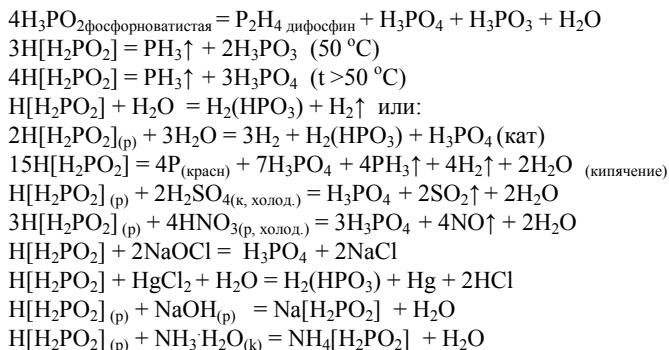
Фосфорноватистая (фосфиновая) кислота H_3PO_2 или $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$

Бесцветные кристаллы, одноосновная кислота средней силы, сильный восстановитель, соли – гипофосфиты.

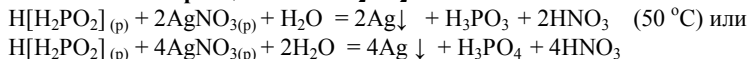
Получение H_3PO_2

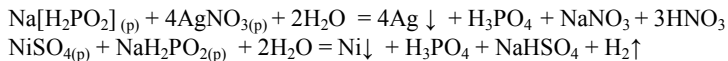


Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_3PO_2



Аналитические реакции ионов H_2PO_2^-

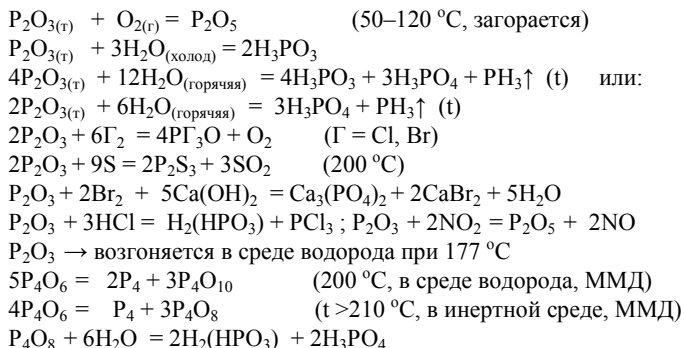




Соединения фосфора (+3)

Оксид фосфора (III), триоксид дифосфора P_2O_3 или P_4O_6

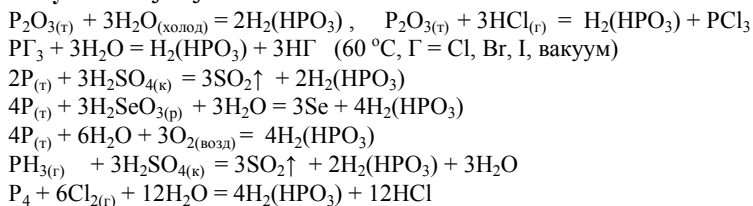
Белая кристаллическая масса, плавится при 23,8 °C, кислотный оксид, сильный восстановитель, реагирует с водой



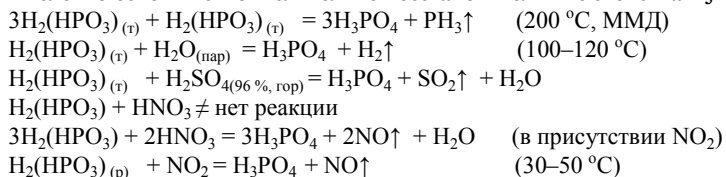
Фосфористая (фосфоновая) кислота H_3PO_3 или $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$

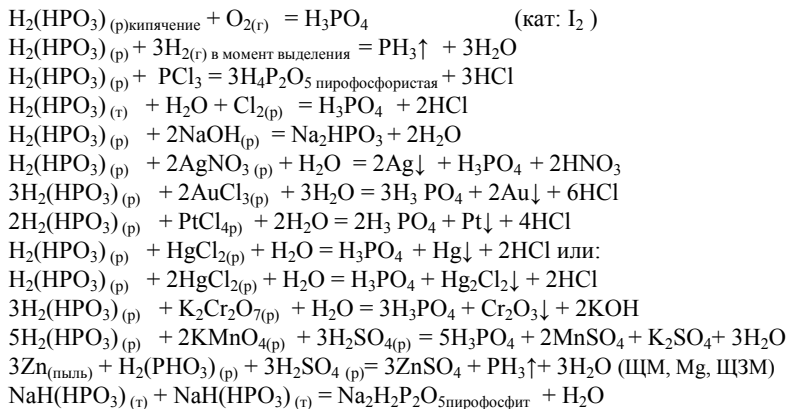
Двухосновная, средней силы, бесцветное твердое, легкорастворимое в воде вещество, сильный восстановитель, соли-фосфиты нерастворимы в воде, кроме солей щелочных металлов.

Получение H_3PO_3

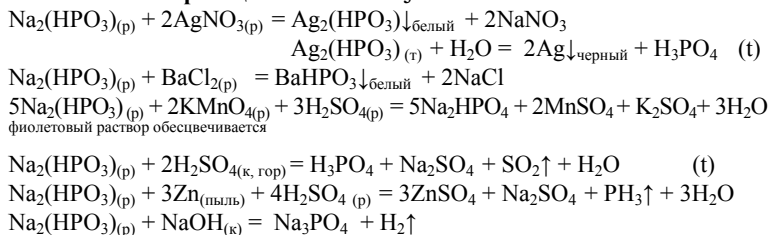


Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_3PO_3





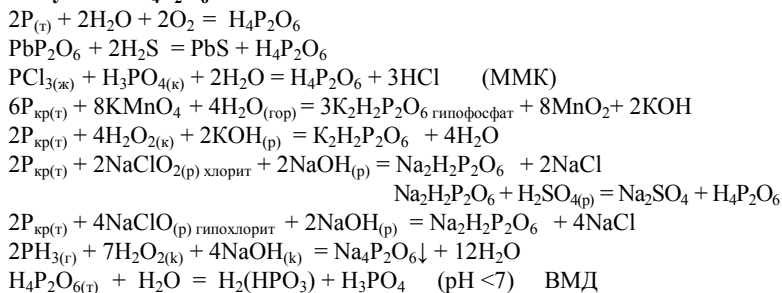
Аналитические реакции ионов HPO_3^{2-} :



Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2^{+4}\text{O}_6$

Четырехосновная кислота, образует средние и кислые соли-гипофосфаты, кристаллизуется из водного раствора в виде дигидрата.

Получение $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ и ее солей



Химические свойства соединений Р (+5)

Пентаоксид дифосфора, оксид фосфора (V) P_2O_5 или P_4O_{10}

Белое кристаллическое вещество (снегообразная масса), возгоняется при 358,9 °С, три модификации: аморфная, стеклообразная и кристаллическая, жадно соединяется с водой, эффективный осушитель.

Кислотно-основные свойства P_2O_5

$P_2O_{5(r)} \rightarrow$ возгоняется при 358,9 °С

$P_2O_{5(r)} \rightarrow$ люминесцирует зеленым светом под действием света

$P_2O_{5(r)} + 5C = 2P + 5CO \uparrow$ (t)

$P_2O_{5(r)} + H_2O = 2HPO_3$ (на холоду, с последующим упариванием)

$P_2O_{5(r)} + 3H_2O = 2H_3PO_4$; $P_2O_{5(r)} + 2H_2O = H_4P_2O_7$ (300 °С)

$P_2O_5(r) + K_2O(r) = 2KPO_3$ (t); $P_2O_5(r) + 3K_2O(r) = 2K_3PO_4$ (t)

$P_2O_5(r) + 3CuO = Cu_3(PO_4)_2$ (t)

$P_2O_5(r) + 6KOH_{(p)} = 2K_3PO_4 + 3H_2O$; $P_2O_5(r) + 4KOH_{(p)} = 2K_2HPO_4 + H_2O$

$P_2O_5(r) + 2KOH_{(p)} + H_2O = 2KH_2PO_4$

$P_2O_{5(r)} + 3Ca(OH)_{2(p)} = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$; $P_2O_{5(r)} + 2Ca(OH)_{2(p)} = 2CaHPO_4 + H_2O$

$P_2O_5(r) + Ca(OH)_{2(p)} + H_2O = Ca(H_2PO_4)_2$

$P_2O_5(r) + 6NH_4OH_{(p)} = 2(NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$

$P_2O_5(r) + 3Na_2CO_{3(r)} = 2Na_3PO_4 + 3CO_2$

$P_2O_5(r) + 2HClO_{4(безвод)} = Cl_2O_7 + 2HPO_3$ (-25 °С)

$P_2O_5(r) + 2HNO_{3(безвод)} = N_2O_5 + 2HPO_3$ (0 °С)

$P_2O_5(r) + H_2SO_{4(безвод)} = SO_3 + 2HPO_3$ (0 °С)

$P_2O_5(r) + 4H_3PO_4 = 3H_4P_2O_7$ (t)

$P_2O_5(r) + HF_{(r)} = POF_3 + HPO_3$ (120–170 °С) или

$P_2O_5(r) + 6HF_{(r)} = H[PF_6] + HPO_3 + 2H_2O$

$P_2O_5(r) + H\Gamma_{(r)} = PO\Gamma_3 + HPO_3$ (200 °С, $\Gamma = Cl, Br$)

Реакции восстановления фосфора могут идти только при очень высоких температурах:

$P_2O_{5(r)} + 5C_{(r)} = 2P + 5CO$ (t); или $10C_{(r)} + P_4O_{10(r)} = 4P + 10CO$ (t)

Ортофосфорная кислота H_3PO_4

Бесцветные кристаллы, плавится при 42,35 °С, хорошо растворяется в воде, кислота средней силы, sp^3 -гибридизация, изолированные тетраэдры, PO_4^{3-} – sp^3 -гибридизация, метафосфорная кислота HPO_3 – слабая.

Получение H_3PO_4

– экстракционный метод:

$Ca_3(PO_4)_{2(r)} + 3H_2SO_{4(к)} = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$ (t)

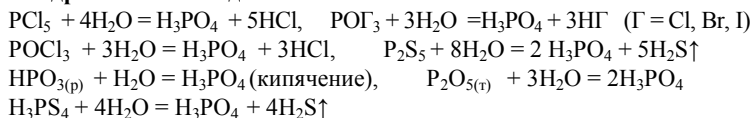
$Ca_5(PO_4)_3F_{(r)апатиты} + 5H_2SO_{4(к)} + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 3H_3PO_4 + HF \uparrow$ (t)

– термический метод:

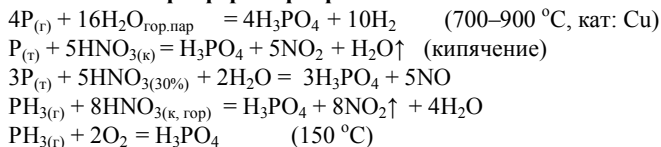
1) $Ca_3(PO_4)_{2(r)} + 5C_{(r)} + 3SiO_{2(r)} = 3CaSiO_3 + 5CO \uparrow + 2P \uparrow$ (1500 °С),

2) $P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$ (50 °С), $3P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$

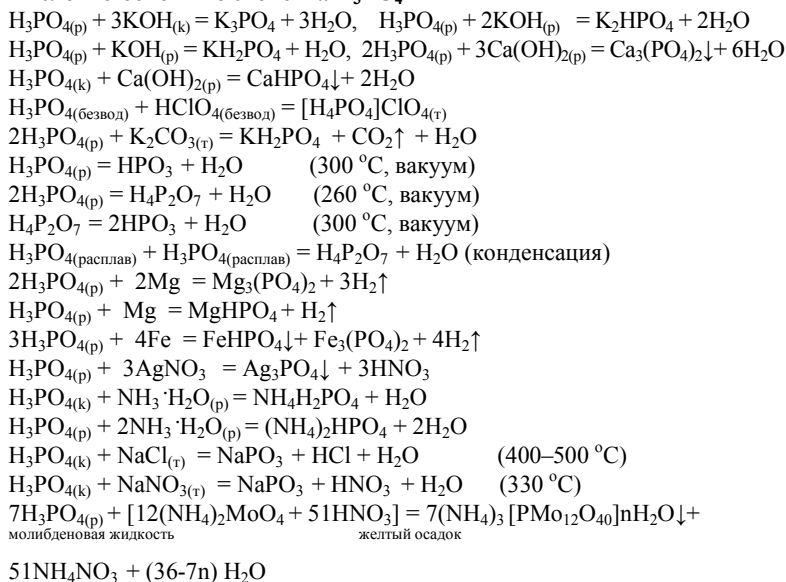
– гидролизный метод:



– окислением фосфора и фосфина:



Кислотно-основные свойства H_3PO_4

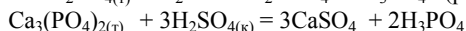
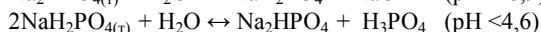
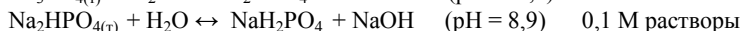


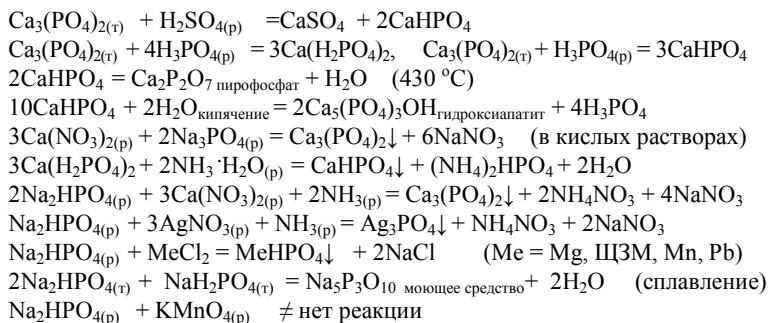
Соли ортофосфорной кислоты – фосфаты

Средние соли H_3PO_4 , в воде нерастворимы (кроме солей ЩМ), растворимость кислых солей выше, чем средних; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{CaHPO}_4 < \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – растворимость;

кислотность водных растворов: $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{p})}$ $\text{pH} < 7$, $\text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{p})}$ $\text{pH} < 4,6$, $\text{K}_2\text{HPO}_{4(\text{p})}$ $\text{pH} = 8,9$,

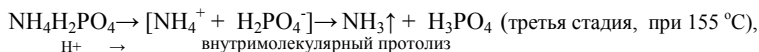
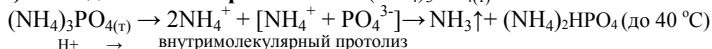
$\text{K}_3\text{PO}_{4(\text{p})}$ $\text{pH} = 12,1$





Разложение фосфатов

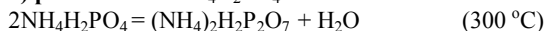
1) последовательное разложение $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_{4(\text{т})}$:



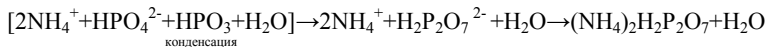
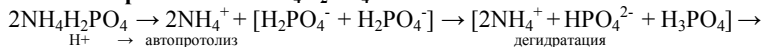
– далее H_3PO_4 подвергается дегидратации: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (190^\circ\text{C})$

т.е. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_{4(\text{т})} = 3\text{NH}_3\uparrow + \text{HPO}_3$ полимеризуется $+ \text{H}_2\text{O} \quad (190^\circ\text{C})$

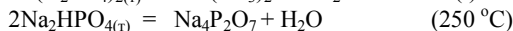
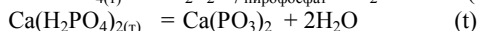
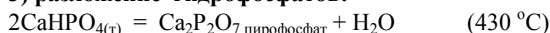
2) разложение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:



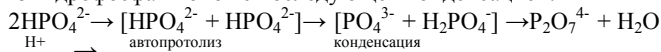
поэтапное разложение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:



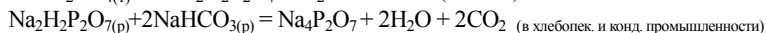
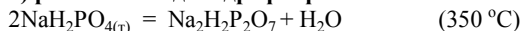
3) разложение гидрофосфатов:



При разложении гидрофосфатов металлов, по-видимому, происходит автопротолиз гидрофосфат-ионов с последующей конденсацией:



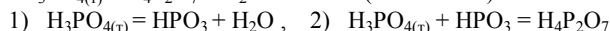
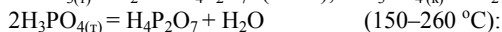
4) разложение дигидрофосфатов:



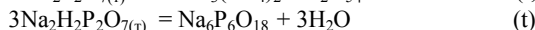
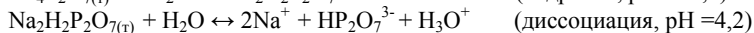
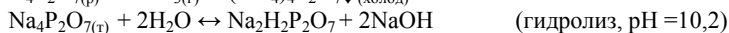
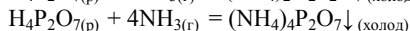
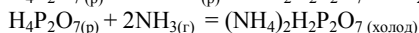
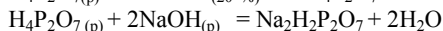
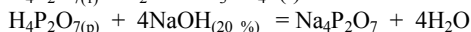
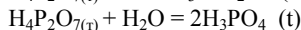
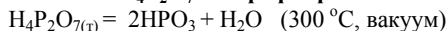
$$\underset{\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{PO}_4^-} \xrightarrow{\text{автопротолиз}} [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^-] \xrightarrow{\text{конденсация}} [\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4] \rightarrow \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
$$(\text{NaPO}_3)_3 + 2\text{NaOH}_{(\text{расплав})} = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$$
$$[\text{MgCl}_{2(\text{p})} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{p})}] + \text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{p})} = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

87

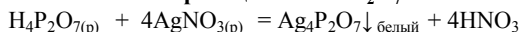
Получение $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



Свойства $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и пирофосфатов



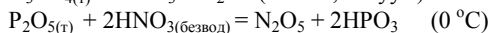
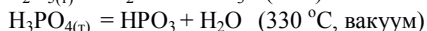
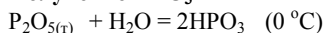
Аналитические реакции ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$:



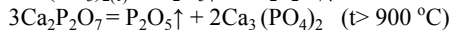
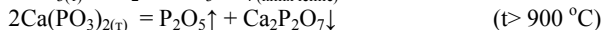
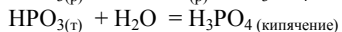
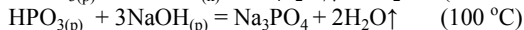
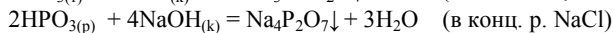
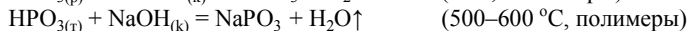
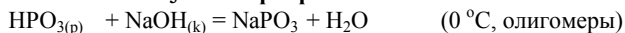
Метафосфорная кислота HPO_3 или полиметафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$

Кислоты средней силы, белые стекловидные гигроскопичные вещества, в раствор переходят в виде полимеров, хорошо растворяются в холодной воде, а в кипящей воде разлагаются, ядовиты, sp^3 -гибридизация.

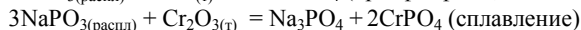
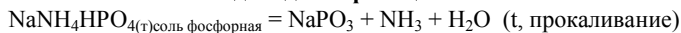
Получение HPO_3

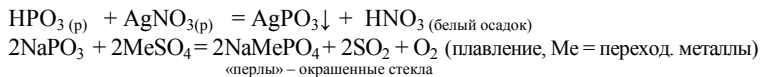


Свойства HPO_3 и метафосфатов

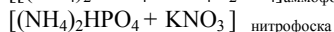
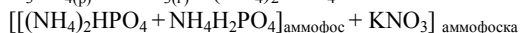
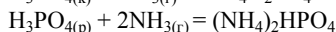
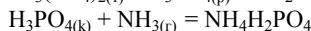
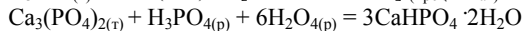
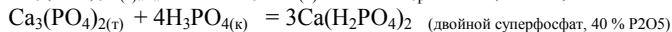
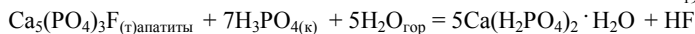
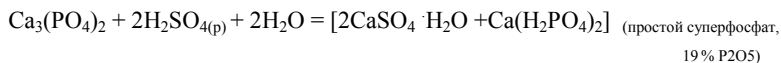
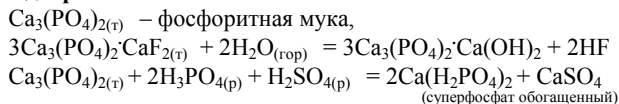


Аналитические методы идентификации





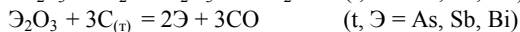
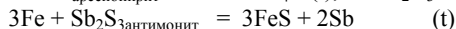
Удобрения



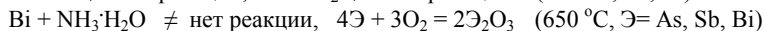
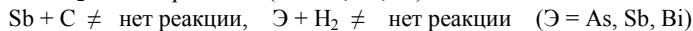
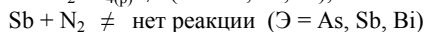
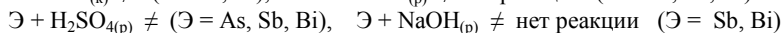
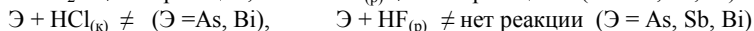
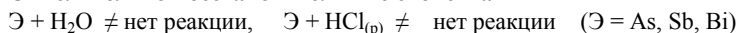
1.7. Химия мышьяка, сурьмы и висмута

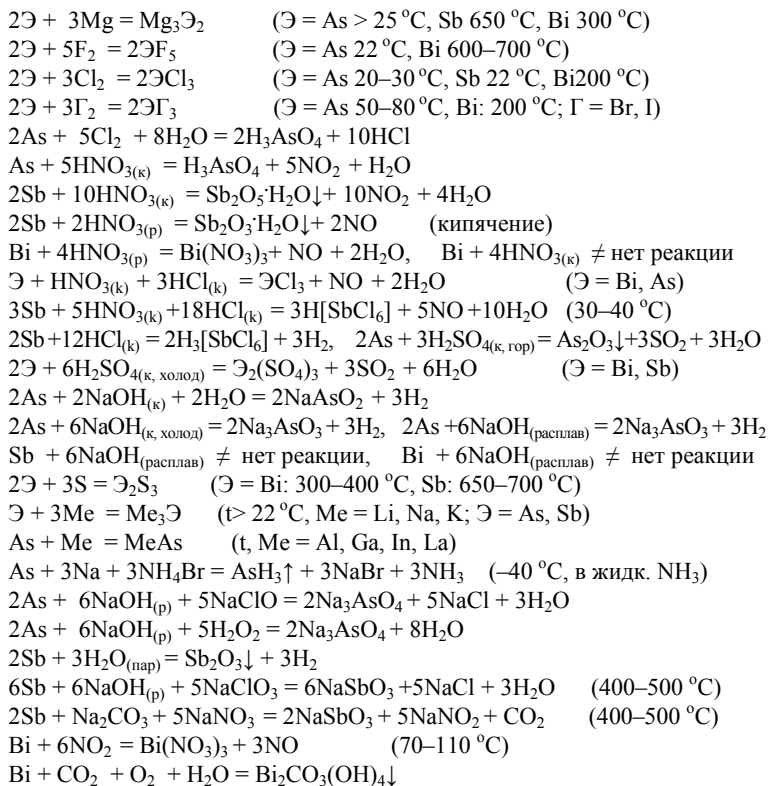
Желтый мышьяк – неметалл, металлический или серый мышьяк с металлическим блеском и электропроводностью, черный мышьяк – неметалл, при нагревании сублимируется, нерастворим в воде, сильный яд, сурьма – серебристо-белый металл с металлическим блеском, плохой тепло- и электропроводник, висмут – розовато-белый металл.

Получение As, Sb и Bi



Окислительно-восстановительные свойства

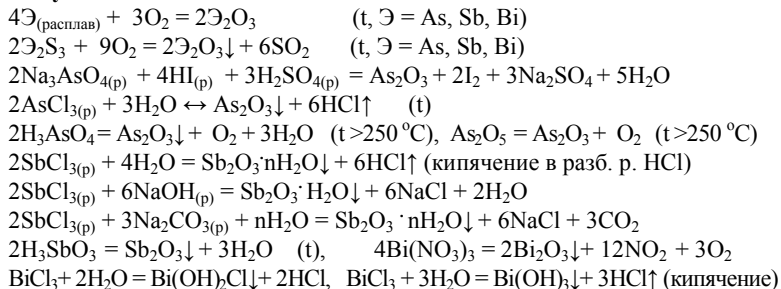


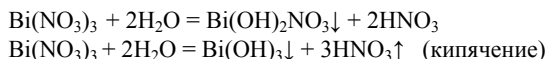


Оксиды Э(III)

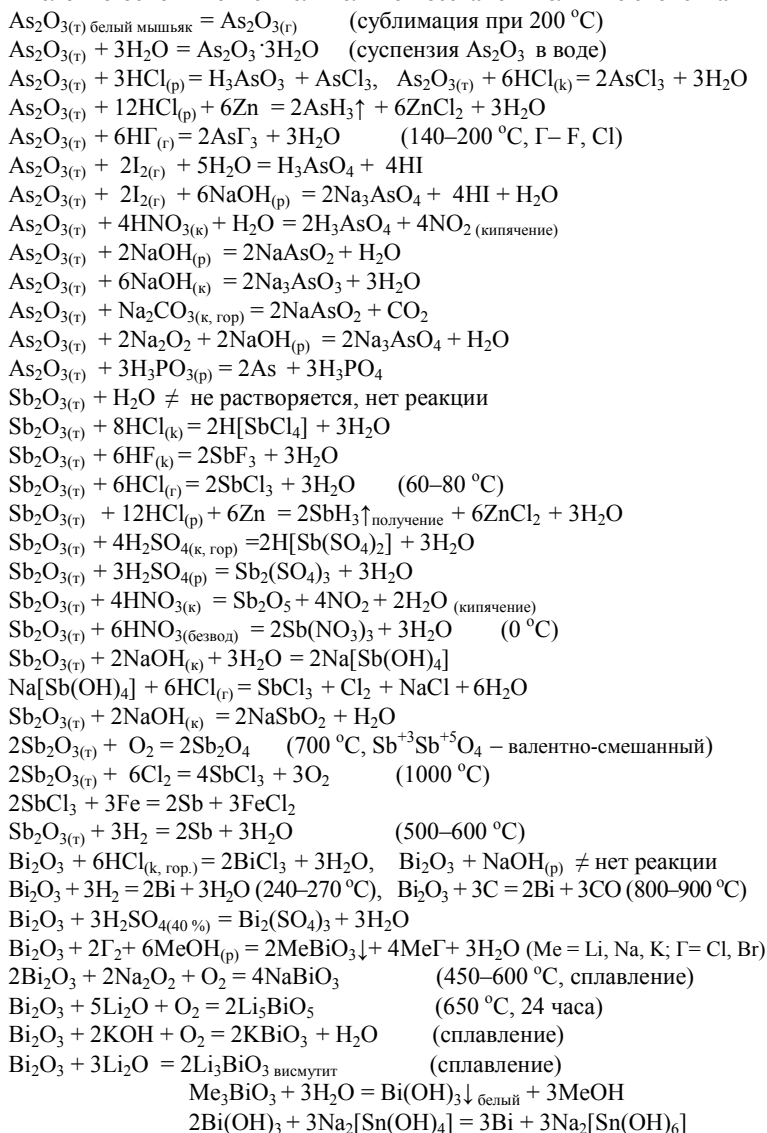
As_2O_3 – плохо растворимый в воде кислотный оксид, белое вещество – «белый мышьяк», плохо растворим в воде, Sb_2O_3 – амфотерный с преобладанием основных свойств, Bi_2O_3 – основной оксид; в воде они нерастворимы.

Получение

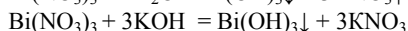
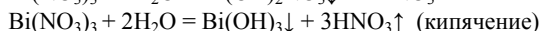
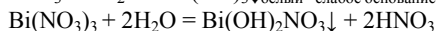
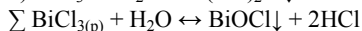
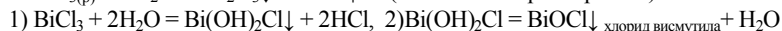
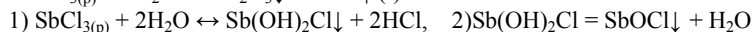
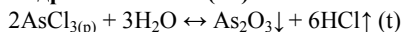




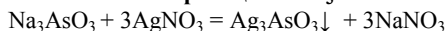
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства



Гидролиз солей Э (III)



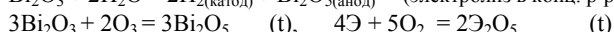
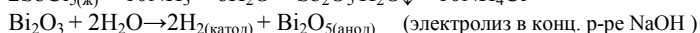
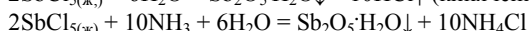
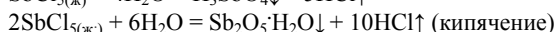
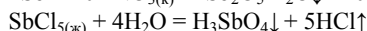
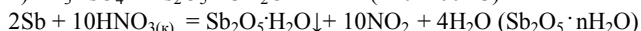
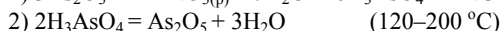
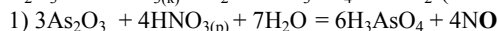
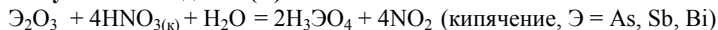
Аналитические реакции AsO_3^{3-} :



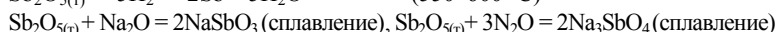
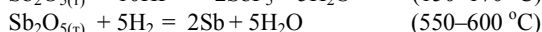
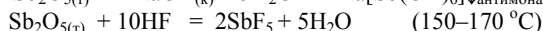
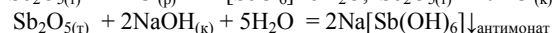
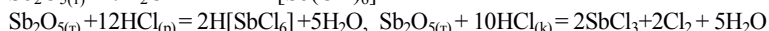
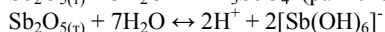
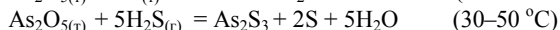
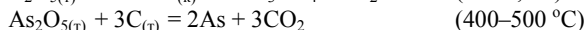
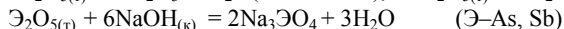
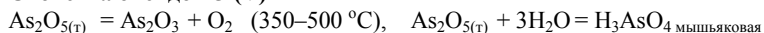
Оксиды Э (V)

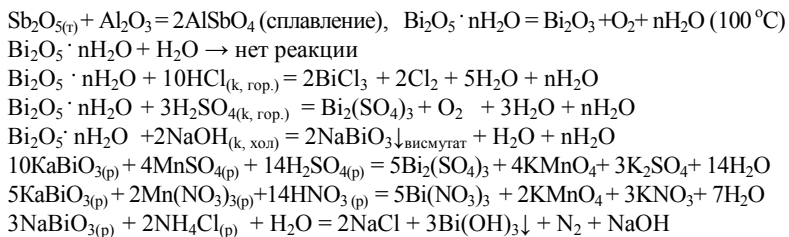
As_2O_5 – белая стеклообразная масса, кислотный оксид, Sb_2O_5 и Bi_2O_5 – кислотные оксиды, $\text{As}_2\text{O}_5 > \text{Sb}_2\text{O}_5 > \text{Bi}_2\text{O}_5$ – устойчивость.

Получение оксидов Э (V)



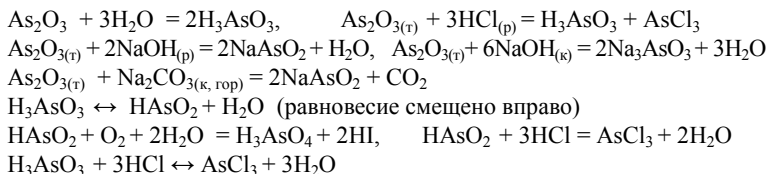
Свойства оксидов Э (V)





Гидроксид мышьяка (III)

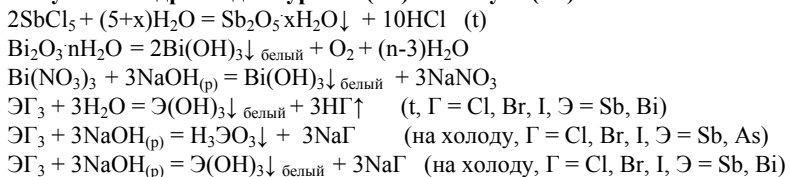
$\text{As}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид с преобладанием кислотных свойств или ортомышьяковистая кислота H_3AsO_3 – существует только в водных растворах в равновесии с метамышьяковистой кислотой HAsO_2 , слабая, проявляет слабые признаки амфотерности, сильный восстановитель.



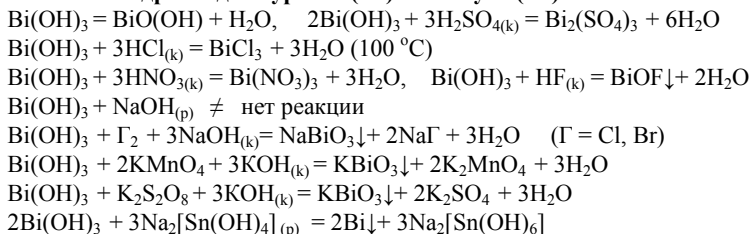
Гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III)

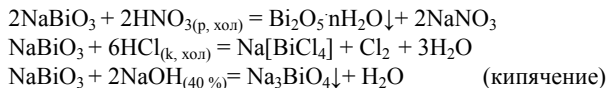
Гидроксид сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$ или сурьмянистая кислота H_3SbO_3 – амфотерный гидроксид, белое вещество, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – белое вещество, очень слабое основание.

Получение гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III)



Свойства гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III)





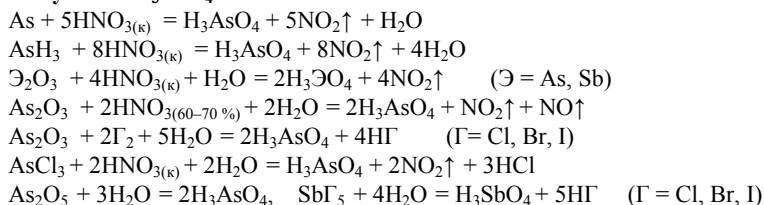
Мышьяковая кислота H_3AsO_4

Трехосновная кислота средней силы, белое твердое вещество, хорошо растворима в воде.

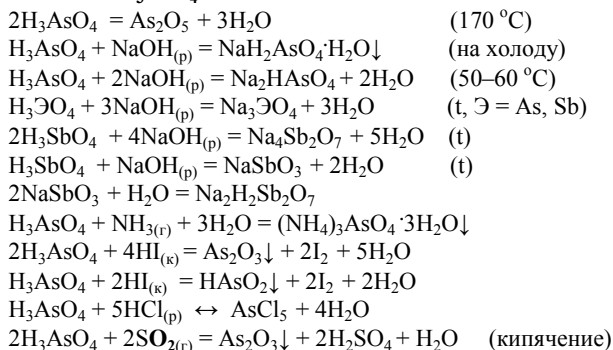
Сурьмяная кислота H_3SbO_4 (условная формула)

Слабая кислота, вещество белого цвета.

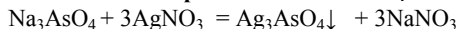
Получение H_3SbO_4



Свойства H_3SbO_4



Аналитические реакции ионов AsO_4^{3-} :

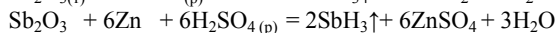
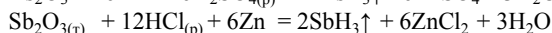
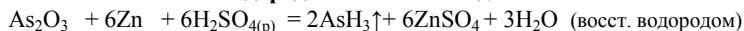


Соединения As (III), Sb (III), Bi (III) с водородом – гидриды

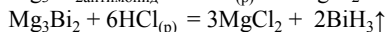
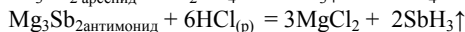
Арсин AsH_3 – бесцветный ядовитый газ с чесночным запахом, мало растворимый в воде, стибин SbH_3 – бесцветный ядовитый газ, висмутин BiH_3 – разлагается при комнатной температуре.

Получение гидридов As (III), Sb (III) и Bi (III)

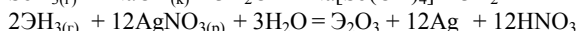
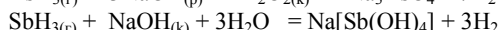
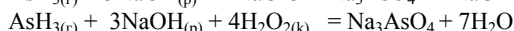
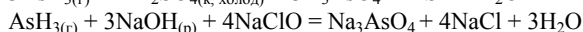
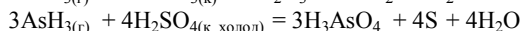
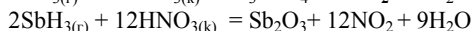
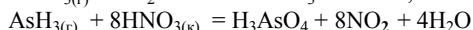
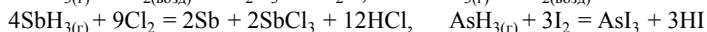
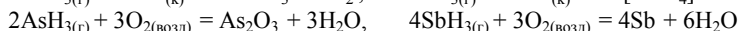
– **восстановлением водородом в момент выделения:**



– **вытеснением кислотами:**

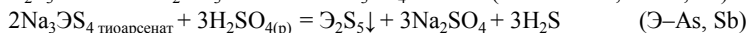
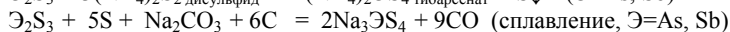
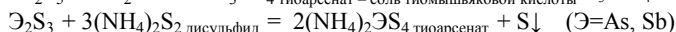
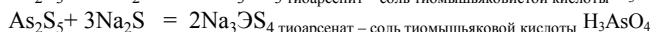
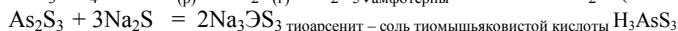
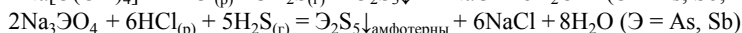
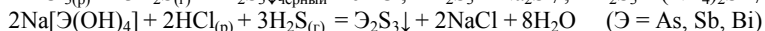
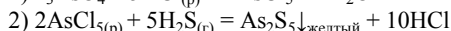
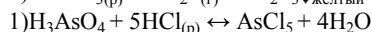
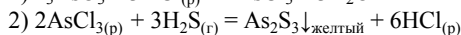
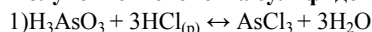


Свойства гидридов

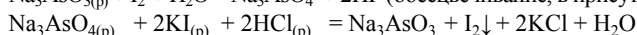
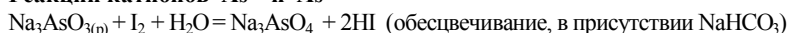


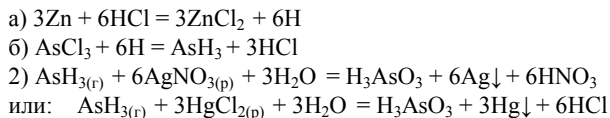
Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута

Получение и свойства сульфидов

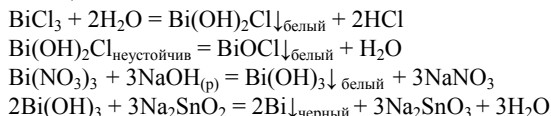


Реакции катионов As^{3+} и As^{5+}

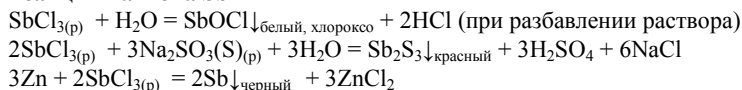




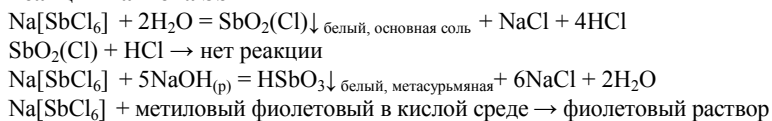
Реакции катиона Bi^{3+}



Реакции катиона Sb^{3+}



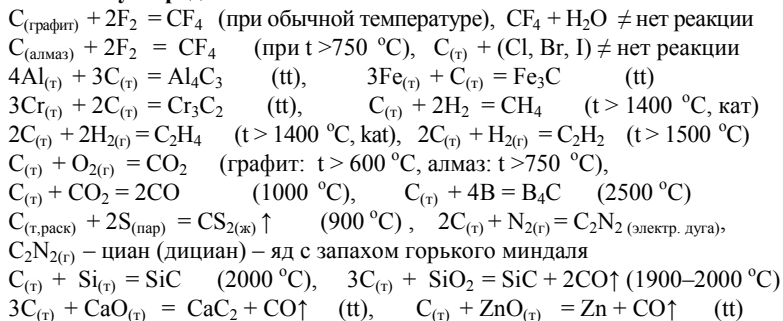
Реакции катиона Sb^{5+}

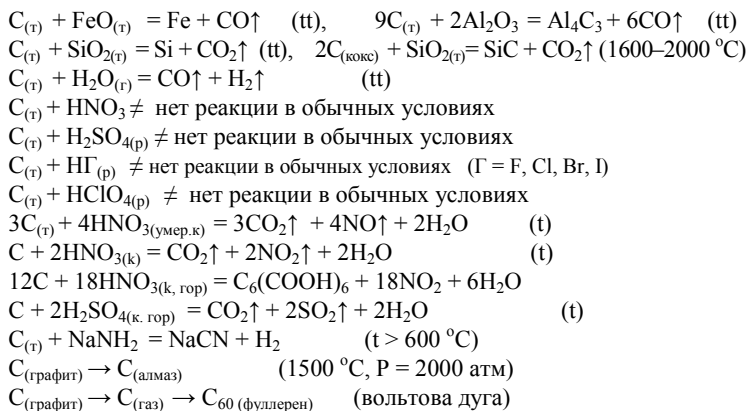


1.8. Химия углерода

Аллотропные модификации: 1) алмаз, ат. кр. р, sp^3 -гидр., прозрачные бесцв. кристаллы; 2) графит, ат.кр.р, sp^2 -гидр., темно-серый, мягкий, проводник; 3) карбин, sp -гидр, полимерные линейные молекулы, простые и кратные связи чередуются; 4) фуллерены получены конденсацией паров графита, C_{60} – C_{70} , мол.кр.р, sp^3 - и sp^2 -гидр, полупроводник; в химических реакциях кристаллическая решетка алмаза разрушается, а графита – нет.

Свойства углерода





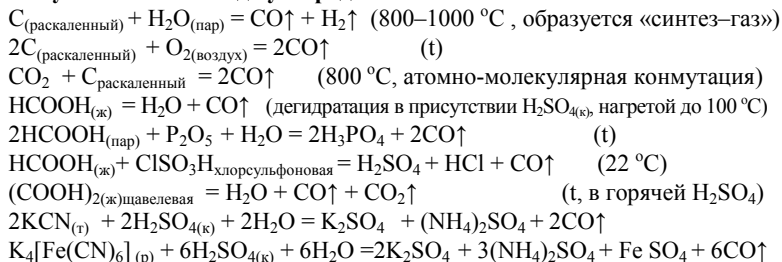
Открытие углерода и водорода в органических соединениях

- 1) вещество + CuO \rightarrow сжигают в фарфоровом тигле
 $CH_3COOH + 2CuO = CO_2 + 2H_2O + 2Cu$
- 2) $CO_{2(г)} + Ba(OH)_{2(р)}$ баритовая вода = $BaCO_3\downarrow + H_2O$
- 3) $CuSO_4$ прокаленный, белый + $5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$ синий кристаллогидрат

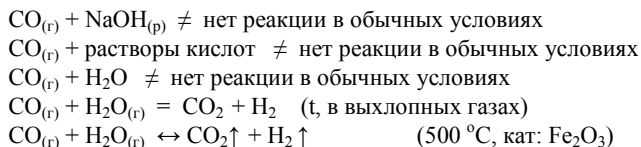
Моноксид углерода, оксид углерода (II) $C\equiv O$

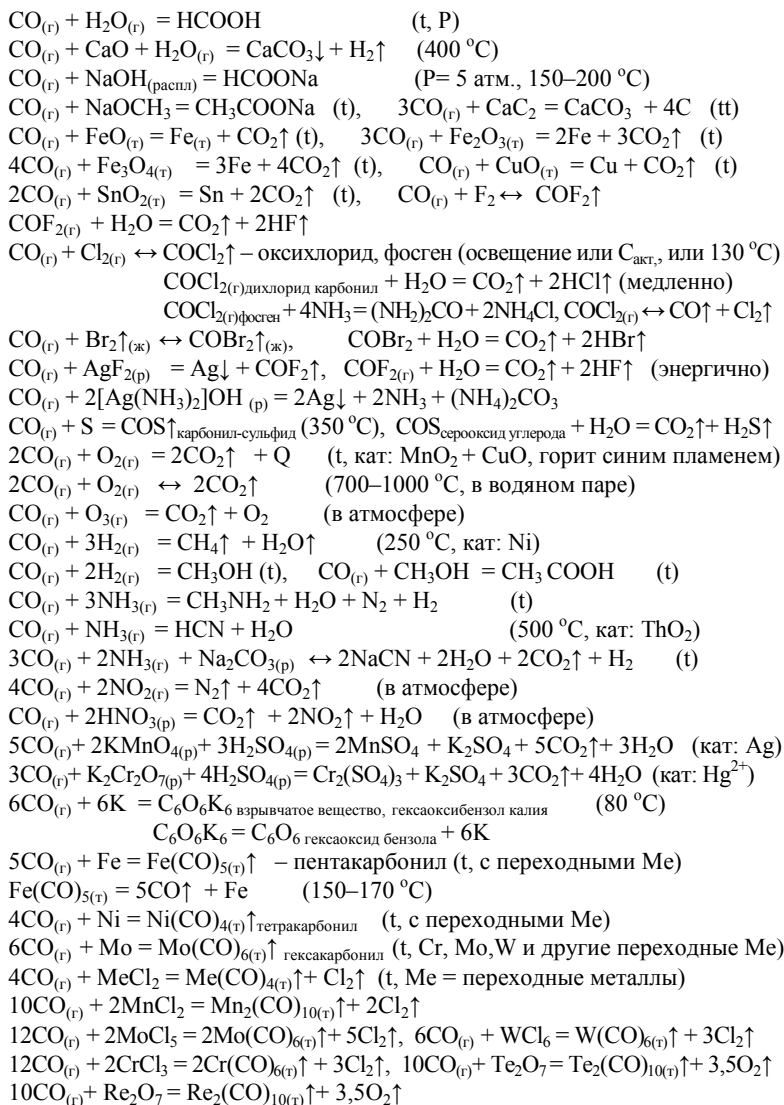
Бесцветный очень ядовитый газ без запаха (угарный газ блокирует гемоглобин), в воде нерастворим и с ней не взаимодействует, несолеобразующий оксид, характерны реакции окисления и присоединения, тройная связь.

Получение монооксида углерода CO

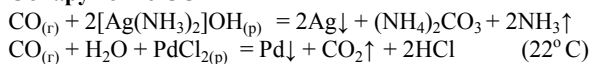


Химические свойства CO





Обнаружение CO

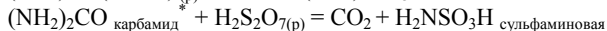
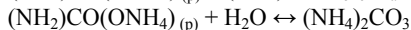
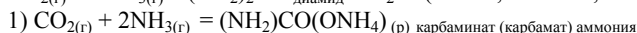
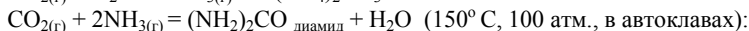
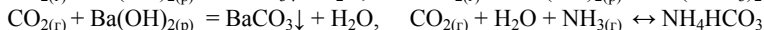
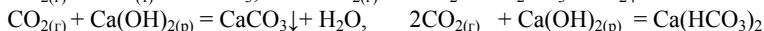
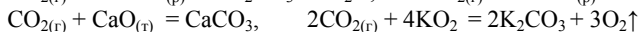
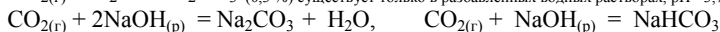
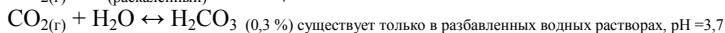
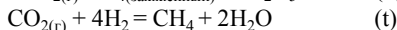
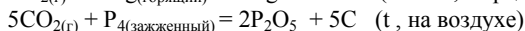
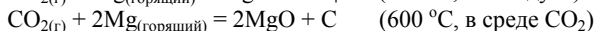
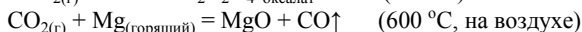
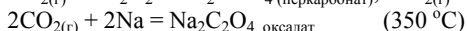
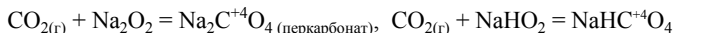


Количественное определение CO:

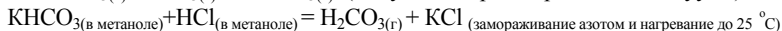
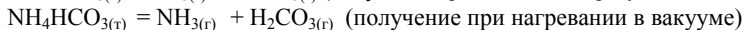
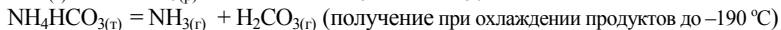
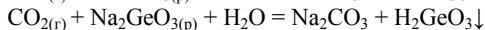
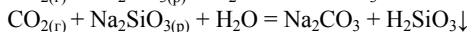
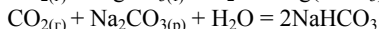
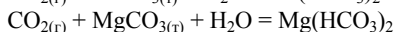
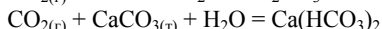
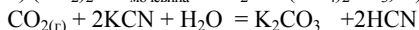
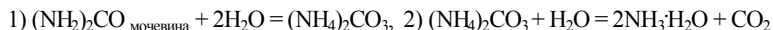


Диоксид углерода CO₂, оксид углерода (IV). Угольная кислота

Газ без цвета и запаха, в твердом виде – «сухой лед», кислотный оксид, мало растворим в воде и обратимо взаимодействует с ней, равновесие сильно смещено в сторону углекислого газа, sp-гибридизация, валентный угол 180 °; угольная кислота – очень слабая, существует только в разбавленных водных растворах.

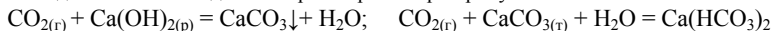


*в отхожих местах:



Обнаружение CO₂

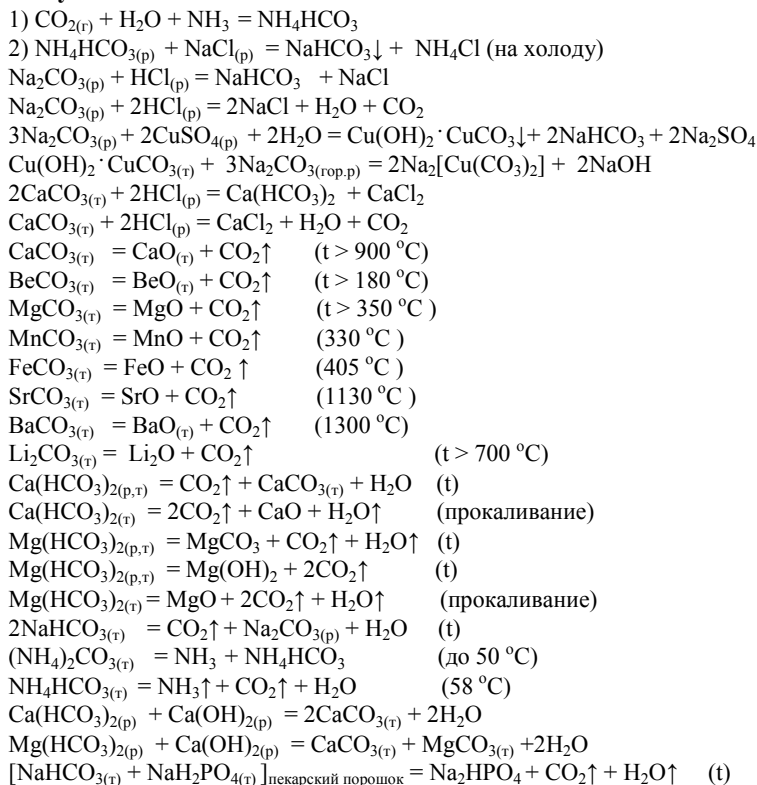
Выпадение белого осадка и его растворение при пропускании CO₂



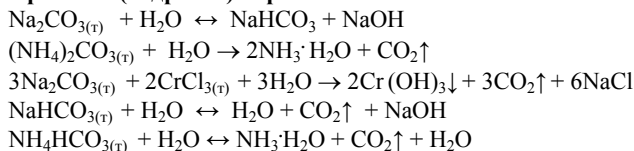
Карбонаты и гидрокарбонаты (см. ЩМ и ЩЗМ)

Соли угольной кислоты – карбонаты и гидрокарбонаты ЩМ (кроме лития) растворимы в воде, карбонаты других металлов нерастворимы, гидрокарбонаты растворимы в воде, гидролизуются, CO_3^{2-} – sp^2 -гибридизация, валентный угол 120° , Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ плавятся без разложения, далее частично разлагаются, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода, Na_2CO_3 – кальцинированная сода.

Получение и свойства

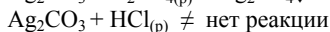
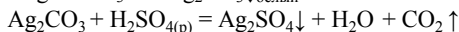
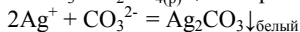
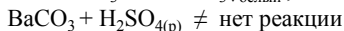
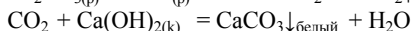
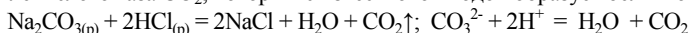


Протолиз (гидролиз) карбонатов



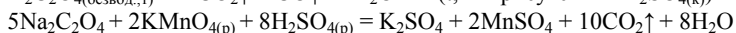
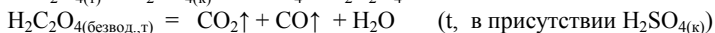
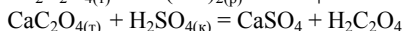
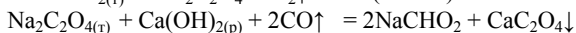
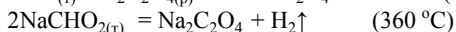
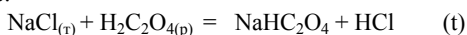
Реакции карбонат-аниона CO_3^{2-}

Минеральные кислоты разлагают карбонаты (и гидрокарбонаты) с образованием углекислого газа CO_2 , который с известковой водой образует белый осадок:

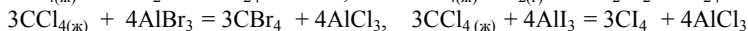
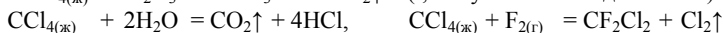
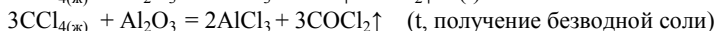
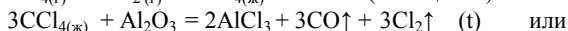
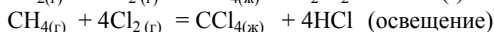
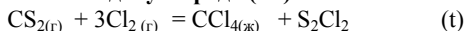


Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Средней силы, растворима в воде, менее летуча, чем HCl , поэтому вытесняет ее.



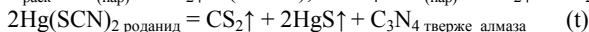
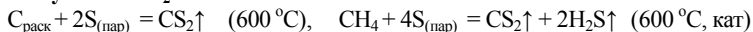
Галогениды углерода (IV)



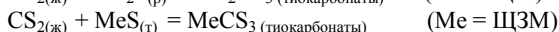
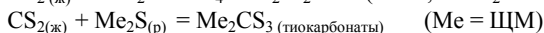
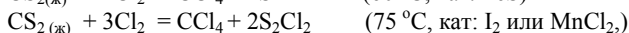
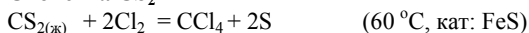
Дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2

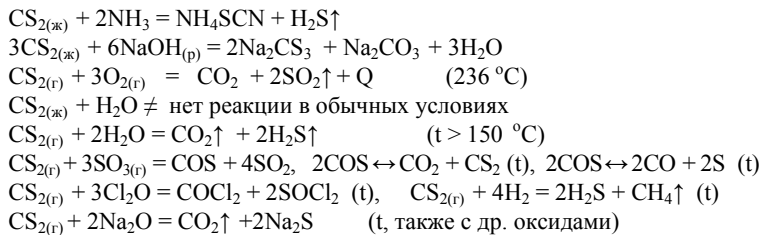
Бесцветная летучая жидкость, ядовит, легко воспламеняется, растворитель фосфора, серы, йода, жиров, нерастворим в воде, sp-гибридизация, валентный угол 180° .

Получение CS_2



Свойства CS_2





Карбиды

Соединения углерода с металлами и неметаллами, которые по отношению к углероду являются электроположительными.

Карбиды первого типа

1) производные ацетилена, разлагаемые водой и разбавленными кислотами:

Me_2C_2 (Me = одновалентные активные металлы);

MeC_2 (Me = двухвалентные активные металлы);

$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{гор}} = \text{C}_2\text{H}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$;

Me_2C_6 (Me = трехвалентные активные металлы);

2) производные метана, разлагаемые водой и разбавленными кислотами (Be_2C , Al_4C_3):

$\text{Be}_2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O}_{\text{гор}} = \text{CH}_4\uparrow + 2\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow$, $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O}_{\text{гор}} = 3\text{CH}_4\uparrow + 4\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$

3) образуют смесь различных продуктов, разлагаются водой и разбавленными кислотами:

$\text{Mn}_3\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{гор}} = \text{CH}_4\uparrow + 3\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$

Карбиды второго типа

Неразлагаемые водой и разбавленными кислотами:

Mn_4C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Mo_2C , WC , W_2C , VC , NbC , Nb_2C , TaC , Ta_2C

$2\text{WC} + 8\text{NaOH}_{\text{расплав}} + 5\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (t)$

Получение ионных карбидов

$\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}\uparrow \quad (\text{tt})$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}\uparrow \quad (\text{tt})$

$2\text{CuCl}_{(\text{p})} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{C}_2 + 2\text{HCl}\uparrow (t)$, $2\text{AgNO}_{3(\text{p})} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{Ag}_2\text{C}_2 + 2\text{HNO}_3\uparrow (t)$

Получение металлоподобных карбидов

$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C} \quad (\text{tt})$

Ковалентные карбиды

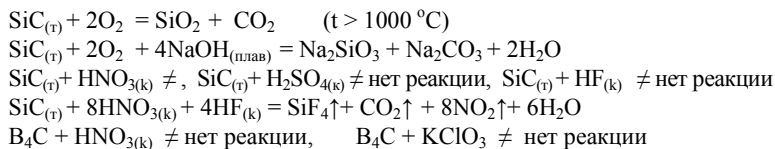
$3\text{C}_{(\text{т})} + \text{SiO}_2 = \text{SiC}_{\text{карборунд}} + 2\text{CO}\uparrow \quad (1900\text{--}2000^\circ\text{C})$

$\text{C}_{(\text{т})} + 4\text{B}_{(\text{т})} = \text{B}_4\text{C} \quad (2500^\circ\text{C})$, $\text{C}_{(\text{т})} + 6\text{B}_{(\text{т})} = \text{B}_6\text{C} \quad (2500^\circ\text{C}, \text{B}_3\text{C})$

$9\text{C}_{(\text{т})} + 3\text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})} = \text{B}_6\text{C} + 9\text{CO}\uparrow \quad (\text{tt})$, $\text{SiC}_{(\text{т})} + 4\text{F}_2 = \text{CF}_4\uparrow + \text{SiF}_4\uparrow$

$\text{SiC}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_2 = \text{C} + \text{SiCl}_4\uparrow \quad (t > 600^\circ\text{C})$

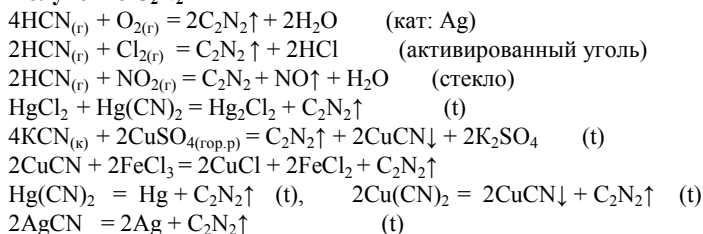
$\text{SiC}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор.пар})} = \text{SiO}_2 + \text{CH}_4\uparrow \quad (t > 1300^\circ\text{C})$



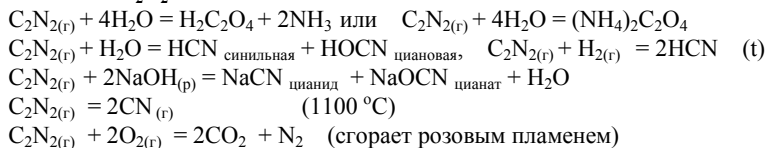
ЦИАН (дициан) C_2N_2

Бесцветный ядовитый газ с запахом горького миндаля.

Получение C_2N_2

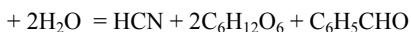
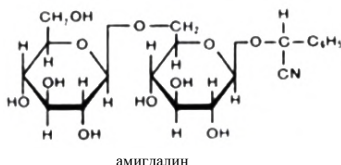


Свойства C_2N_2

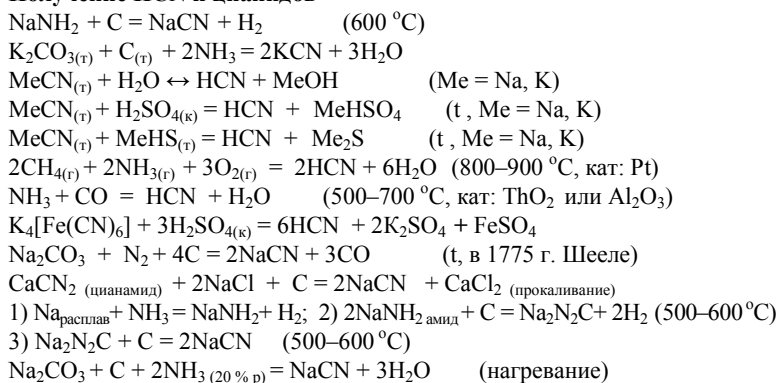


Синильная кислота HCN и цианиды

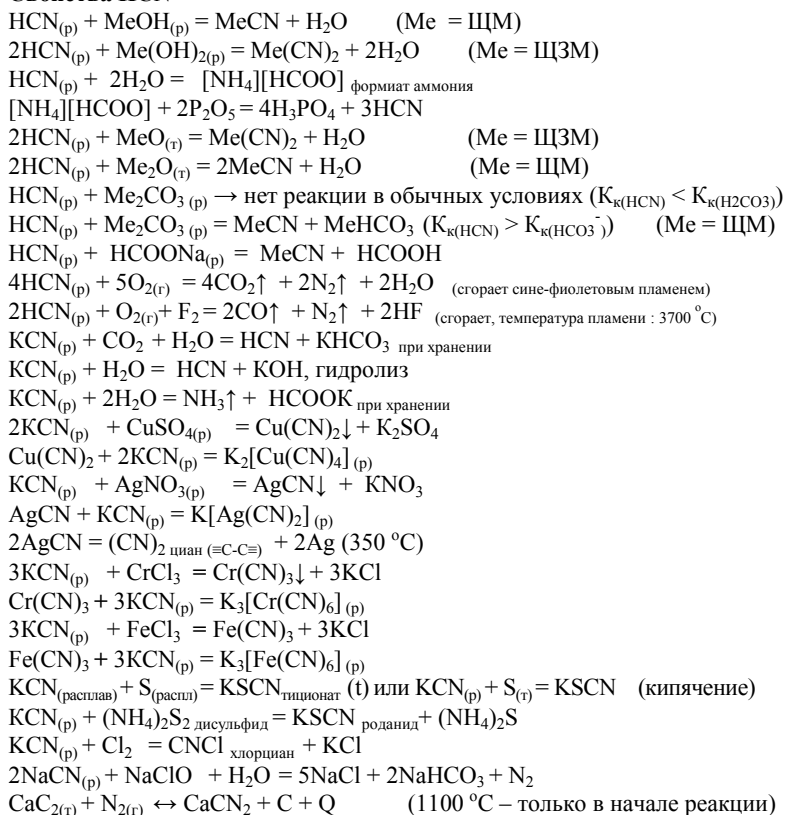
Бесцветная очень ядовитая летучая жидкость, слабая кислота с запахом горького миндаля (на самом деле запах другой); в ряду источников синильной кислоты, доступных каждому, можно назвать семена абрикосов, персиков, вишен, горького миндаля, в которых содержится гликозид амигдалин, образующий при гидролизе две молекулы глюкозы, молекулу бензальдегида и молекулу синильной кислоты; противоядие – H_2O_2 , глюкоза, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; соли – цианиды легко гидролизуются, sp-гибридизация, валентный угол 180° .

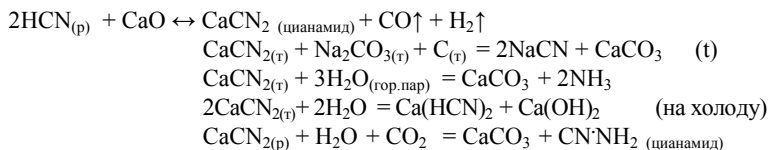


Получение HCN и цианидов

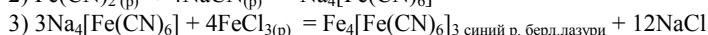
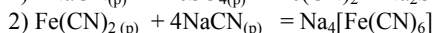
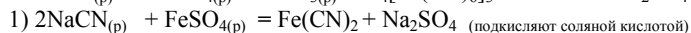
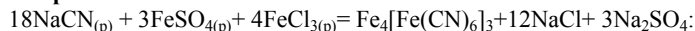


Свойства HCN

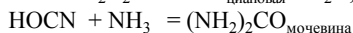
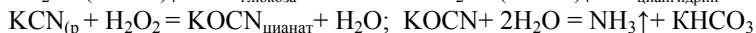
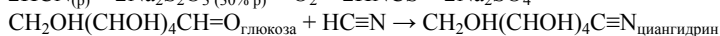
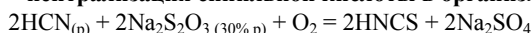




Открытие синильной кислоты

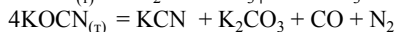
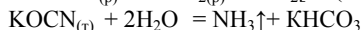
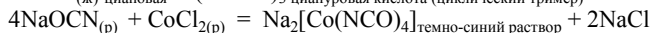
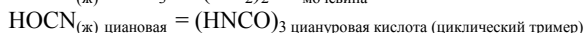
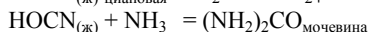
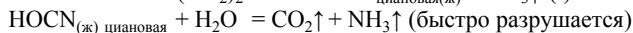
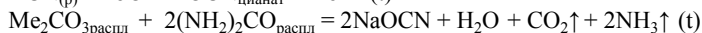
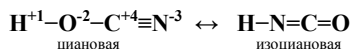


– **нейтрализация синильной кислоты в организме при отравлениях:**



Циановая кислота $\text{HOCN}_{(ж)}$. Цианаты

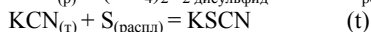
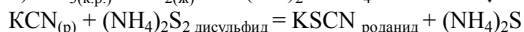
HOCN – бесцветная жидкость с запахом уксусной кислоты.

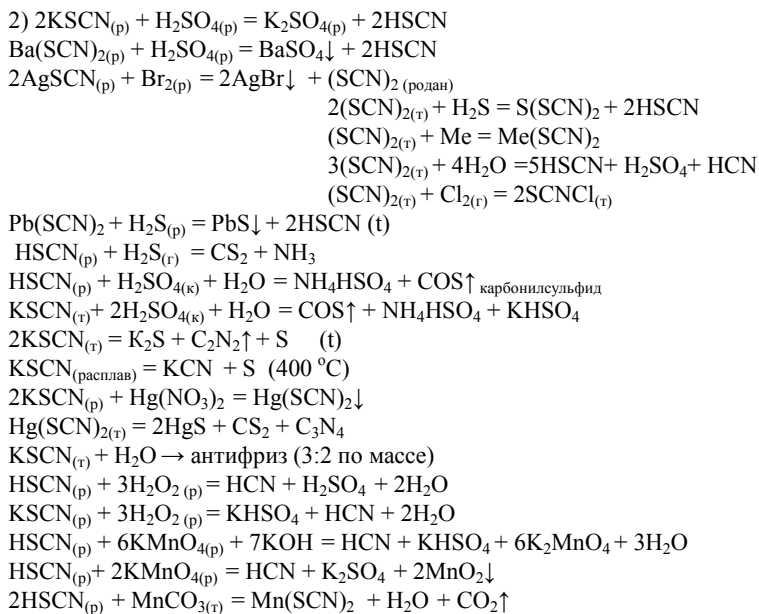


Роданистоводородная кислота (тиоцианат водорода) HSCN

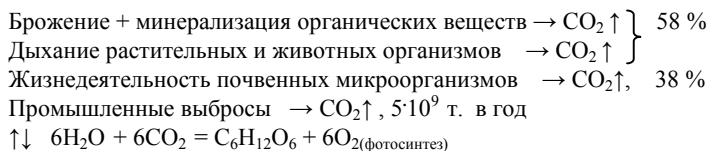
Сильная кислота, бесцветная летучая маслянистая жидкость, растворима в воде, устойчива только в очень разбавленных растворах, KSCN – тиоцианистый (роданистый, тиоцианат).

Получение HSCN

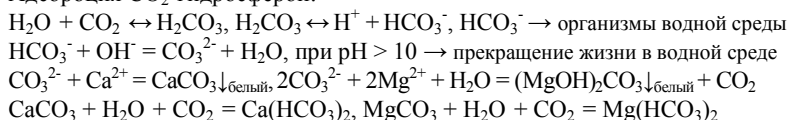




Круговорот углерода в природе



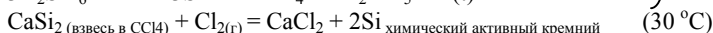
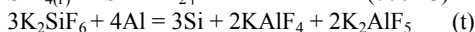
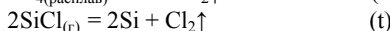
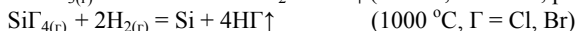
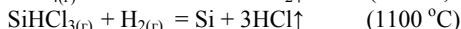
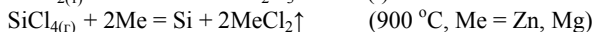
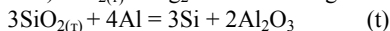
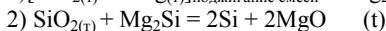
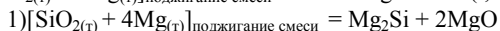
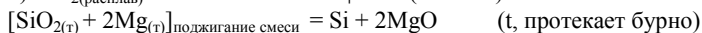
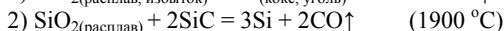
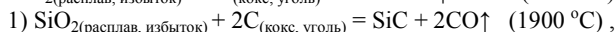
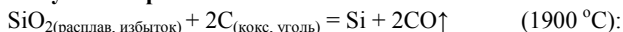
Адсорбция CO_2 гидросферой:



1.9. Химия кремния

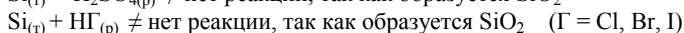
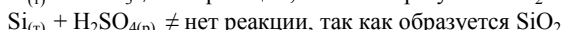
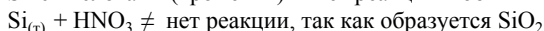
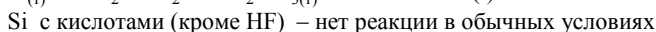
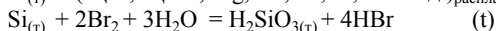
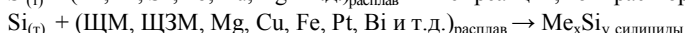
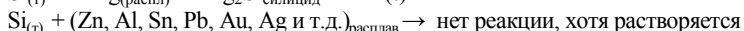
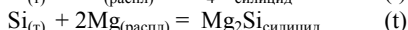
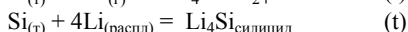
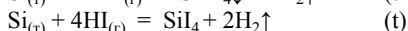
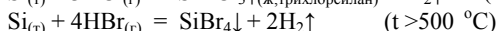
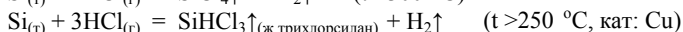
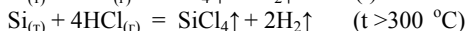
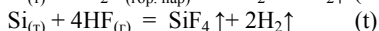
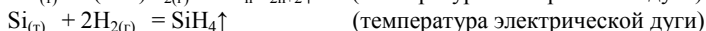
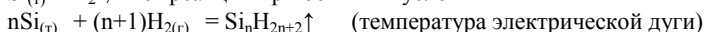
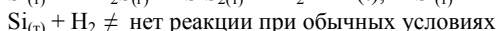
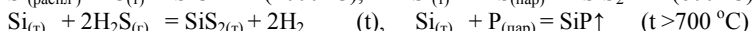
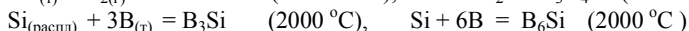
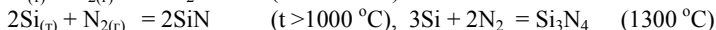
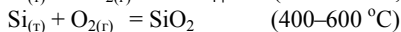
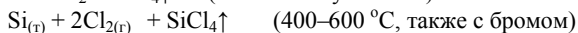
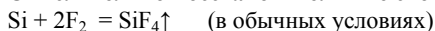
Неметалл с атомной крист. реш., твердый, хрупкий, металлический блеск, полупроводник, кислоты на него не действуют, в щелочах растворяется, с водой реагирует в присутствии следов щелочи, слюды: $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$, $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})$; асбест: $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})$; тальк: $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; полевые шпаты: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; глина-каолинит: $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

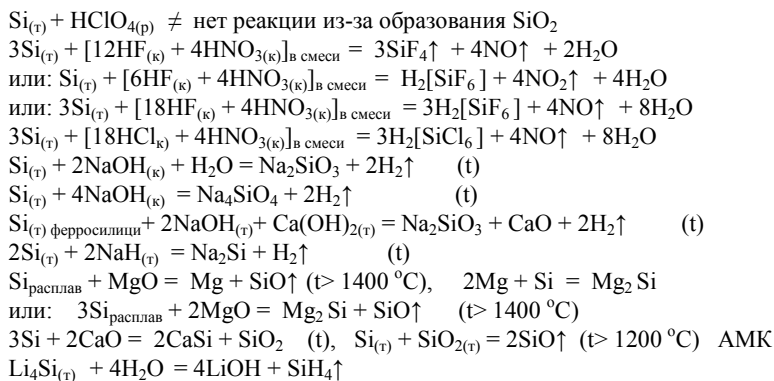
Получение кремния



очень
чистый Si

Окислительно-восстановительные свойства кремния

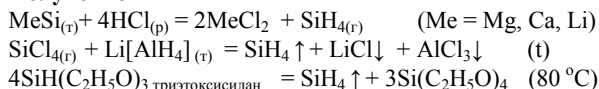




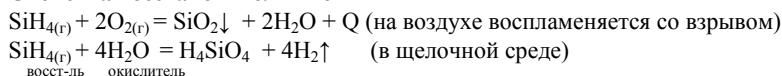
Силаны: SiH_4 моносилан, Si_2H_6 дисилан, Si_3H_8 трисилан

Низшие силаны – бесцветные газообразные вещества, остальные – летучие жидкости, самовоспламеняются на воздухе, неприятный запах, токсичны, восстановительные свойства, за счет того, что атомная частица водорода в силанах несет частичный отрицательный заряд, sp^3 -гибридизация, $109^\circ 5'$.

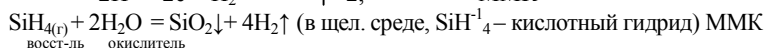
Получение



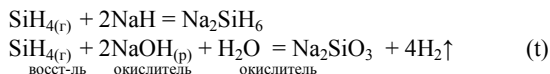
Свойства восстановительные



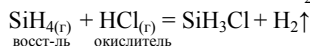
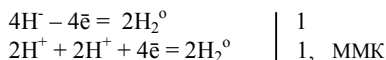
восст-ль окислитель



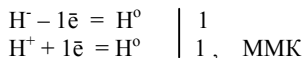
восст-ль окислитель

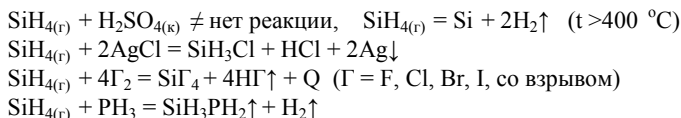


восст-ль окислитель окислитель



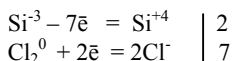
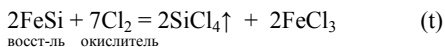
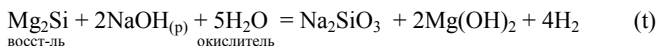
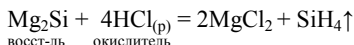
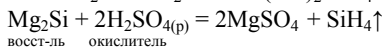
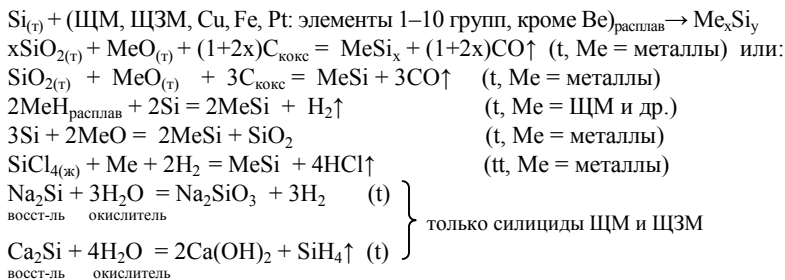
восст-ль окислитель



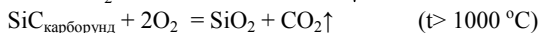
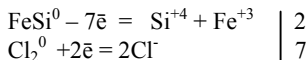


Силициды

В силицидах ЦМ и ЦЗМ преобладает ионная связь. Они не подчиняются правилам валентности – нестехиометрические соединения.



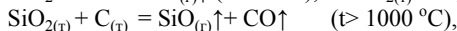
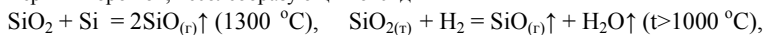
или:

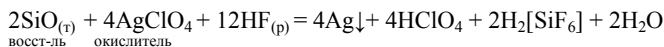
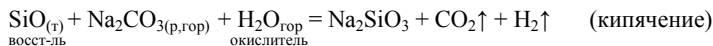
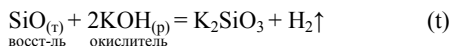
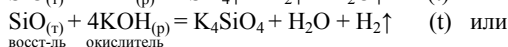
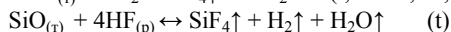
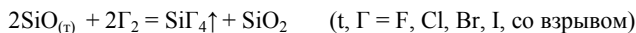


ОКСИДЫ КРЕМНИЯ SiO и SiO₂, СИЛИКАТЫ

Монооксид кремния SiO

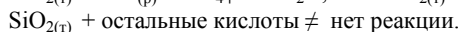
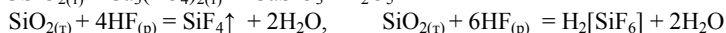
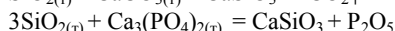
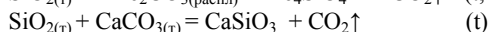
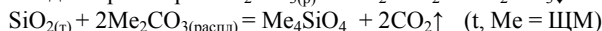
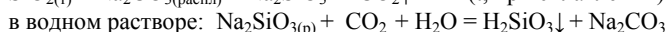
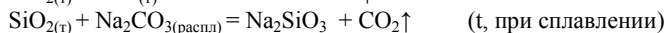
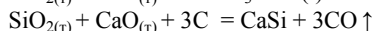
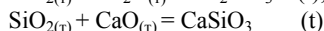
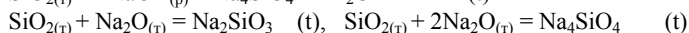
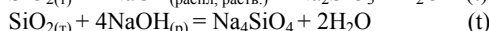
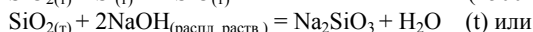
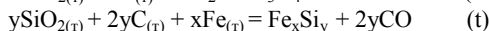
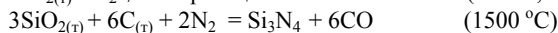
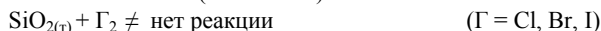
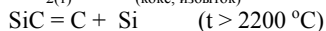
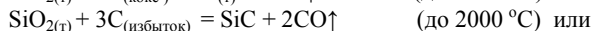
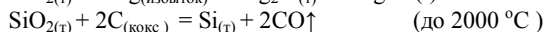
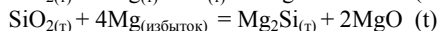
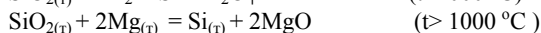
Черный порошок, несолеобразующий оксид





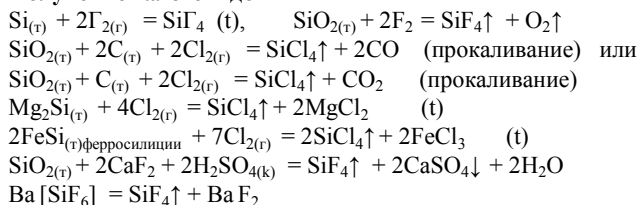
Диоксид SiO₂

Кварц, кремнезем, песок, устойчивые кристаллические модификации: кварц, тридимит и кристобалит, а также аморфный кремнезем – полимеры; в воде, кислотах (кроме HF) и царской водке не растворяются, растворяются в щелочах и HF; разновидности – горный хрусталь (аметист, топаз), кремень, агат, яшма; кислотный оксид, плавится при 1610 °C, sp-гибридизация.



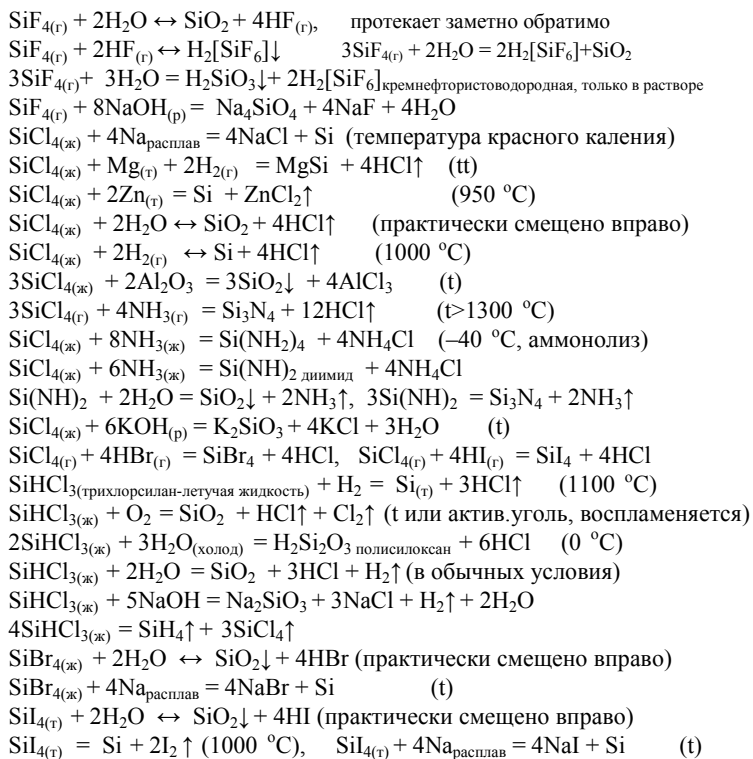
Галогениды кремния

Получение галогенидов



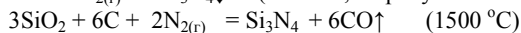
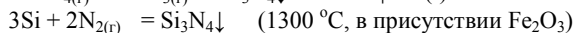
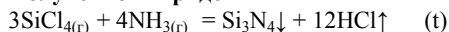
Свойства галогенидов

SiF_4 – бесцветный газ с резким запахом; SiCl_4 – жидкость, sp^3 -гибридизация, валентный угол $-109^\circ 5'$.

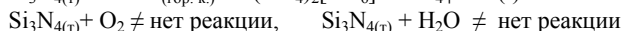
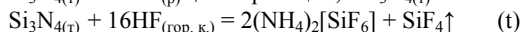
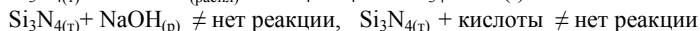
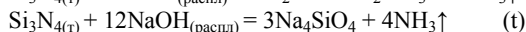
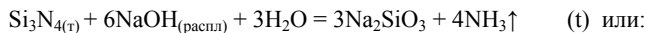


Нитриды

Получение нитридов



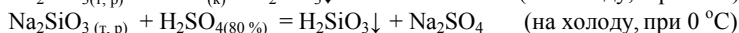
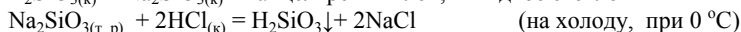
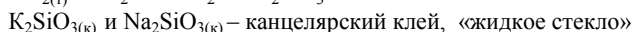
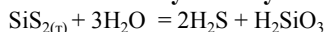
Свойства



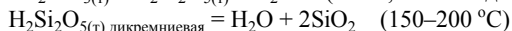
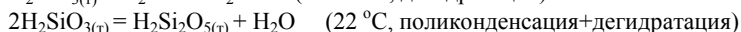
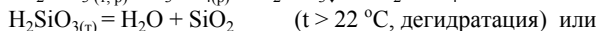
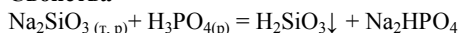
Метакремниевая кислота H_2SiO_3 или $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (триоксосиликат (IV) водорода)

Слабее угольной, в воде не растворяется, выпадает из раствора в виде студенистого осадка или в растворе полимеризуется в коллоидное состояние, золь переходит в гель – в сухом виде – силикагель, соли – силикаты.

Возможные пути получения

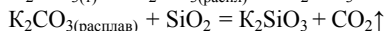
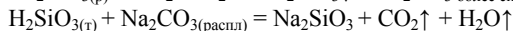
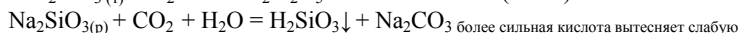
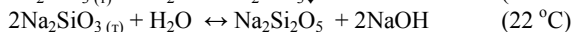
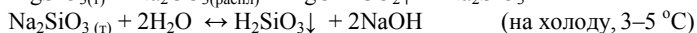
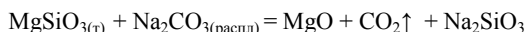


Свойства



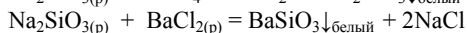
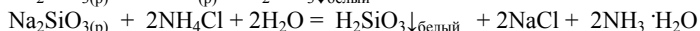
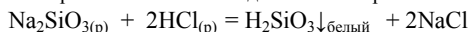
Силикаты

Растворимы только силикаты натрия и калия – растворимые стекла, их растворы в воде – жидкие стекла – обладают клейкостью и вяжущими свойствами, тугоплавки, не имеют окраски.



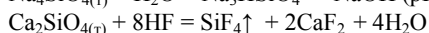
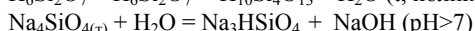
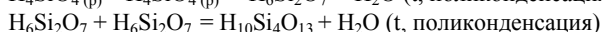
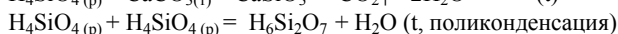
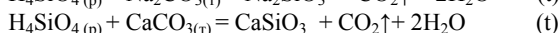
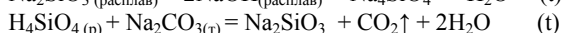
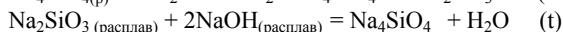
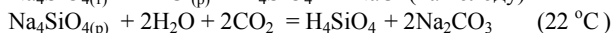
Аналитические реакции силикат-аниона SiO_3^{2-}

Минеральные кислоты выделяют гель кремниевой кислоты:



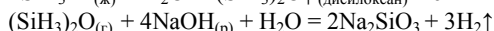
Ортокремниевая кислота H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Хорошо растворима в воде, в свободном виде не получена, слабее угольной (меньшая ЭО Si, чем C), sp^3 -гибридизация, $109^\circ 5'$.



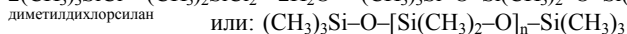
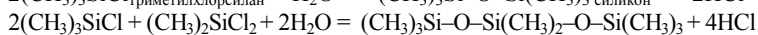
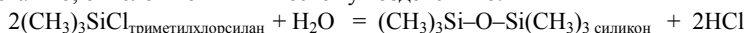
Водород-кислородные соединения – силоксаны

Водородно-кислородные соединения кремния, в которых атомы кремния связаны между собой через кислородный мостик, называются силоксанами; простейший представитель – дисилоксан $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, бесцветный газ, без запаха, т. кип. $= -15^\circ \text{C}$, т. лл. $= -144^\circ \text{C}$, на воздухе он не самовоспламеняется, но при поджигании горит с образованием белого дыма SiO_2 , щелочами быстро разрушается; полисилоксан $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$ – белое твердое вещество, структура которого строится из колец, образованных группами SiH , атомами кислорода и соединенных связями Si-Si .



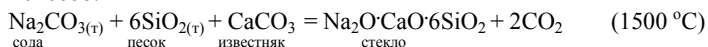
Силикон – гексаметилдисилоксан

Высокомолекулярные кремнеорганические соединения $[-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-]_n$ можно получить с различной степенью разветвления цепей, кольцевые структуры, а также структуры, имеющие связанные между собой слои, образующие сетки; силиконы – маслянистые жидкости или пастообразные вещества, или каучукоподобные материалы, сохраняют эластичность до -60°C ; простейший силикон (гексаметилдисилоксан) – прозрачная подвижная жидкость; все силиконы устойчивы к нагреванию, окислению и химическому воздействию.

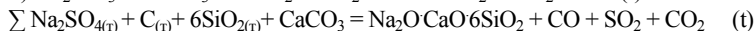
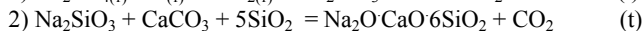
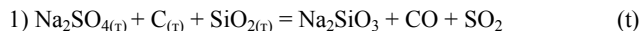


Получение оконного стекла $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$

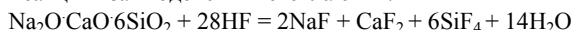
I способ:



II способ:



Реакция взаимодействия стекла с HF:

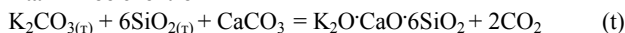


Примеси окрашивают стекла: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – в голубой, Cr_2O_3 – в зеленый, CoO – в синий, Cu_2O – в красный. Добавки CaO , B_2O_3 , BaO , MgO повышают механическую прочность стекла.

Получение хрустали



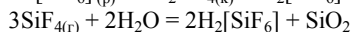
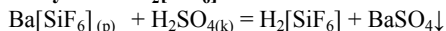
Калийное стекло



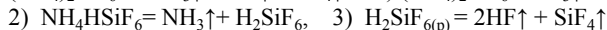
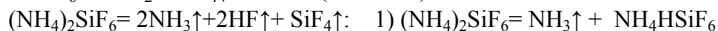
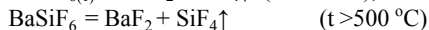
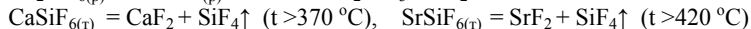
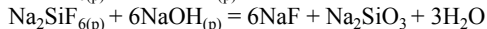
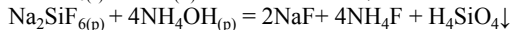
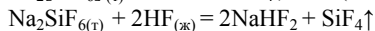
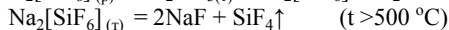
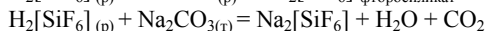
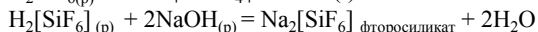
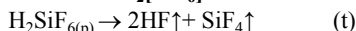
Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

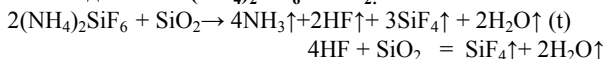
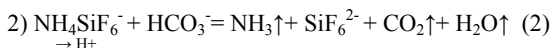
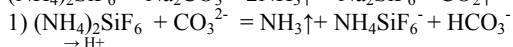
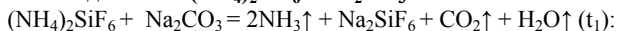
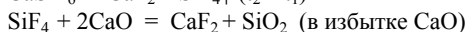
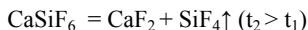
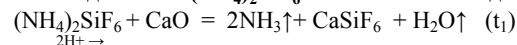
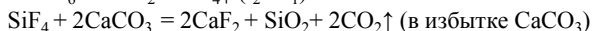
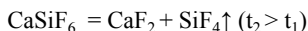
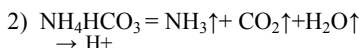
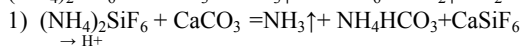
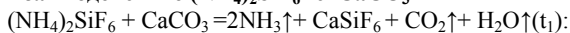
Сильнее серной кислоты, используют для фторирования воды, в индивидуальном состоянии не выделена.

Получение $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$



Свойства $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и ее солей



Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с SiO_2 :**Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с Na_2CO_3** **Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с основным оксидом CaO** **Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с CaCO_3** **I.10. Химия германия**

Серебристый цвет, по внешнему виду похож на металл, амфотерный металл с полупроводниковыми свойствами, при обычных условиях устойчив к действию воздуха, кислорода, воды, соляной и разбавленной серной кислот.

$\text{Ge} + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции в обычных условиях

$\text{Ge} + \text{O}_2 \neq$ нет реакции в обычных условиях

$\text{Ge} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции в обычных условиях

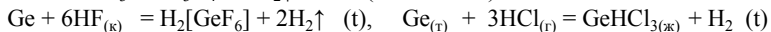
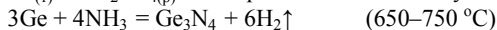
$\text{Ge} + \text{N}_2 \neq$ нет реакции в обычных условиях

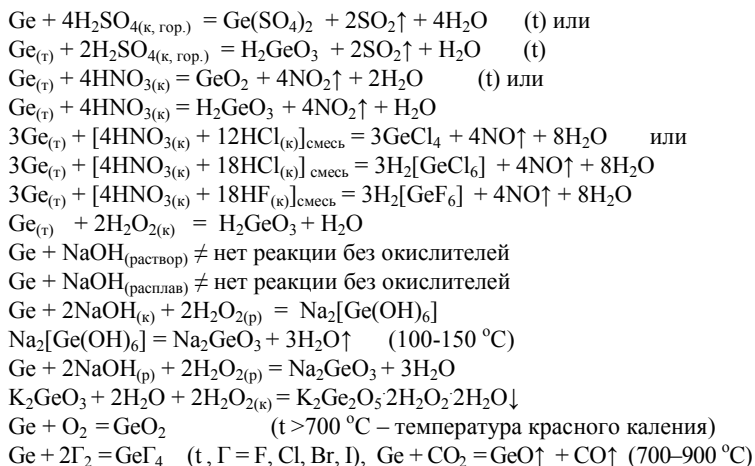
$\text{Ge} + \text{C} \neq$ нет реакции в обычных условиях

$\text{Ge} +$ разбавленные минеральные кислоты \neq нет реакции:

$\text{Ge}_{(\text{т})} + \text{HCl}_{(\text{р})} \neq$ нет реакции в обычных условиях

$\text{Ge}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} \neq$ нет реакции в обычных условиях

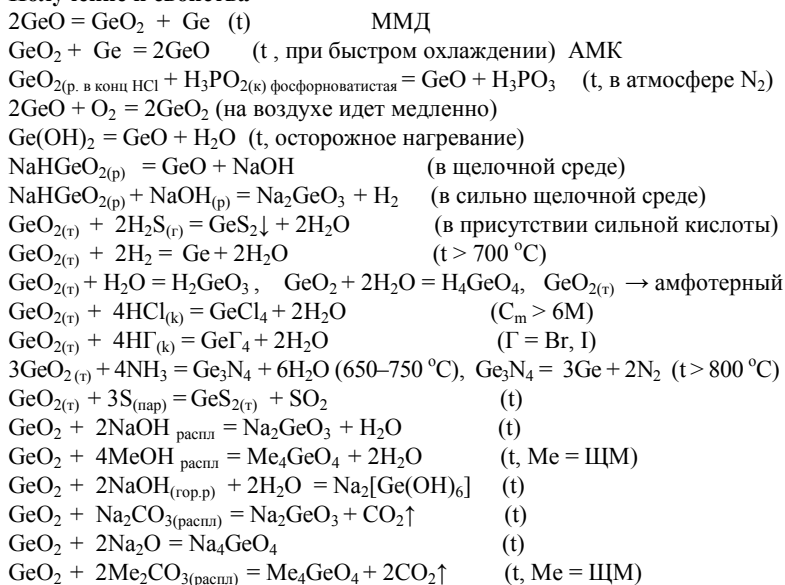




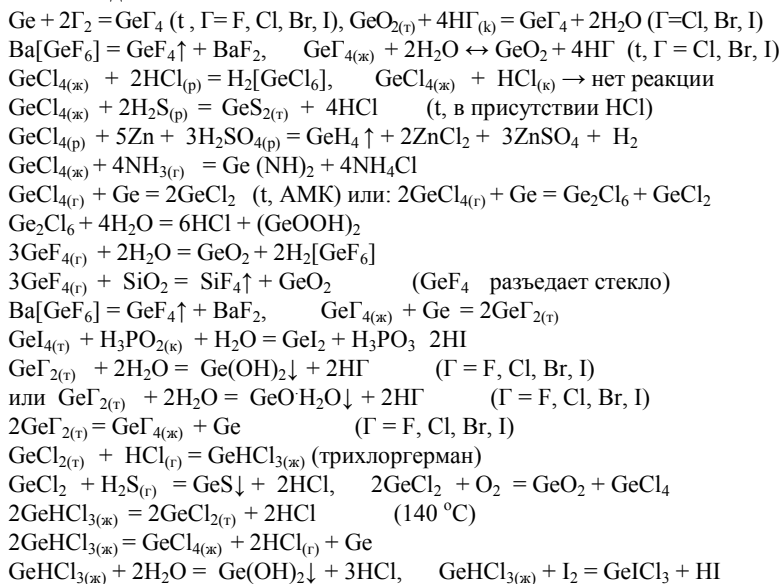
Оксиды германия (II и IV)

Соединения германия (II) неустойчивы, GeO_2 – белые кристаллы, растворимые в воде, амфотерный оксид с сильным преобладанием кислотных свойств.

Получение и свойства



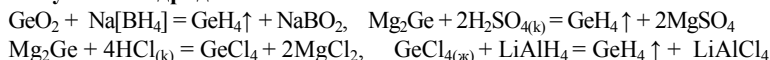
Галогениды



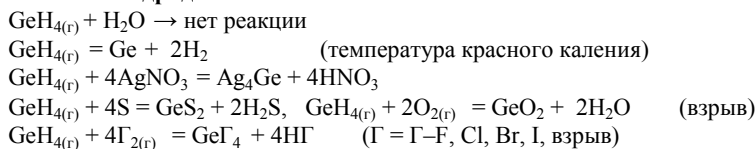
Гидриды

GeH_4 – бесцветный газ

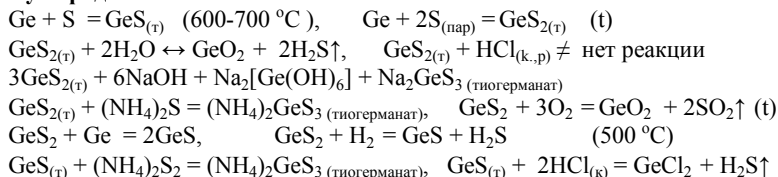
Получение гидридов



Свойства гидридов



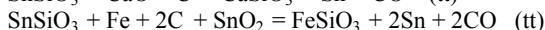
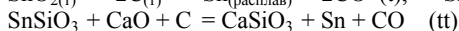
Сульфиды



1.11. Химия олова

Серебристо-белый мягкий амфотерный металл, аллотропные модификации: белое олово, кристаллизующееся в тетрагональной системе, серое олово, кристаллизующееся в кубической системе, переход в серую модификацию происходит при $t < 14^\circ\text{C}$, на воздухе покрывается оксидной пленкой, с разб. соляной и серной кислотами реагирует очень медленно из-за высокого перенапряжения выделения водорода.

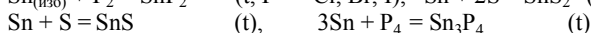
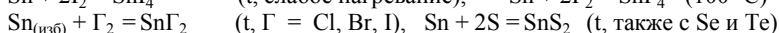
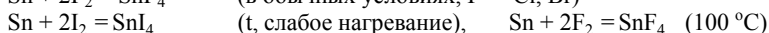
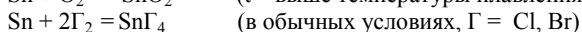
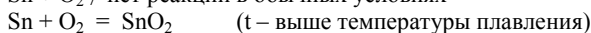
Получение олова



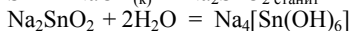
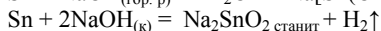
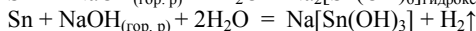
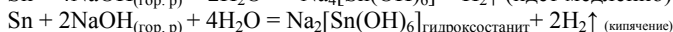
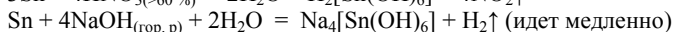
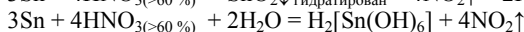
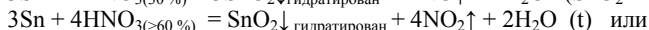
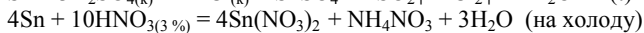
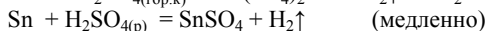
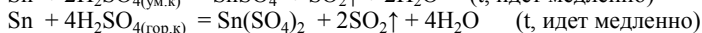
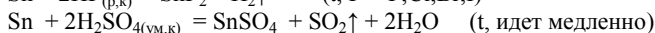
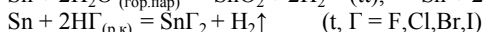
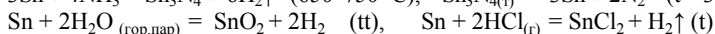
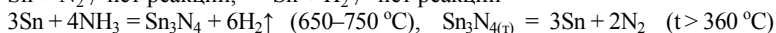
Свойства олова

$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции в обычных условиях

$\text{Sn} + \text{O}_2 \neq$ нет реакции в обычных условиях



$\text{Sn} + \text{N}_2 \neq$ нет реакции, $\text{Sn} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции

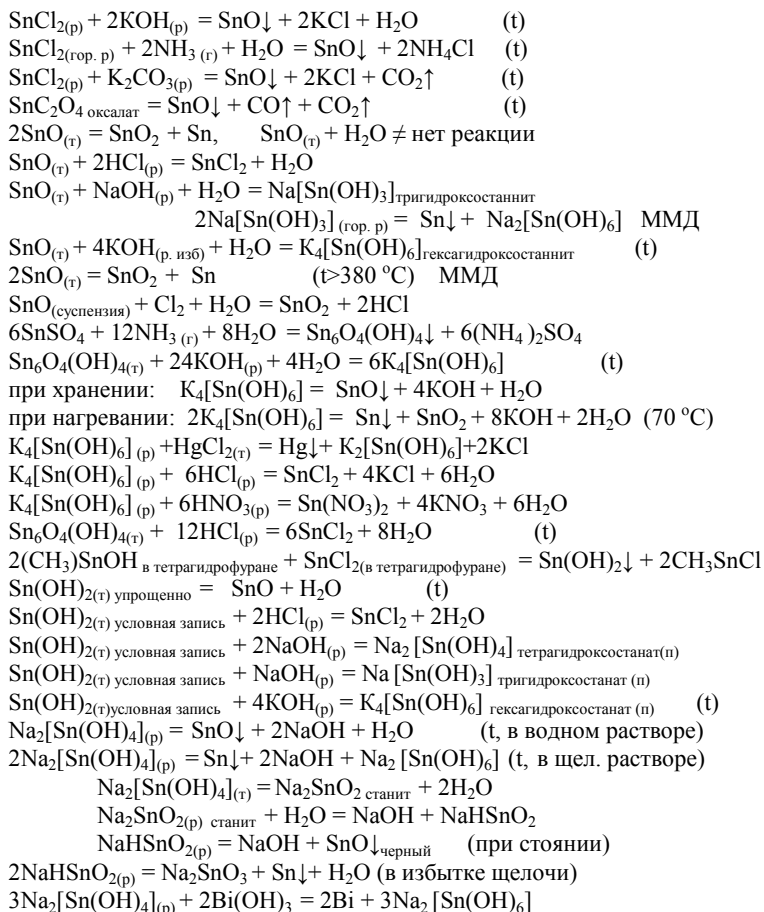


Гидроксид и оксид олова (II)

SnO – сине-черный или красновато-коричневый порошок, амфотерный оксид, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ неизвестен, из раствора выделяется $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, или $\text{Sn}(\text{OH})_2$ представляют в виде амфотерного гидрата $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Получение и свойства

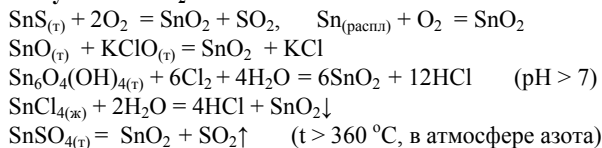




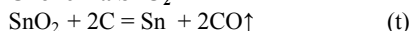
Оксид олова (IV) SnO_2 или диоксид олова

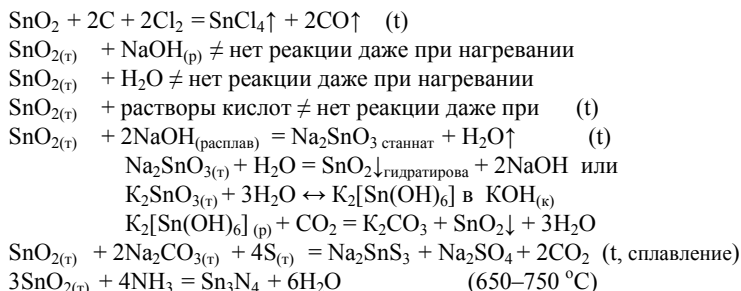
Белое тугоплавкое кристаллическое вещество, кислотный оксид.

Получение SnO_2



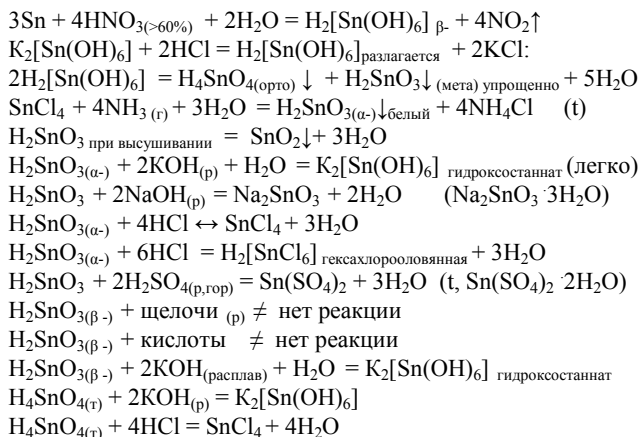
Свойства SnO_2





Гидроксокислота $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, α - и β -оловянные кислоты

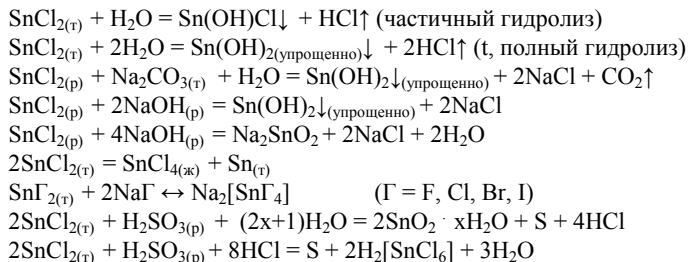
Из раствора не выделены.

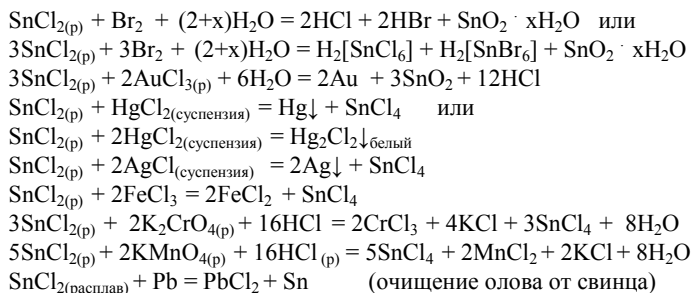


Галогениды олова (II)

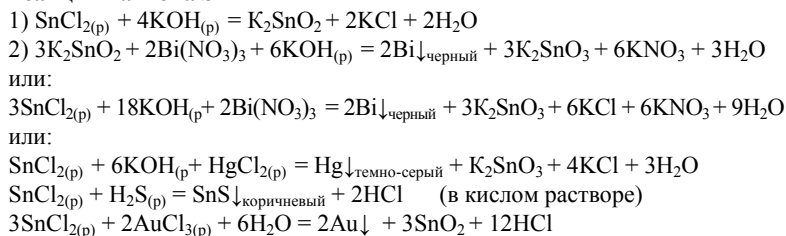
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бесцветные кристаллы, восстановитель, sp^2 -гибридизация.

Свойства



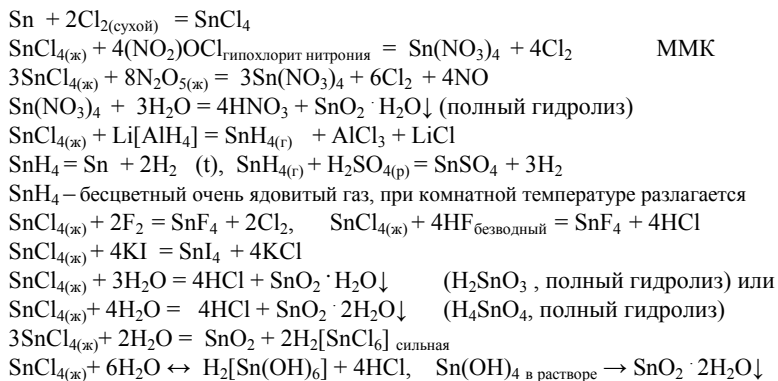


Реакция катиона Sn^{2+}



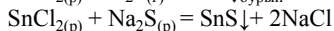
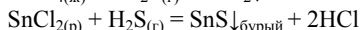
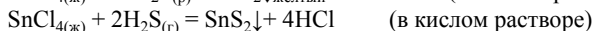
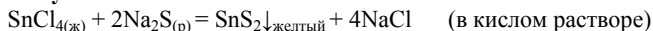
Галогениды олова (IV)

Хлорид олова – жидкость, кипящая при 112 °С и сильно дымящая на воздухе, растворяется в воде и выделяется в виде кристаллогидратов, sp^3 -гибридизация.

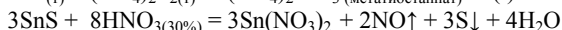
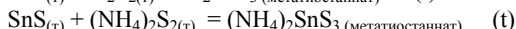
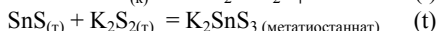
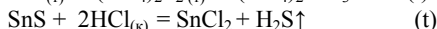
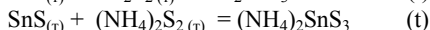
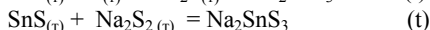
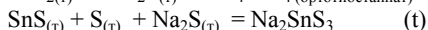
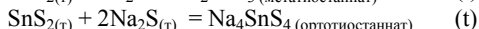
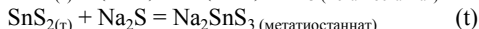
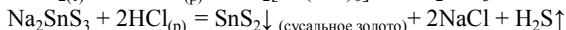
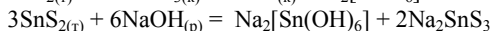
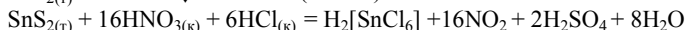
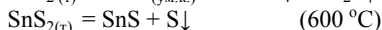
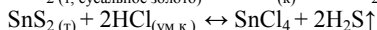


Сульфиды олова и тиосоли

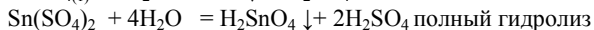
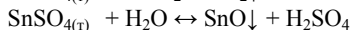
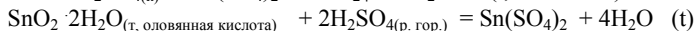
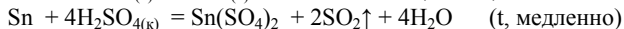
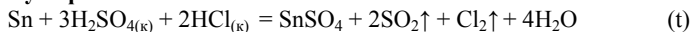
Получение



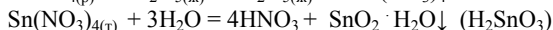
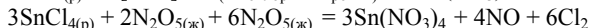
Свойства



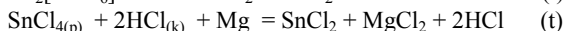
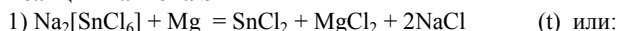
Сульфаты олова

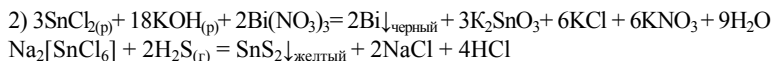


Нитраты



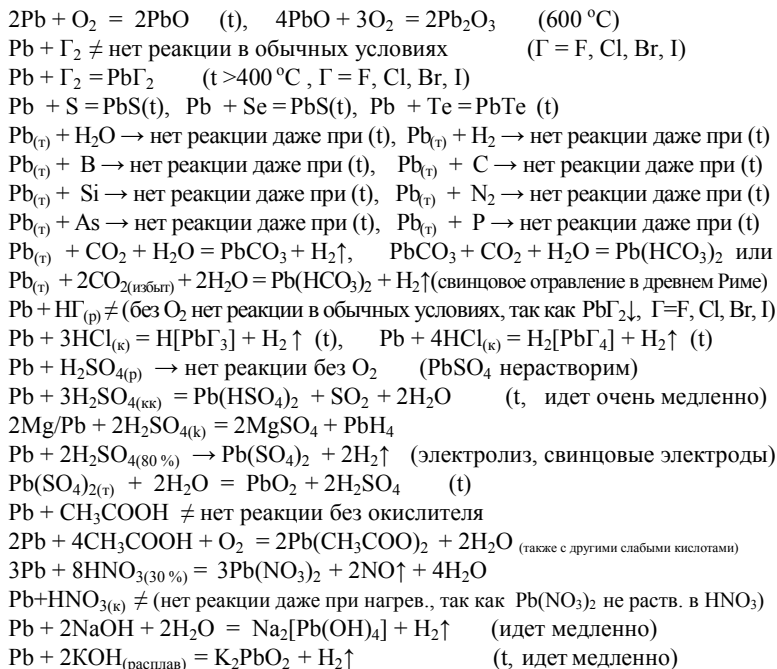
Реакция катиона Sn^{4+}



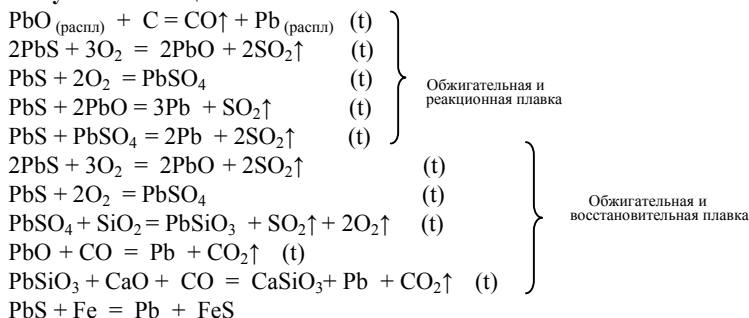


I.12. Химия свинца

Голубовато-белый мягкий металл, амфотерные свойства, растворимые соли свинца ядовиты, на воздухе покрывается тонким слоем оксида.



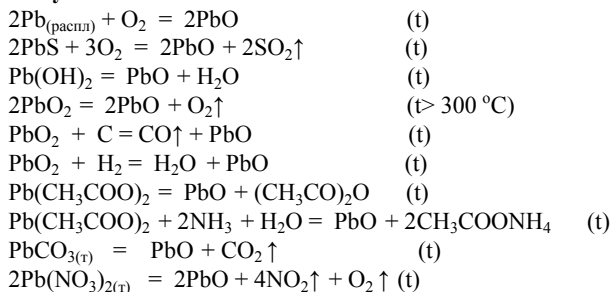
Получение свинца



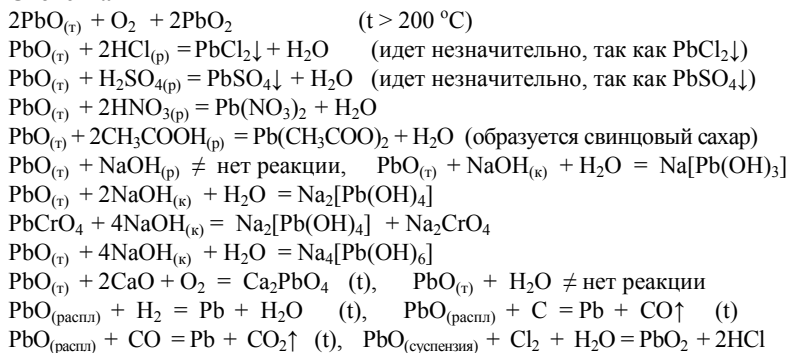
Оксид свинца PbO

Желтая и красная модификации, амфотерный оксид.

Получение

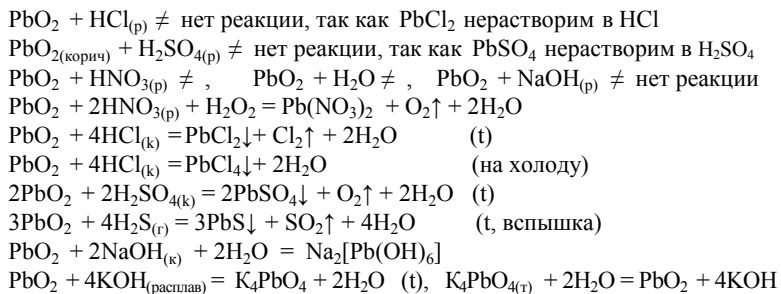


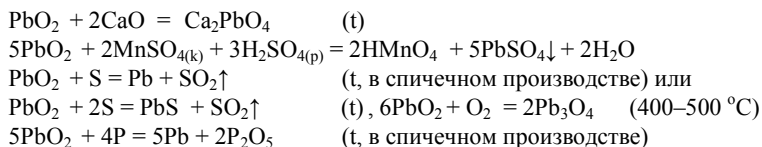
Свойства



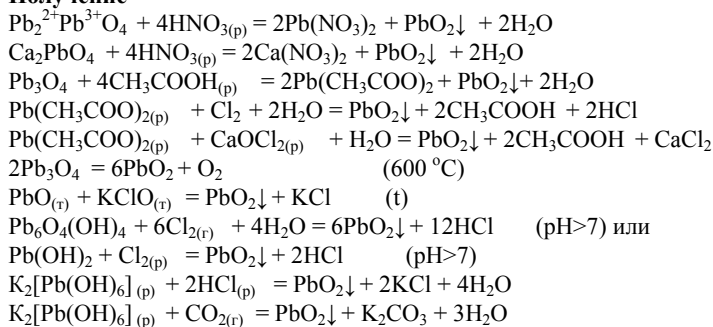
Оксид свинца (IV) PbO₂

Темно-бордовые кристаллы, амфотерный с преобладанием кислотных свойств, сильный окислитель.

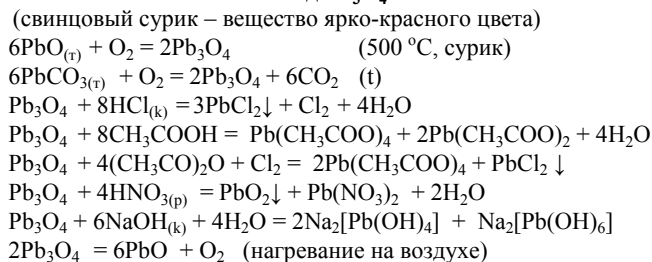




Получение



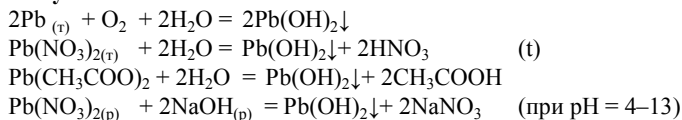
Валентно-смешанный оксид Pb_3O_4



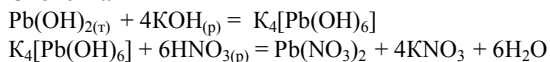
Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$

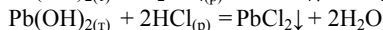
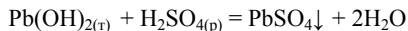
Амфотерный гидроксид, из раствора выделяется не $\text{Pb}(\text{OH})_2$, а $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ – вследствие полимеризации, $\text{Ge}(\text{OH})_2 < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb}(\text{OH})_2$ – основные свойства, $6\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}_6\text{O}_4(\text{OH})_4 \text{ оксогидроксид} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Получение

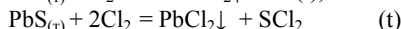
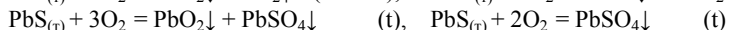
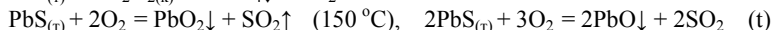
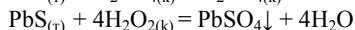
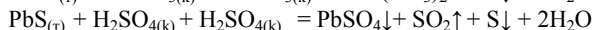
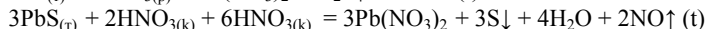
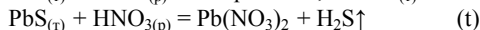
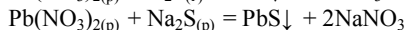
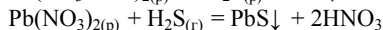
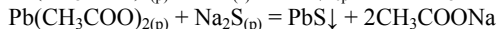
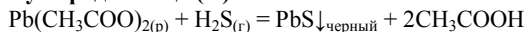


Свойства

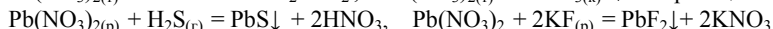
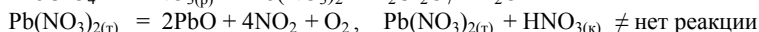
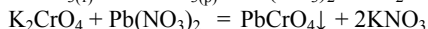
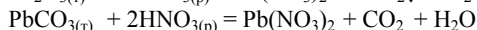
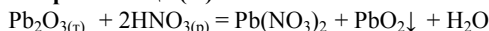




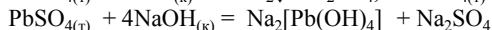
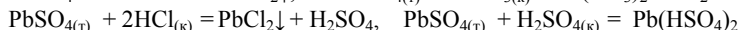
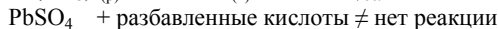
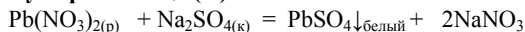
Сульфид свинца (II)



Нитрат свинца (II)

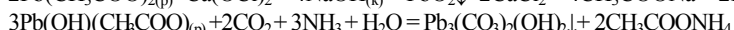
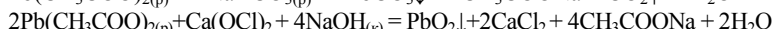
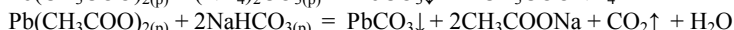
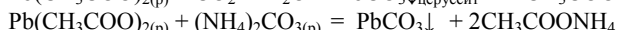
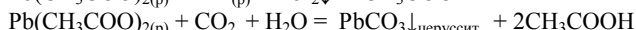
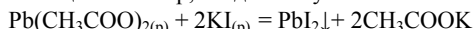


Сульфат свинца (II)



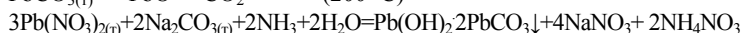
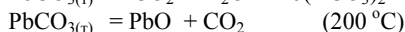
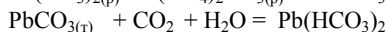
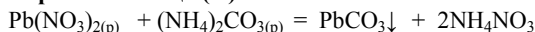
Ацетат свинца (II)

Свинцовый сахар, сладкий вкус.

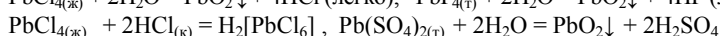
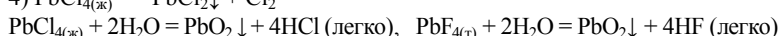
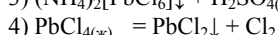
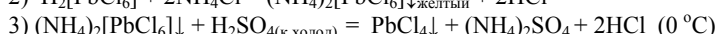
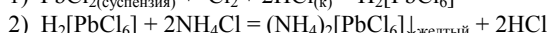
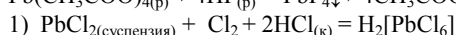
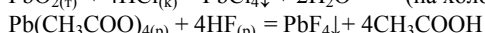
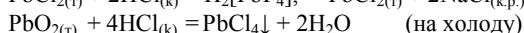
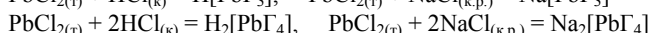
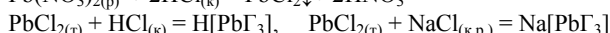
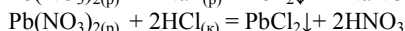
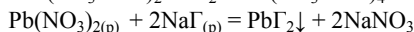
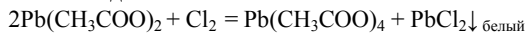


свинцовые белила – гидроцеруссит

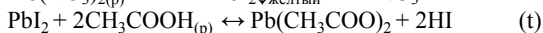
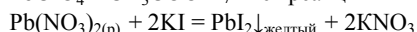
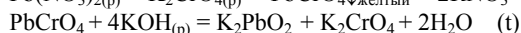
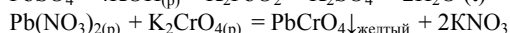
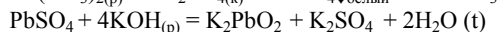
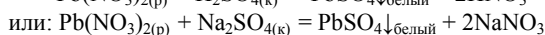
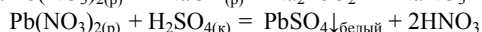
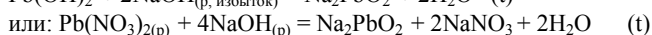
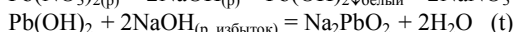
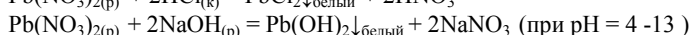
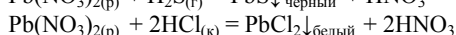
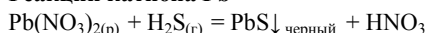
Карбонат свинца (II)



Галогениды



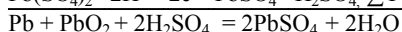
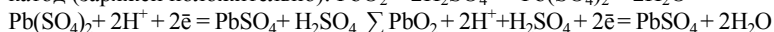
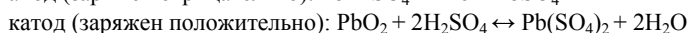
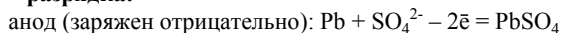
Реакции катиона Pb^{2+}



Окрашивание пламени в голубой цвет солями свинца

Работа свинцового аккумулятора

– разрядка:



– зарядка:

катод: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$

анод: $\text{PbSO}_4 + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

I.13. Химия бора

Черное вещество, неметалл, окрашивает пламя в зеленый цвет.

Получение

– металлотермия:

$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{Mg}_{(\text{т})} = 3\text{MgO} + 2\text{B}_{\text{черный}} \quad (\text{t}, \text{прокаливание})$

$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 6\text{Na}_{(\text{т})} = 3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{B} \quad (\text{t}, \text{аморфный бор – коричневым})$

$\text{B}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{Al}_{(\text{т})} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B} \quad (\text{t})$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{7(\text{т})} + 12\text{Na}_{(\text{т})} = 7\text{Na}_2\text{O} + 4\text{B} \quad (\text{t})$

$2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{7(\text{т})} + 3\text{Na}_{(\text{т})} = 7\text{NaBO}_2 + \text{B} \quad (\text{t})$

$\text{KBF}_{4(\text{т})} + 3\text{Na}_{(\text{т})} = 3\text{NaF} + \text{KF} + \text{B} \quad (\text{t})$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{7(\text{т})} + 3\text{Mg}_{(\text{т})} = 3\text{MgO} + 2\text{B} + 2\text{NaBO}_2 \quad (\text{t})$

$2\text{B}\Gamma_{3(\text{т})} + 3\text{H}_2 = 2\text{B} + 6\text{H}\Gamma \quad (1200\text{--}1300^\circ\text{C}, \Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

– пиролиз:

$2\text{B}\Gamma_{3(\text{т})} = 2\text{B} + 3\Gamma_2 \quad (1000\text{--}1500^\circ\text{C}, \Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

– крекинг:

$\text{B}_2\text{H}_{6(\text{г})} = 2\text{B} + 3\text{H}_2 \quad (\text{t})$

Свойства бора

$4\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{B}_2\text{O}_3 \quad (\text{t} > 700^\circ\text{C}), \quad 2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{S}_{\text{пар}} = \text{B}_2\text{S}_3 \quad (\text{t} > 700^\circ\text{C})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{BN} \quad (900\text{--}1300^\circ\text{C}), \quad \text{B}_{(\text{т})} + \text{P}_{(\text{г})} = \text{BP} \quad (900\text{--}1300^\circ\text{C})$

$4\text{B}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{B}_4\text{C} \quad (900\text{--}1300^\circ\text{C}), \quad 2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{F}_{2(\text{г})} = 2\text{BF}_3\uparrow \quad (\text{в обычных условиях})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\Gamma_{2(\text{г})} = 2\text{B}\Gamma_3\uparrow \quad (\Gamma = \text{Cl}: 400^\circ\text{C}, \text{Br}: 700^\circ\text{C}, \text{I}: 900^\circ\text{C})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{Br}_{2(\text{г})} = 2\text{BBr}_3\uparrow \quad (700\text{--}800^\circ\text{C}), \quad \text{BBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HBr} + \text{H}_3\text{BO}_3$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 6\text{HCl}_{(\text{г})} = 2\text{BCl}_3\uparrow + 3\text{H}_2 \quad (\text{t}), \quad \text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$

$\text{B}_{(\text{т})} + \text{H}\Gamma_{(\text{р.,гор})} \neq \text{нет реакции} \quad (\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}), \quad \text{B}_{(\text{т})} + \text{H}_2 \neq \text{нет реакции}$

$\text{B}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} \neq \text{нет реакции при обычных условиях}$

$4\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{CO}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \quad (\text{tt})$

$4\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{SiO}_{2(\text{т})} = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} \quad (\text{t} > 1200^\circ\text{C})$

$10\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})} = 5\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{P} \quad (\text{t} > 1200^\circ\text{C})$

$7\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{NO}_{2(\text{г})} = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{BN} \quad (\text{температура красного каления})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{MeO} = 3\text{Me} + \text{B}_2\text{O}_3 \quad (\text{t}, \text{Me} = \text{металлы})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + \text{Me}_{\text{расплав}} = \text{MeB}_2 \text{ бориды} \quad (\text{t}, \text{Me} = \text{металлы})$

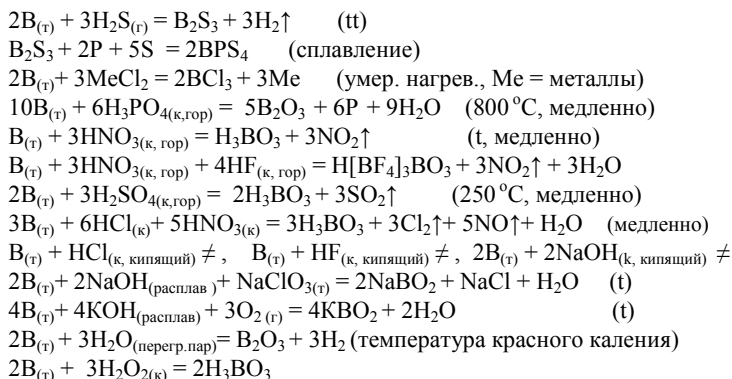
$\text{MgBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{BO}$

$2\text{H}_3\text{BO} = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} = 2\text{BN} + 3\text{H}_2\uparrow \quad (\text{tt})$

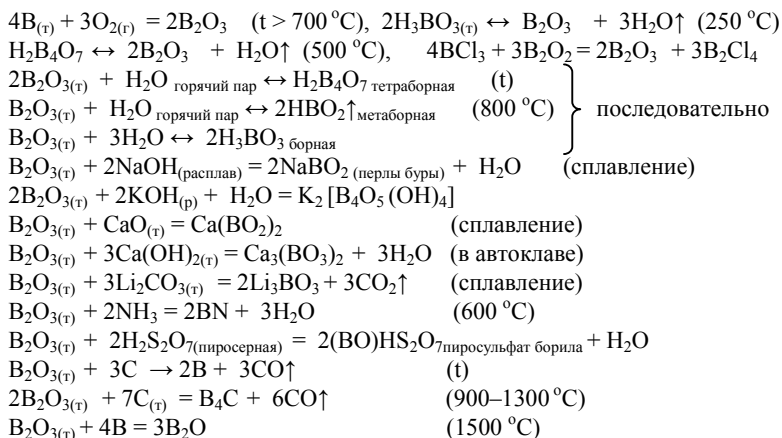
$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{MeS} = \text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{Me} \quad (\text{t}, \text{Me} = \text{металлы})$

$2\text{B}_{(\text{т})} + 3\text{MeS} = \text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{Me} \quad (\text{t}, \text{Me} = \text{металлы})$



Оксид бора B_2O_3

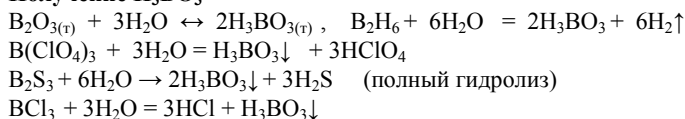
Бесцветная хрупкая стекловидная масса, растворяется в горячей воде, плавится при 300°C , кислотный оксид, молекулярная кристаллическая решетка.

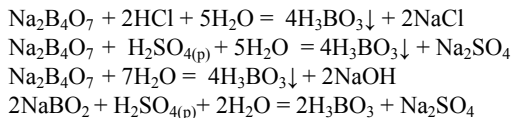


Ортоборная кислота $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{т})}$ или $\text{H}[\text{H}_2\text{BO}_3]$

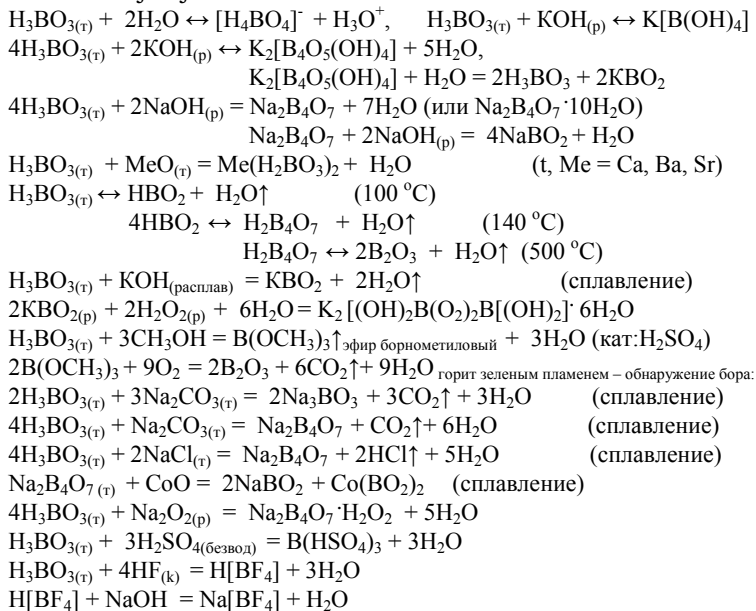
Летучая, очень слабая одноосновная, белые прозрачные пластинки, растворяется в горячей воде, sp^2 -гибридизация.

Получение H_3BO_3

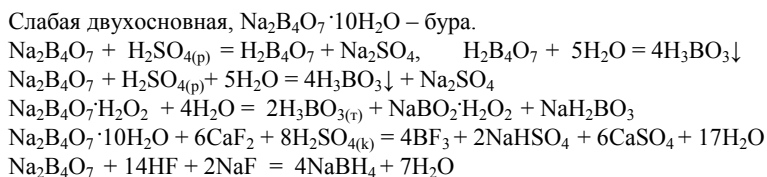




Свойства H_3BO_3



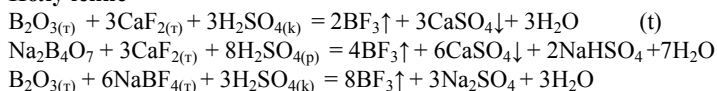
Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$



Галогениды

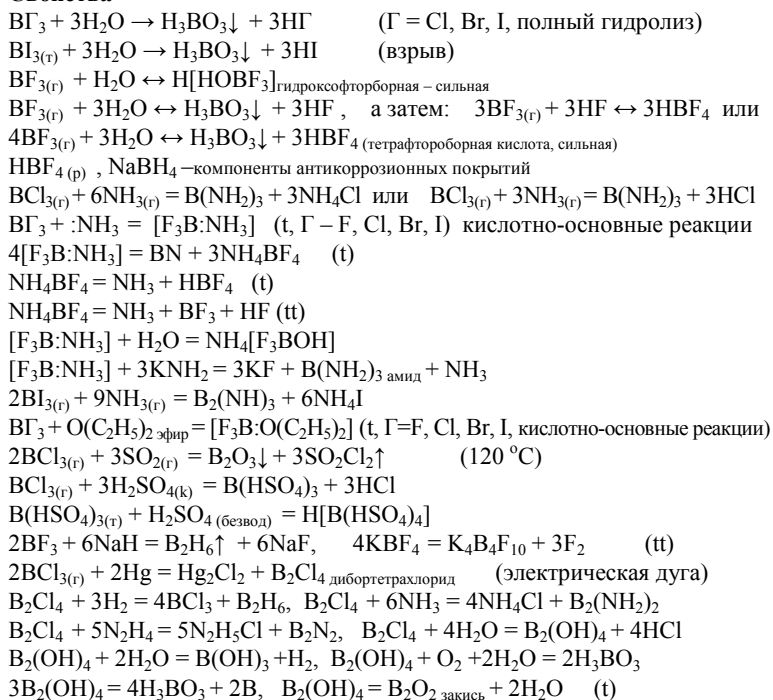
BF_3 – кислоты Льюиса, sp^2 -гибридизация.

Получение



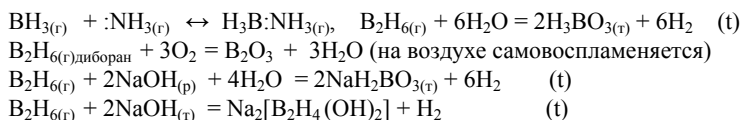


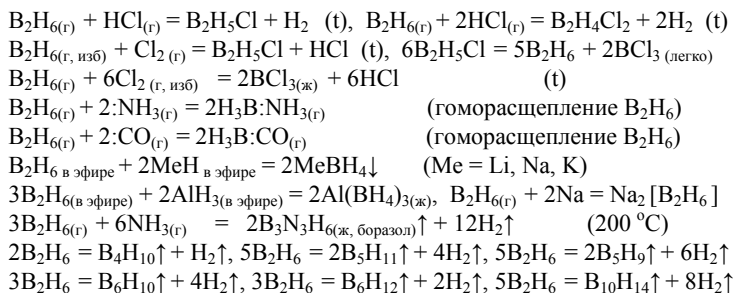
Свойства



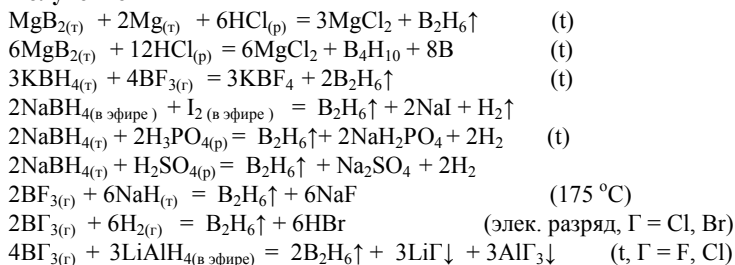
Бораны (гидриды бора)

BH_3 – моноборан, существует только при очень низких температурах, неустойчив; бораны – бесцветные газы или летучие жидкости, реже – твердые вещества.



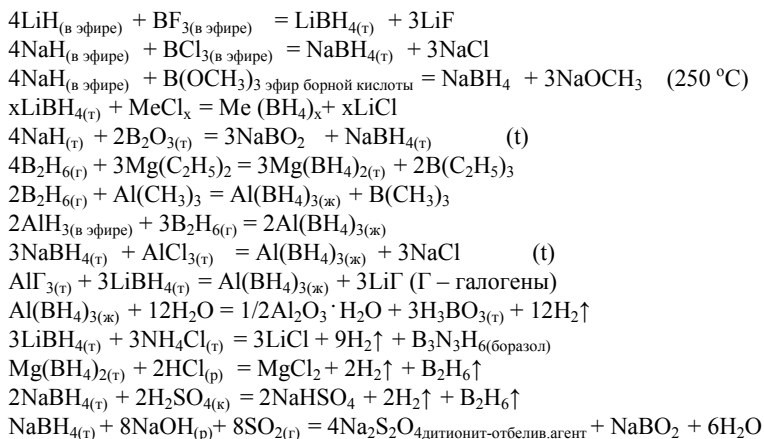


Получение

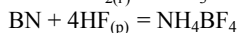
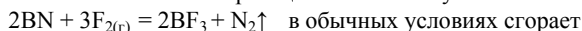
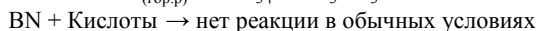
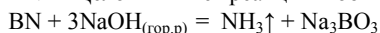
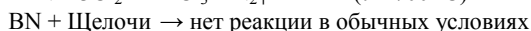
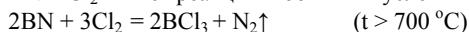
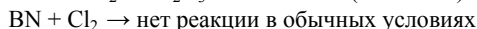
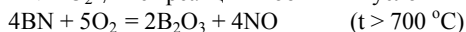
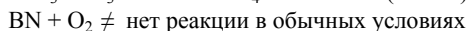
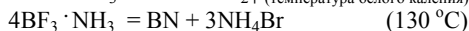
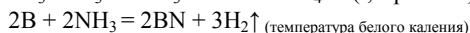
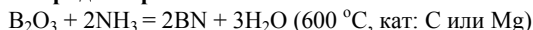


Тетрагидробораты (борогидриды)

Бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде, аминах, аммиаке, эфирах.



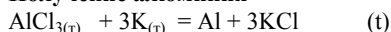
Нитриды бора



I.14. Химия алюминия

Серебристо-белый амфотерный твердый металл, легкий, высокая электро- и теплопроводность, покрыт тонкой оксидной пленкой, в природе: Al_2O_3 – корунд (с примесью Cr_2O_3 – рубин), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – боксит (с примесью Ti_2O_3 и Fe – сапфир), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолинит, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – полевой шпат, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит.

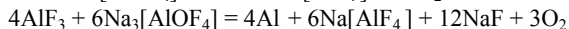
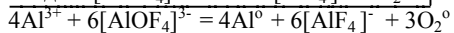
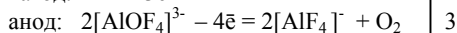
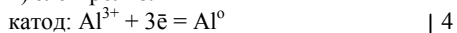
Получение алюминия



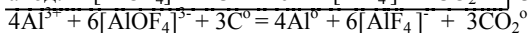
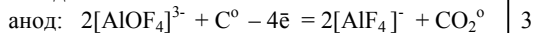
– электролизом эвтектического расплава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, 950°C , на угольно-графитовых электродах, 80–150 кА, 4–5 В);

1) растворение: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_3[\text{AlF}_6] = 2\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_3[\text{AlOF}_4]$;

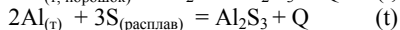
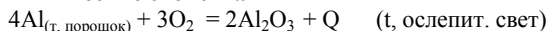
2) электролиз:

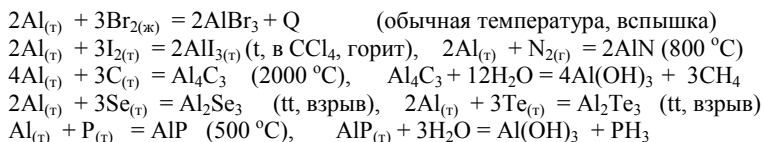


Так как анод угольный, то реальный процесс отвечает реакциям:



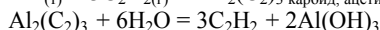
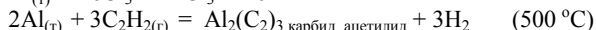
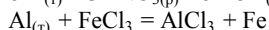
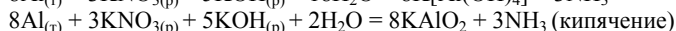
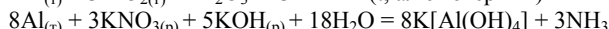
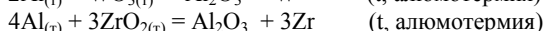
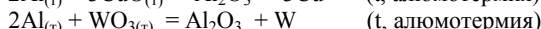
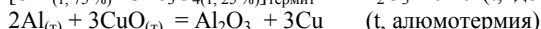
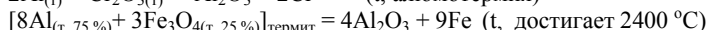
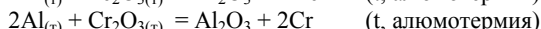
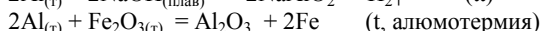
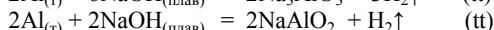
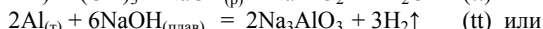
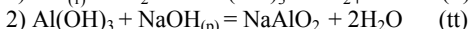
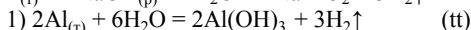
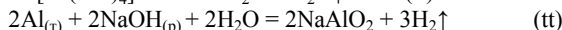
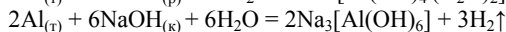
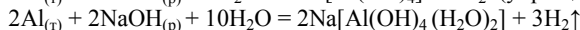
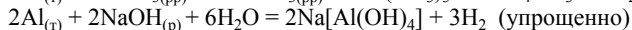
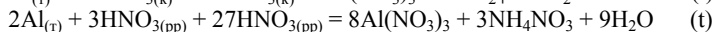
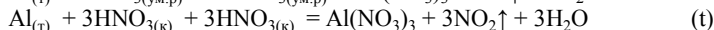
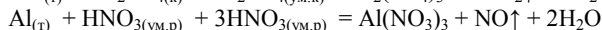
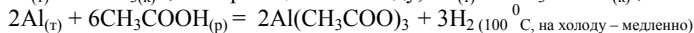
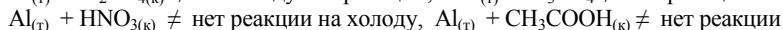
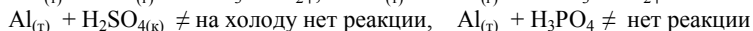
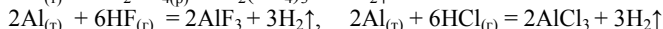
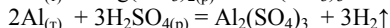
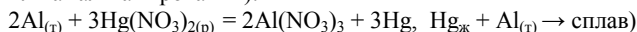
Химические свойства





$\text{Al}_{(\text{т})} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции

$2\text{Al}_{(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$ (т, при удалении оксидной пленки раствором щелочи или амальгамировании):

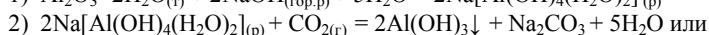


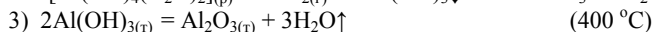
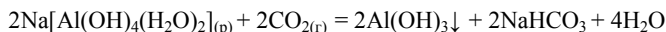
Химические свойства соединений алюминия

Оксид алюминия (корунд, амфотерный, пл. при 2070°C)

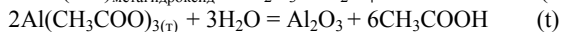
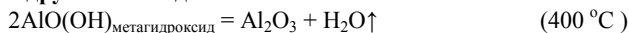
Получение Al_2O_3

– из бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



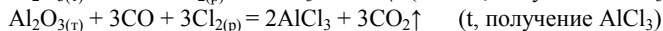
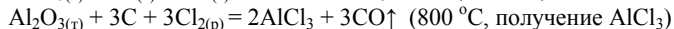
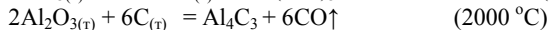
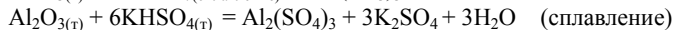
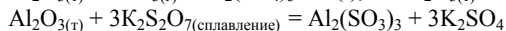
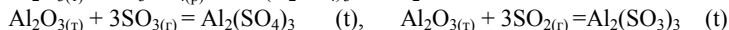
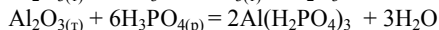
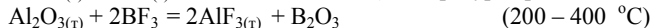
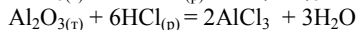
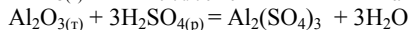
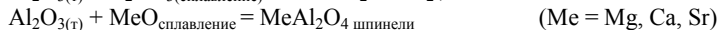
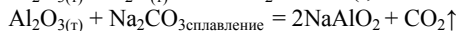
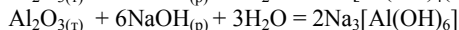
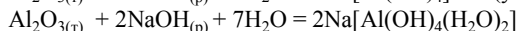
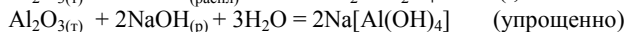


– другими методами:



Свойства Al_2O_3

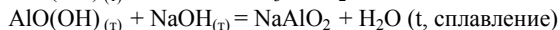
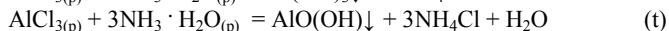
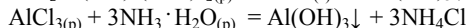
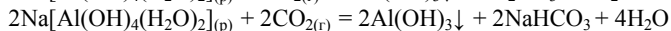
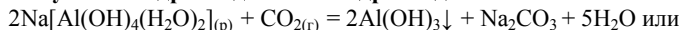
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + \text{H}_2 \neq$ не восстанавливает

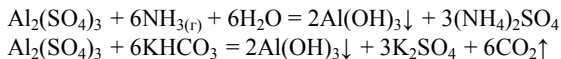


Гидроксид алюминия

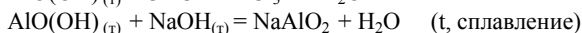
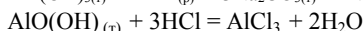
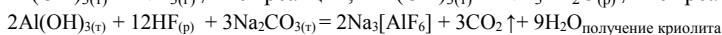
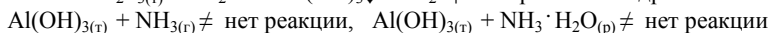
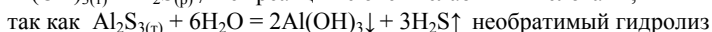
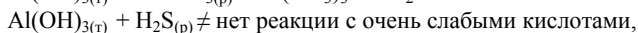
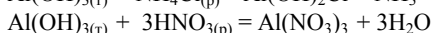
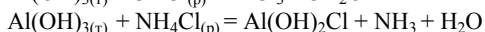
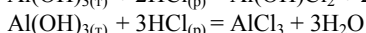
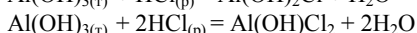
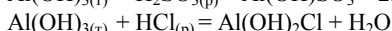
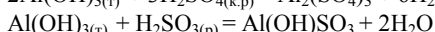
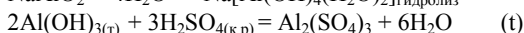
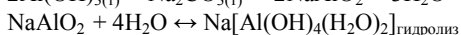
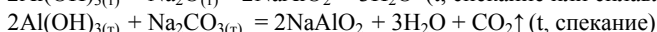
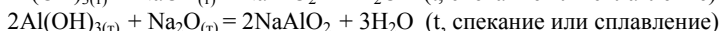
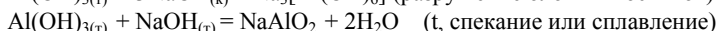
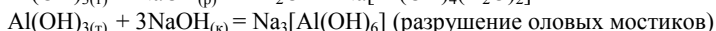
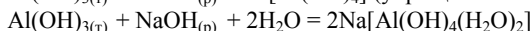
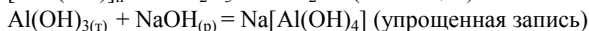
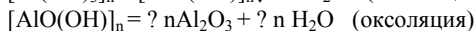
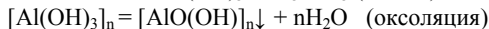
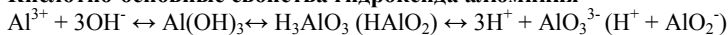
Белый студенистый осадок, амфотерный с преобладанием основных свойств, вследствие эффекта оляции полимеризуется $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ и стареет вследствие оксоляции, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ – sp^3 -гибридизация.

Получение гидроксида и метагидроксида





Кислотно-основные свойства гидроксида алюминия

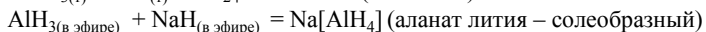
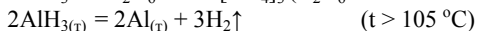
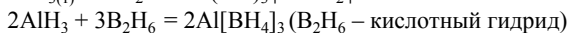
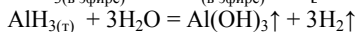
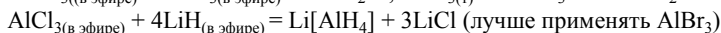
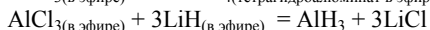
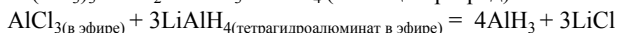
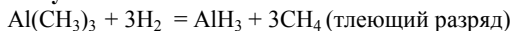


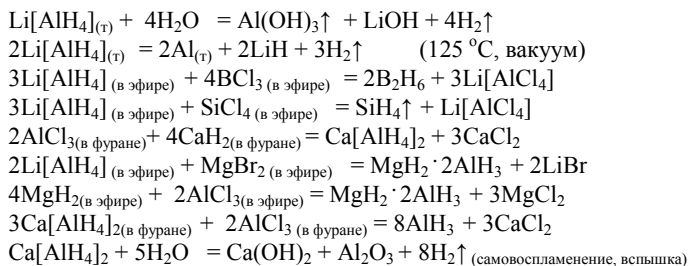
Гидрид алюминия $\text{AlH}_{3(\text{r})}$ или $(\text{AlH}_3)_n$

Несолеобразное амфотерное соединение, sp^3 -гибридизация.

Двойные гидриды – тетрагидроалюминаты

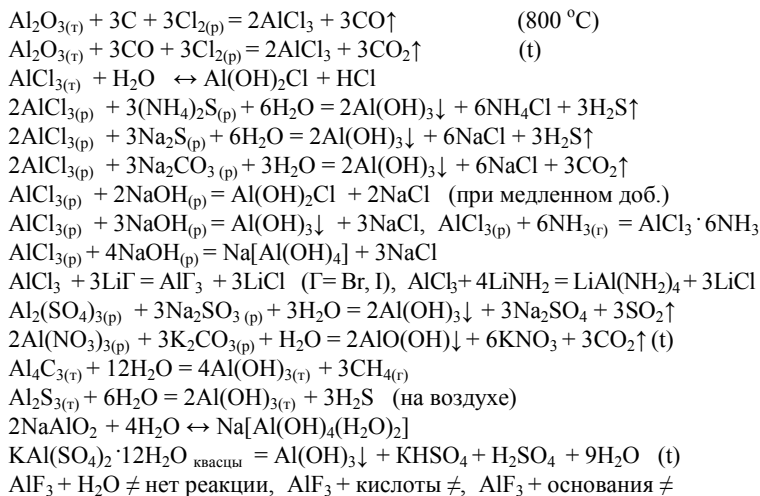
Получение и свойства





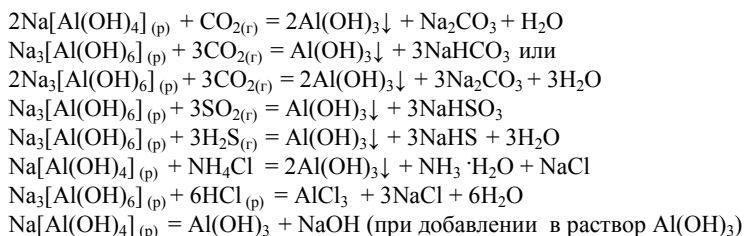
Важнейшие соли алюминия

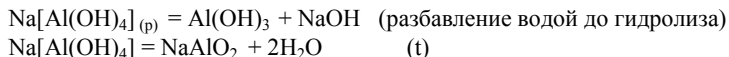
В водных растворах сильно гидролизуются, AlCl_3 – sp^2 -гибридизация, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ – sp^3d^2 -гибридизация, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – sp^3d^2 -гибридизация.



Комплексные соединения

Понижение концентрации OH^- -ионов в растворе смещает равновесие вправо, гидроксокомплексы сильнее подвергаются гидролизу чем соли.



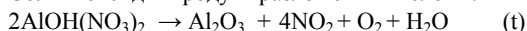


Разложение основных солей бескислородных кислот:

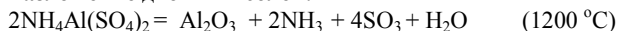


Разложение основных солей кислородсодержащих кислот:

Соль = оксид + продукт разложения кислоты:

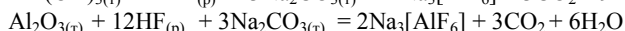
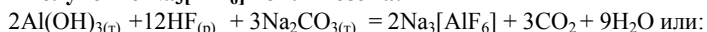


Разложение двойных солей:

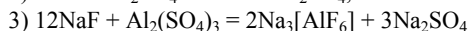
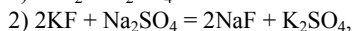
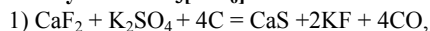


Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

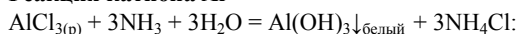
– получение $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ из глинозема:



– получение $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ способом Лезеканна:

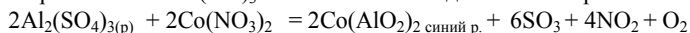


Реакция катиона Al^{3+}



– в отличие от гидроксида цинка, $\text{Al}(\text{OH})_3$ не растворяется в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

– прокаливание $\text{Al}(\text{OH})_3$ с солью кобальта дает синее окрашивание:

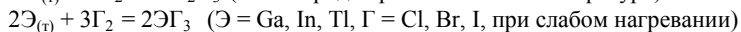
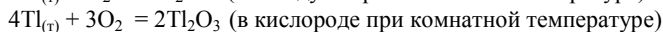
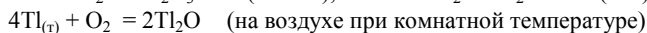
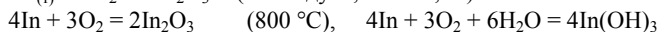
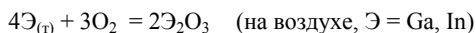


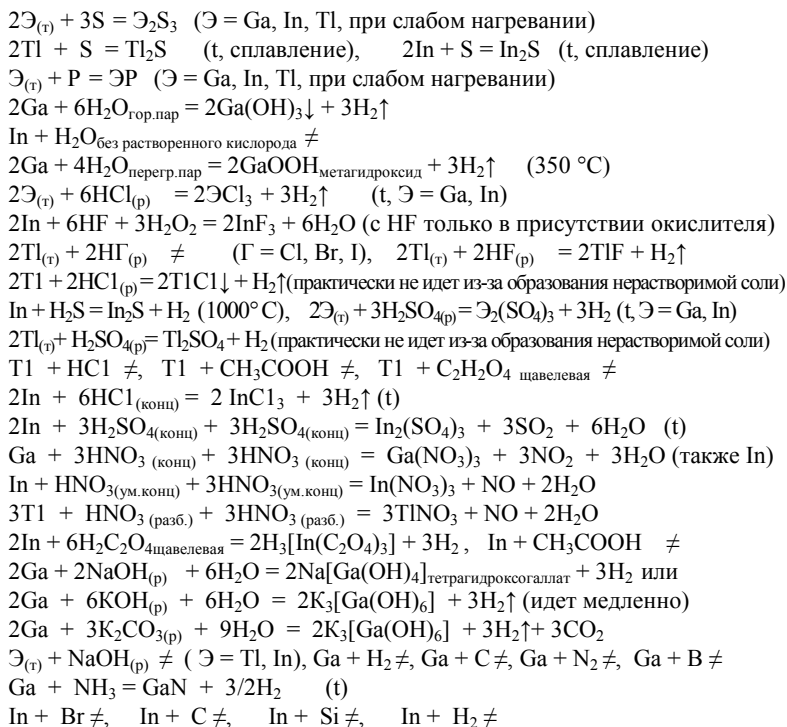
– оксихинолин дает желтый осадок;

– ализарин, хинализарин или алюминон – красные осадки.

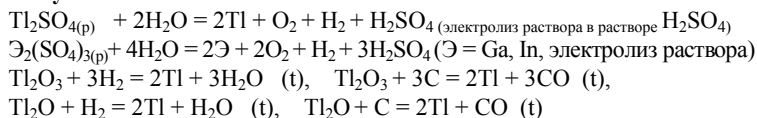
I.15. Химия галлия, индия и таллия

Мягкие, легкоплавкие, серебристо-белые металлы, $t_{\text{пл}}$: галлий 30°C , индий 157°C , таллий 304°C , галлий и индий обладают амфотерными свойствами, соли галлия (III) гидролизуются сильнее, чем соли индия (III), но слабее, чем соли таллия (III), обычная валентность галлия и индия равна трём, таллия – I и III.





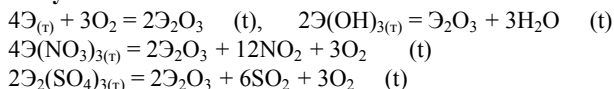
Получение

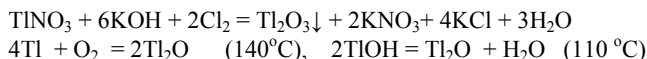


Оксиды галлия, индия и таллия (III)

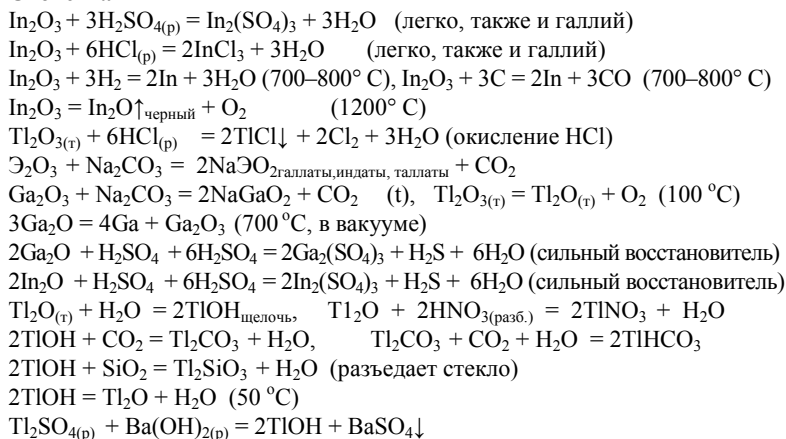
Белый Ga_2O_3 – амфотерный, жёлтый In_2O_3 – амфотерный и коричневый Tl_2O_3 – основной оксиды, Tl_2O_3 – окислитель, $\text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{In}_2\text{O}_3 < \text{Tl}_2\text{O}_3$ – окислительные свойства, в воде нерастворимы, Tl_2O – черный твердый основной оксид, образует щелочь, Ga_2O и In_2O – неустойчивые черные вещества, $\mathcal{E}_2\text{O}$ – восстановитель. Растворимость оксидов $\mathcal{E}_2\text{O}_3$ в кислотах увеличивается в ряду Ga–In–Tl.

Получение





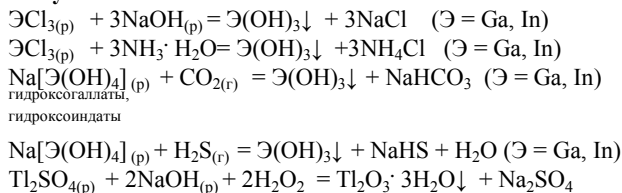
Свойства



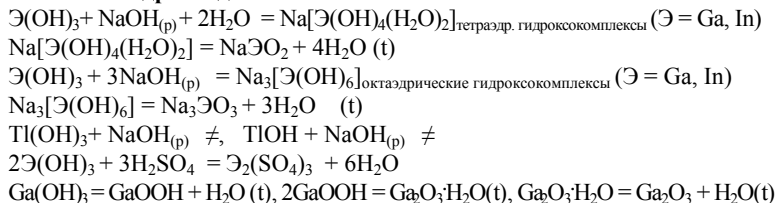
Гидроксиды галлия, индия и таллия (III)

Нерастворимые в воде студенистые осадки, $\text{Ga}(\text{OH})_3 < \text{In}(\text{OH})_3 < \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – основные свойства, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ – амфотерность выражена сильнее, чем у $\text{Al}(\text{OH})_3$, кислотные свойства преобладают, $\text{In}(\text{OH})_3$ – амфотерный, основные свойства преобладают, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ – основной гидроксид.

Получение



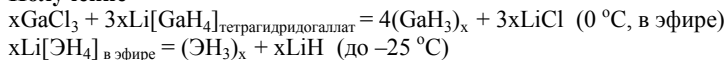
Свойства гидроксидов



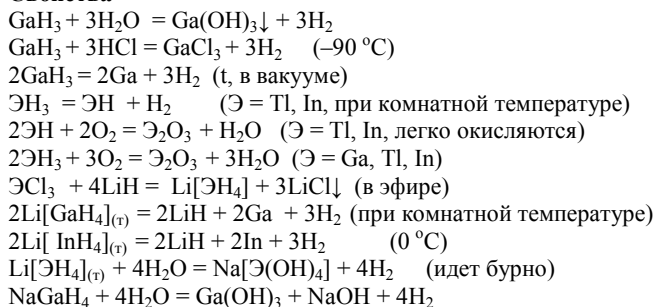
Гидриды галлия, индия и таллия

Неустойчивые ковалентные гидриды, $\text{AlH}_3 > \text{GaH}_3 > \text{InH}_3 > \text{TlH}_3$ – устойчивость, твердые вещества-полимеры, легко отщепляют водород, сильные восстановители, легко окисляются кислородом.

Получение



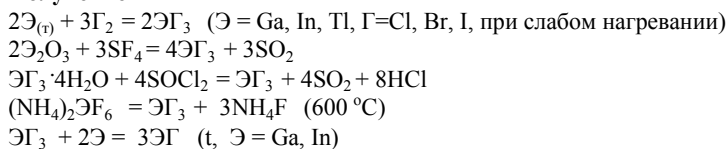
Свойства



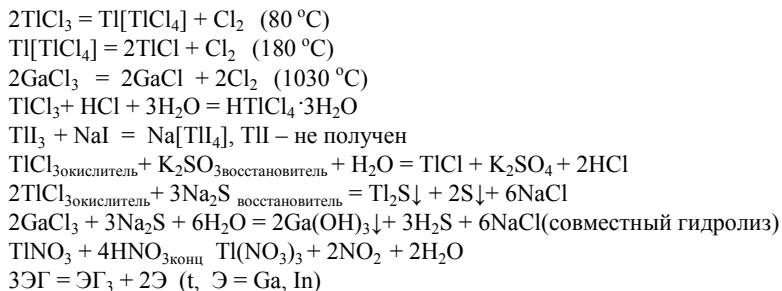
Галогениды

$\text{GaCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{TlCl}_3$ – устойчивость, растворимы в воде, спиртах; галогениды таллия – сильные окислители.

Получение

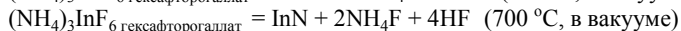
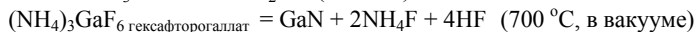
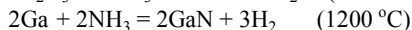


Свойства

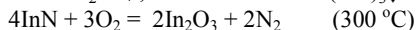
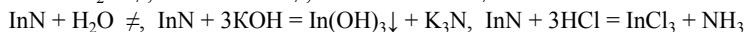


Нитриды ЭН

Получение



Свойства

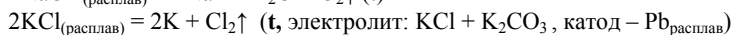
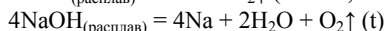


1.16. Химия щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs)

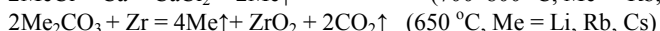
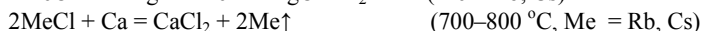
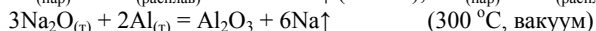
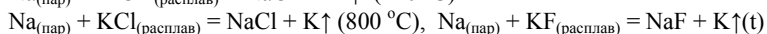
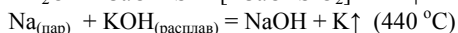
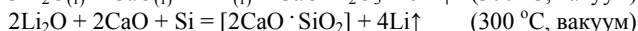
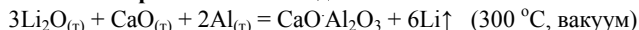
Серебристо-белые металлы, цезий – золотисто-желтый, хранят: литий – под слоем эфира, остальные – под слоем керосина или жидкого парафина; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ – сподумен, NaCl – каменная соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль (мирабилит), Na_3AlF_6 , KCl – сильвин, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ – сильвинит, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит; окрашивают пламя: Li^+ – в карминово-красный, Na^+ – в желтый, K^+ – в бледно-фиолетовый, Rb^+ – в темно-красный, Cs^+ – в бледно-голубой.

Получение щелочных металлов

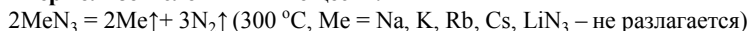
– электролизом расплавов солей и щелочей:



– металлотермическим методом:



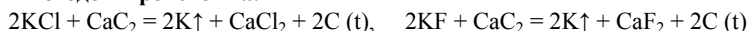
– термоллизом сложных веществ:



– восстановлением соды:

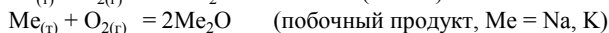
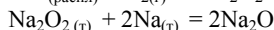
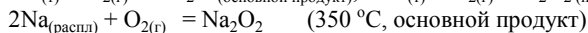
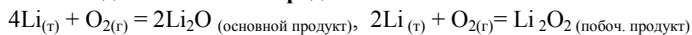


– методом Грейсхейма:



Химические свойства

– взаимодействие с кислородом:

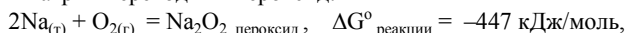


Таким образом, при горении щелочных металлов в атмосфере кислорода обычно образуются различные продукты:

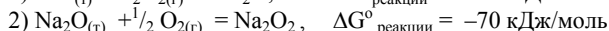
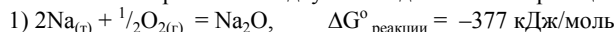
- Литий образует нормальный оксид:



- Натрий переходит в пероксид:



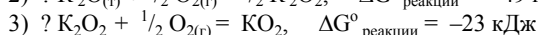
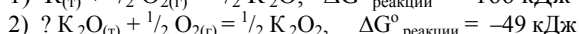
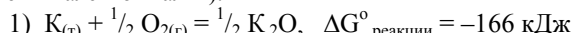
что связано с протеканием двух последовательных реакций:



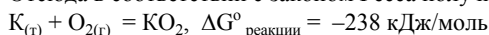
- Калий, рубидий и цезий при этих условиях образуют надпероксиды (супероксиды):



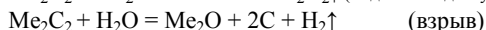
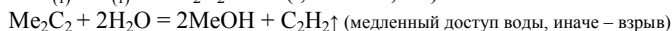
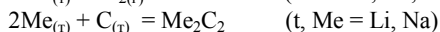
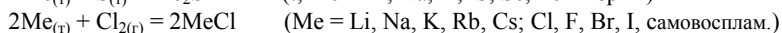
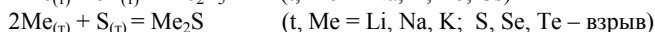
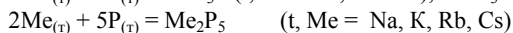
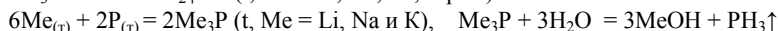
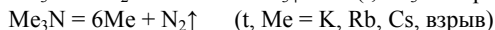
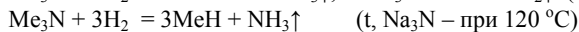
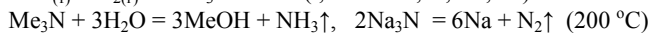
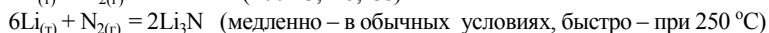
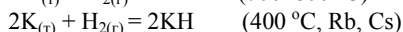
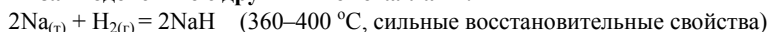
что связано с протеканием трех последовательных реакций (в расчете на 1 моль эквивалентов калия):

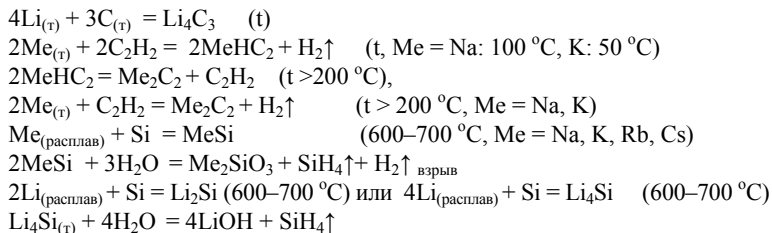


Отсюда в соответствии с законом Гесса получим:

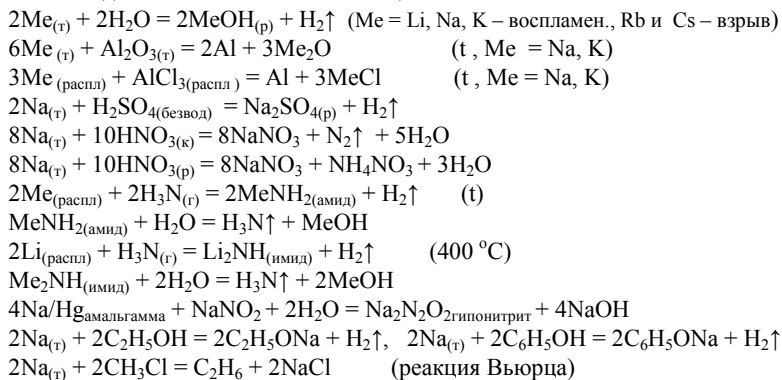


– взаимодействие с другими неметаллами:





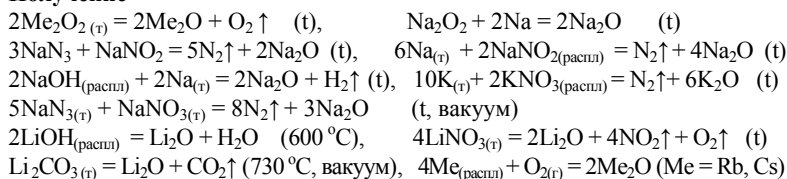
– **взаимодействие со сложными веществами:**



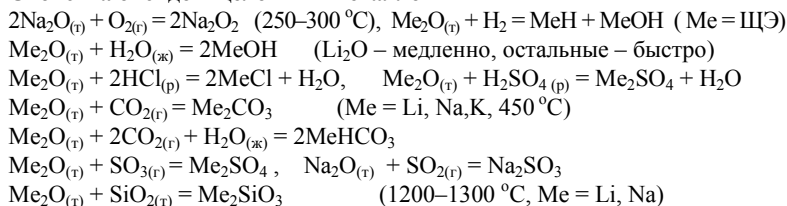
Оксиды щелочных металлов Me_2O

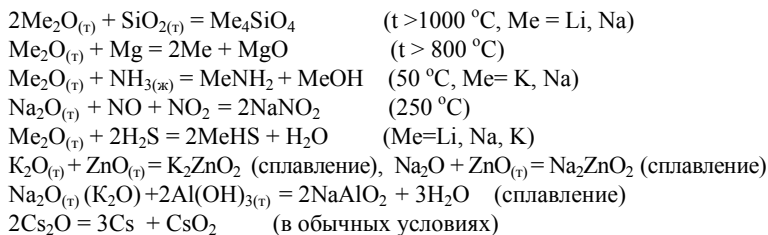
Li_2O , Na_2O – вещества белого цвета, K_2O – желтоватое вещество, Rb_2O – желтое вещество, Cs_2O – оранжевого цвета вещество.

Получение



Свойства оксидов щелочных металлов

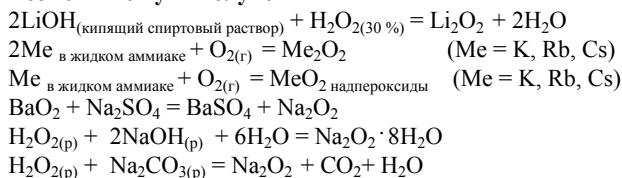




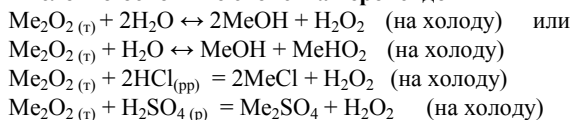
Пероксиды Me_2O_2

Сильные окислители.

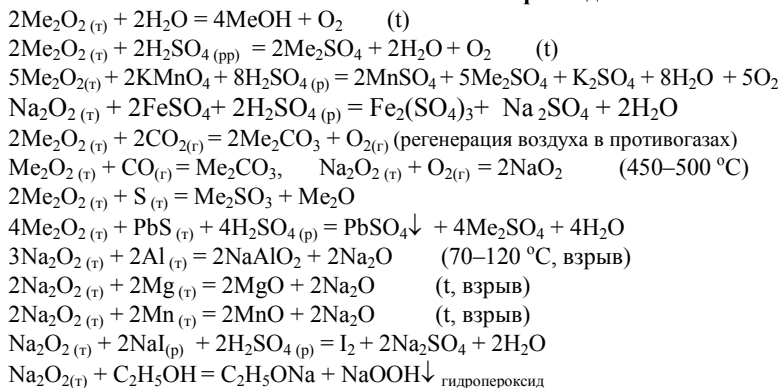
Возможные пути получения



Кислотно-основные свойства пероксидов

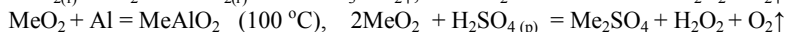
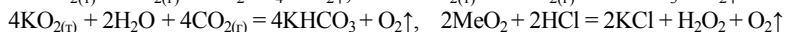
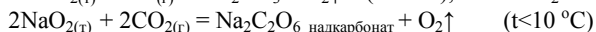
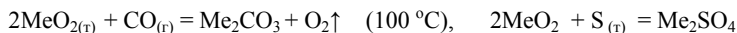
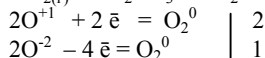
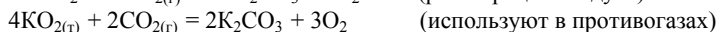
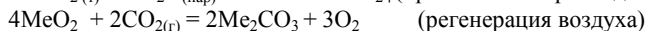
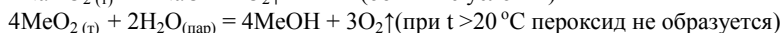
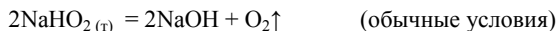
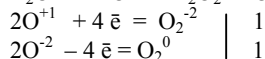
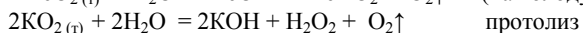
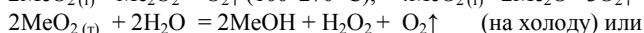
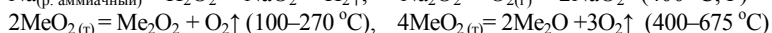
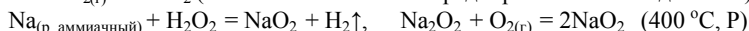
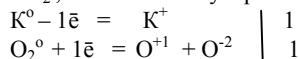
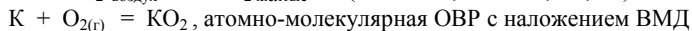
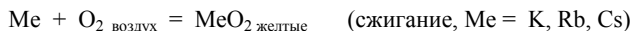


Окислительно-восстановительные свойства пероксидов



Надпероксиды MeO_2 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

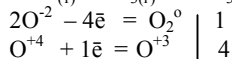
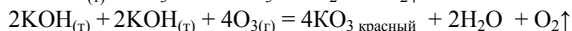
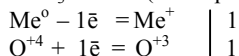
В надпероксид-ионе $[\text{O}_2]^-$ ($[\text{O}^+ \text{O}^{2-}]$) одной атомной частице кислорода приписывают степень окисления (-2) , а другой $- (+1)$.

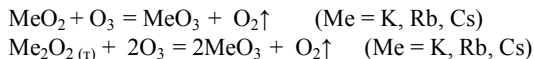


Озониды MeO_3 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

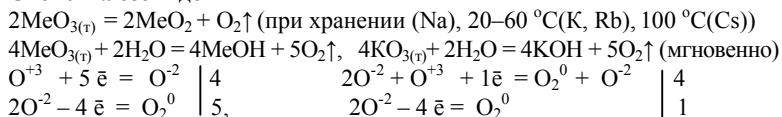
Озонид-ион $[\text{O}_3]^-$ или $[\text{O}_2\text{O}]^-$: ($[\text{O}^{-2}\text{O}^{+3}\text{O}^{-2}]$).

Получение озонидов

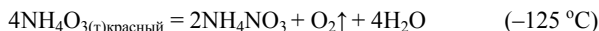
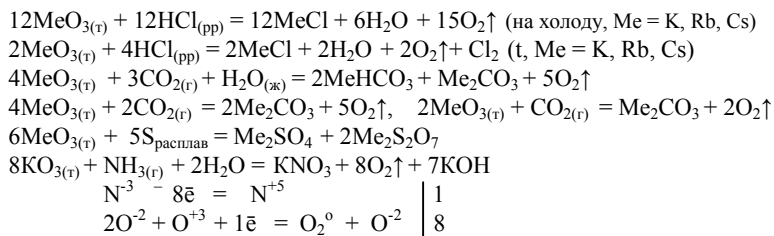




Свойства озонидов

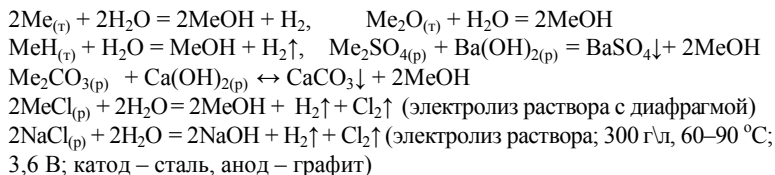


В озонид-ионе O_3^- атомные частицы O^{-2} окисляются с образованием O_2^0 , а атомные частицы O^{+3} восстанавливаются до O^{-2} , т.е. происходит внутриионное окисление–восстановление. Кроме того, атомные частицы O^{-2} воды окисляются до O_2^0 .



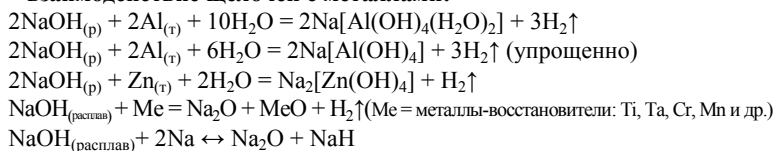
Получение и свойства гидроксидов MeOH (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)

Бесцветные гигроскопичные вещества, за исключением LiOH, на воздухе расплываются, образуют щелочи.

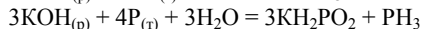
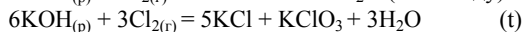
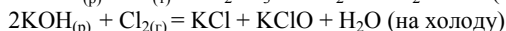
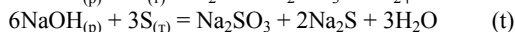
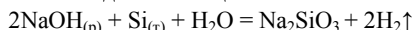


$2\text{Na/Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{Hg}$ (электролиз раствора NaCl, 100°C , на ртутном катоде восстанавливаются катионы натрия, образуя амальгаму, при растворении амальгамы образуется щелочь).

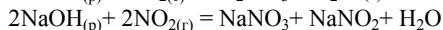
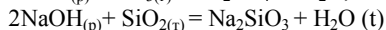
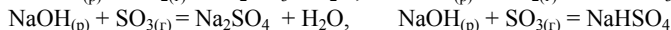
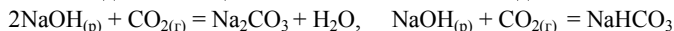
– взаимодействие щелочей с металлами:



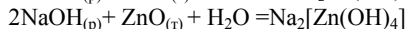
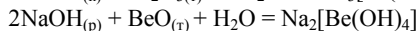
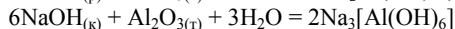
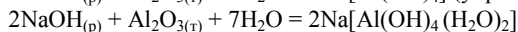
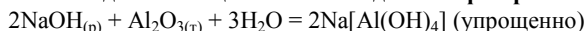
– **взаимодействие щелочей с неметаллами:**



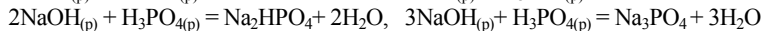
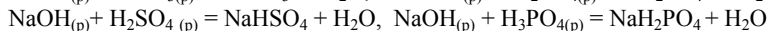
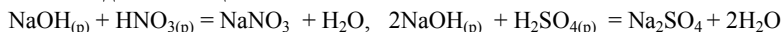
– **взаимодействие щелочей с кислотными оксидами:**



– **взаимодействие щелочей с оксидами амфотерными:**

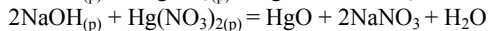
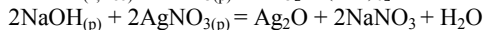
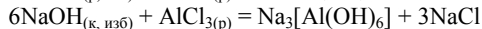
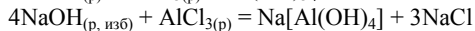
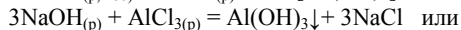
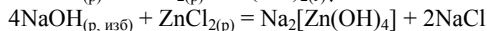
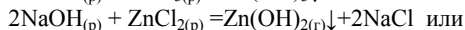
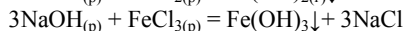
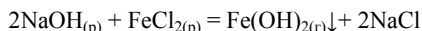


– **взаимодействие щелочей с кислотами:**

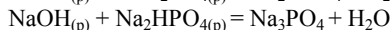
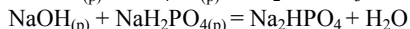
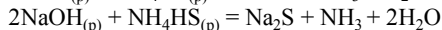
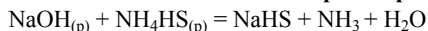


– **взаимодействие щелочей с растворами средних солей, образованных**

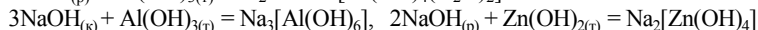
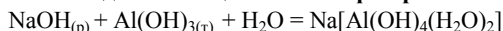
слабыми основаниями:



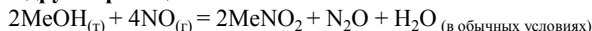
– **взаимодействие щелочей с растворами кислых солей:**



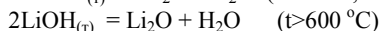
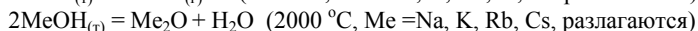
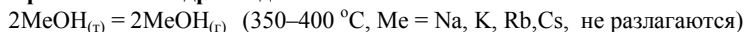
– **взаимодействие щелочей с амфотерными гидроксидами:**



– **другие реакции:**

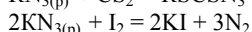
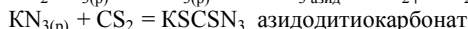
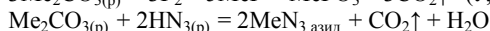
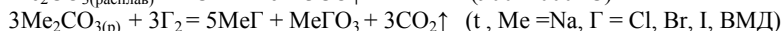
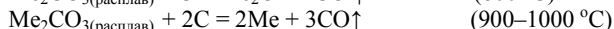
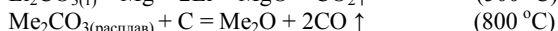
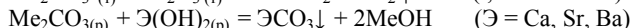
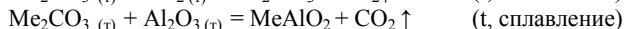
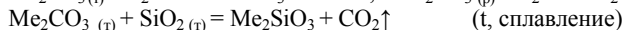
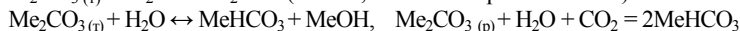
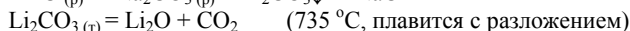
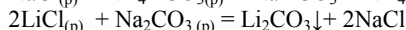
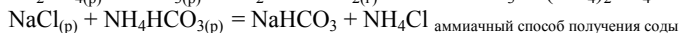
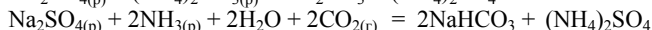
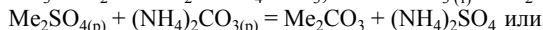
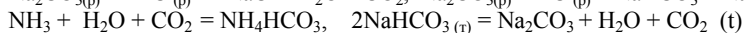


– разложение гидроксидов:

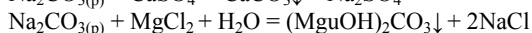
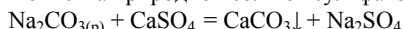


Карбонаты щелочных металлов

Li_2CO_3 – мало растворим, разлагается до и при плавлении, Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения, Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 разлагаются выше температуры плавления, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ «кристаллическая сода» ($32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($35,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($107\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ «кальцинированная сода».

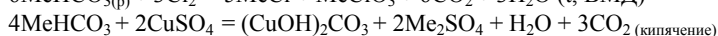
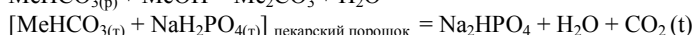
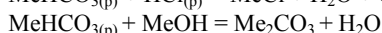
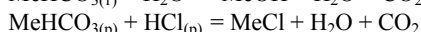
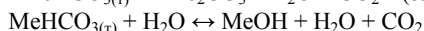
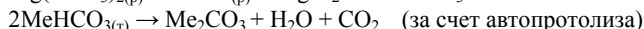
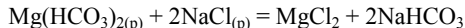


– очистка природной соли от сульфатов и хлоридов магния и кальция:



Гидрокарбонаты

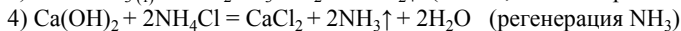
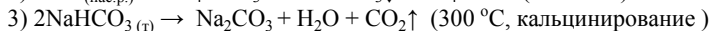
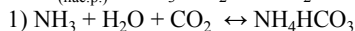
LiHCO_3 существует только в растворе, разлагается при нагревании.



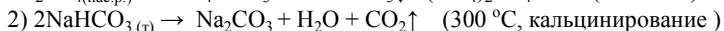
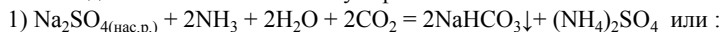
Способы производства соды

1. Аммиачный (метод Сольве):

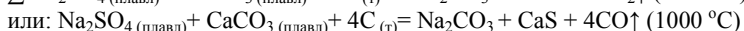
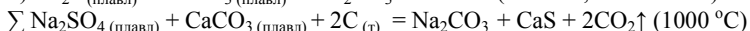
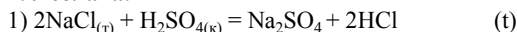
$\text{NaCl}_{(\text{нас.р.})} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ или поэтапно:



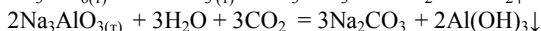
Можно для этого использовать сульфаты:



2. Леблана:

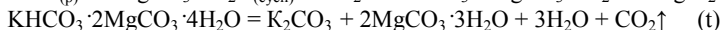
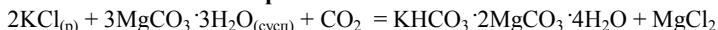


3. Из криолита:

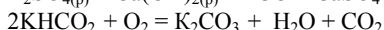
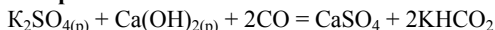


Получение K_2CO_3

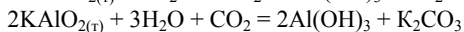
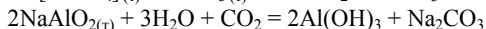
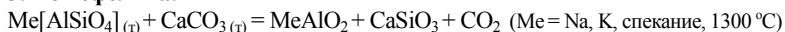
1. Способом Энгела и Прехта:



2.Формиатным способом:

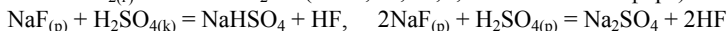
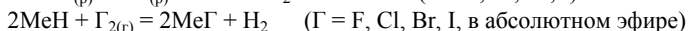
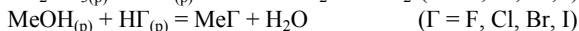
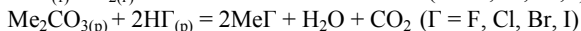


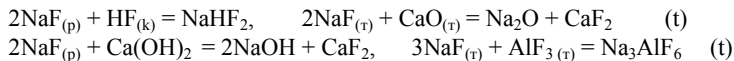
3. Из нефелина:



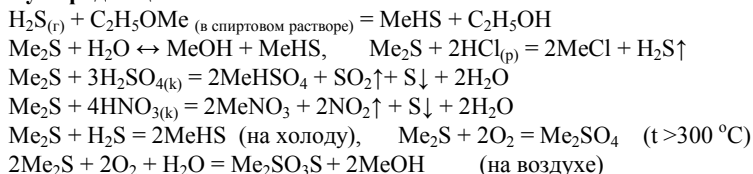
Галогениды щелочных металлов

Ионные тугоплавкие соединения, растворимы в воде, кроме фторида лития.



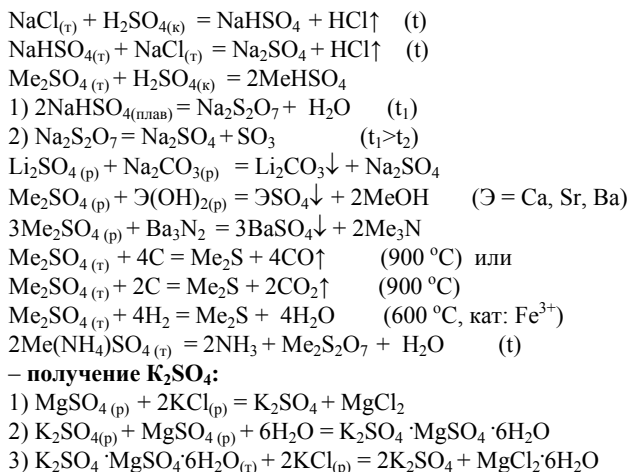


Сульфиды щелочных металлов



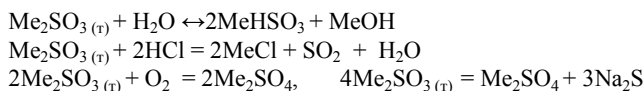
Сульфаты щелочных металлов

Сильные электролиты, хорошо растворимы в воде.



Сульфиты щелочных металлов

Растворимы в воде, гидролизуются, в водных растворах – восстановители, при нагревании диспропорционируют.



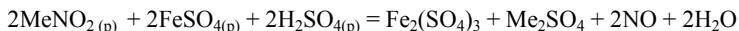
Нитриты щелочных металлов

Разлагаются после плавления, гидролизуются, окислительно-восстановительная двойственность.

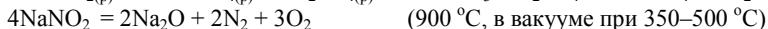
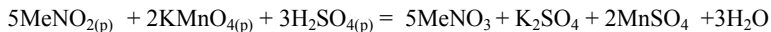
Получение



Окислительные свойства

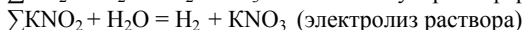
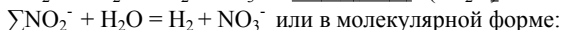
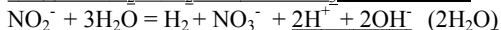
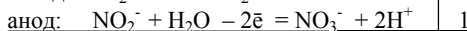
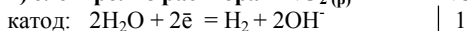


Восстановительные свойства

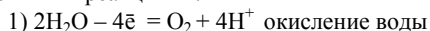


Электролиз водных растворов нитритов и сульфитов:

1) электролиз раствора KNO_2 при $\text{pH} = 7$:

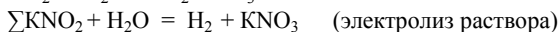
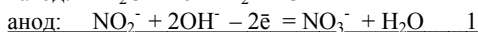


Процесс окисления на аноде при $\text{pH} = 7$ можно представить двумя последовательными реакциями:

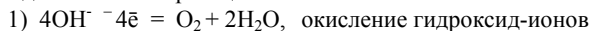


Так как гидролиз по аниону имеет место, то среда становится щелочной.

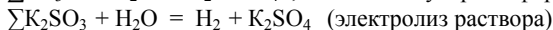
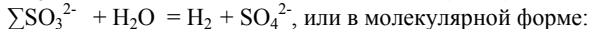
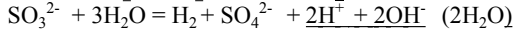
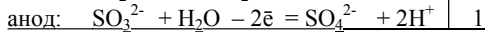
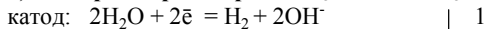
Тогда полуреакцию окисления на аноде можно записать так:



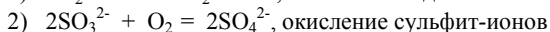
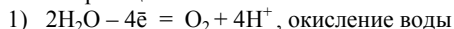
При этом процесс окисления на аноде при $\text{pH} > 7$ можно представить двумя последовательными реакциями:



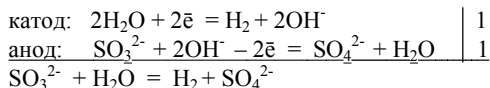
2) электролиз раствора $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ при $\text{pH} = 7$:



Процесс окисления на аноде при $\text{pH} = 7$ можно представить двумя последовательными реакциями:



Так как гидролиз по аниону имеет место, среда становится щелочной. Тогда полуреакцию окисления на аноде можно записать так:

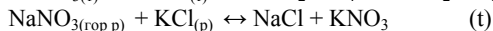
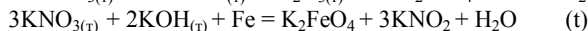
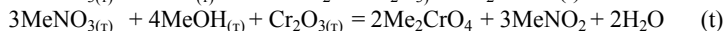
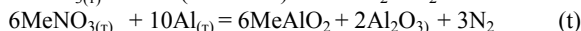
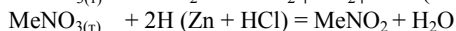
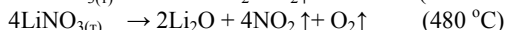
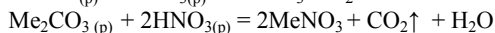
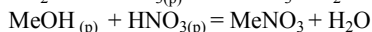
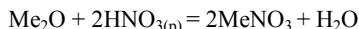


В этом случае процесс окисления на аноде при $\text{pH} > 7$ можно представить двумя последовательными реакциями:

- 1) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, окисление воды
- 2) $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$, окисление сульфит-ионов

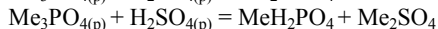
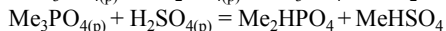
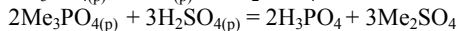
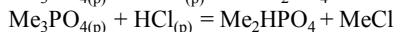
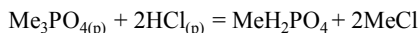
Нитраты щелочных металлов

Хорошо растворимы в воде, разлагаются при нагревании.



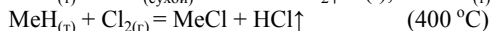
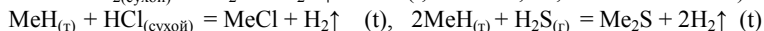
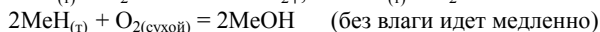
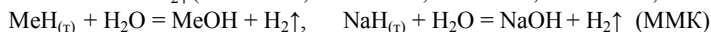
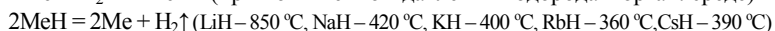
Фосфаты щелочных металлов

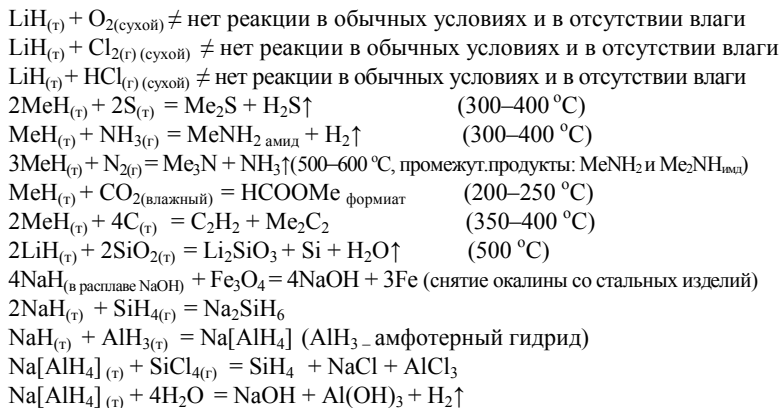
За исключением фосфата лития, хорошо растворимы в воде.



Основные (ионные солеобразные) гидриды (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)

Белые кристаллические вещества, сильные восстановители, ионные соединения, солеобразны, гидролизуются, $\text{LiH} \rightarrow \text{NaNH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow$ активность возрастает, плавятся с разложением, кроме LiH.

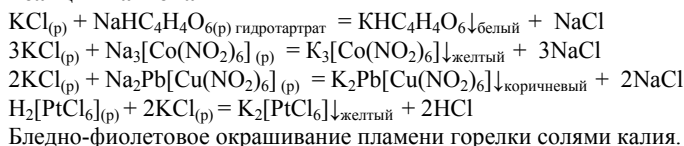




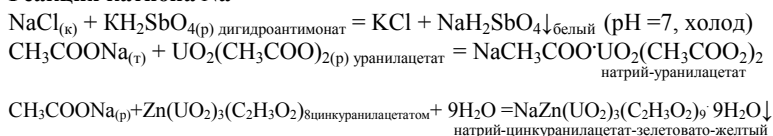
Реакция катиона Li^+

Карминово-красное окрашивание пламени солями лития.

Реакция катиона K^+

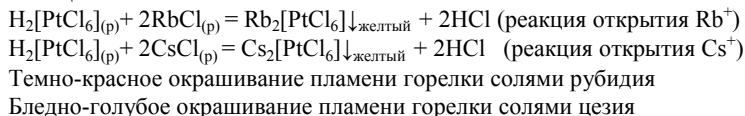


Реакция катиона Na^+



Желтое окрашивание пламени горелки солями натрия.

Реакция катионов Rb^+ и Cs^+



Л17. Химия бериллия, магния и щелочноземельных металлов Ca, Sr и Ba

Бериллий – амфотерный металл, остальные – серебристо-белые металлы, Ca, Sr и Ba в воде растворяются и реагируют с ней при обычных условиях, Mg – при нагревании, Be – нет. $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ карналлит, CaCO_3 – кальцит (мел, мрамор, известняк); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ –

фосфорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ – апатит; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 100^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 160^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{CaSO}_4$ ангидрит $\rightarrow 900^\circ\text{C} \rightarrow x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{CaO} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \rightarrow \text{CaO}$.

Методы получения

– электрохимический:

$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ (электролиз расплава, 800°C или $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$ при 700°C)

$\text{BaCl}_2 = \text{Ba} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$ (t, электролиз расплава $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$ или $\text{BaCl}_2 + \text{BaF}_2$)

$\text{BeF}_2 = \text{Be} + \text{F}_{2(\text{r})}$ (t, электролиз расплава)

$\text{MgCl}_2 = \text{Mg} + \text{Cl}_2$ ($720\text{--}750^\circ\text{C}$, электролиз эвтектического расплава $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$)

$\text{SrCl}_2 = \text{Sr} + \text{Cl}_2$ (800°C , электролиз эвтектического расплава $\text{SrCl}_2 + \text{KCl}$)

$\text{RaCl}_{2(\text{p})} = \text{Ra} + \text{Cl}_2$ (электролиз раствора)

– металлотермический:

$\text{BeF}_{2(\text{r})} + \text{Mg}_{(\text{r})} = \text{Be} + \text{MgF}_2$ (t)

$3\text{SrO}_{(\text{r})} + 2\text{Al}_{(\text{r})} = 3\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (1000°C)

$3\text{MeO}_{(\text{r})} + 2\text{Al}_{(\text{r})} = 3\text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, Me = Ca, Ba)

$\text{MeO}_{(\text{r})} + \text{Mg}_{(\text{r})} = \text{Me} + \text{MgO}$ ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, Me = Ca, Ba)

$\text{SrO}_{(\text{r})} + \text{Mg}_{(\text{r})} = \text{Sr} + \text{MgO}$ (1000°C)

$\text{SrO}_{(\text{r})} + \text{K}_{\text{распл}} = \text{Sr} + \text{Kl}_2\text{O}$ (1000°C)

$\text{MgO}_{(\text{r})} + 2\text{K}_{\text{распл}} = \text{Mg} + \text{K}_2\text{O}$ (1100°C)

$\text{MgO}_{(\text{r})} + \text{Ca}_{\text{распл}} = \text{Mg} + \text{CaO}$ (800°C)

$\text{ЭCl}_{2(\text{r})} + 2\text{Me}_{\text{распл}} = \text{Э} + 2\text{MeCl}$ (t, Me = Na, K, Э = Mg, Ca, Sr)

$\text{CaI}_{2(\text{r})} + 2\text{Na}_{\text{распл}} = \text{Ca} + 2\text{NaI}$ (t)

$\text{CaCl}_{2(\text{r})} + 2\text{Na}_{\text{распл}} = \text{Ca} + 2\text{NaCl}$ (t)

$\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{Mg}_{(\text{r})} = \text{MgO} + \text{Ca}$ (1170°C , 10 мм рт.ст.)

– другие:

$\text{MgCl}_{2(\text{r})} + \text{CaC}_{2(\text{r})} = \text{Mg}\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{C}$ (t, сплавление)

$\text{MgO}_{(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = \text{Mg}\uparrow + \text{CO}\uparrow$ (2000°C)

$2\text{MeO}_{(\text{r})} + \text{Si}_{(\text{r})} = 2\text{Me} + \text{SiO}_2$ (Me = Mg, Ca, Ba, $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, сплавление)

$2\text{SrO}_{(\text{r})} + \text{Si}_{(\text{r})} = 2\text{Sr} + \text{SiO}_2$ (1000°C)

$2\text{MgO}_{(\text{r})} + 2\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{Si}_{(\text{r})} = 2\text{Mg}\uparrow + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) (1500°C , сплавление)

$2\text{MgO}_{(\text{r})} + 2\text{CaO}_{(\text{r})} + \text{FeSi}_{(\text{r})} = 2\text{Mg}\uparrow + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$ (1500°C , сплавление)

$\text{MgO}_{(\text{r})} + \text{CaC}_{2(\text{r})} = \text{Mg}\uparrow + \text{CaO} + 2\text{C}$ (1400°C , сплавление)

$\text{SrH}_{2(\text{r})} = \text{Sr} + \text{H}_2\uparrow$ (1000°C), $\text{BaH}_{2(\text{r})} = \text{Ba} + \text{H}_2\uparrow$ (1000°C)

$\text{Sr}_3\text{N}_{2(\text{r})} = 3\text{Sr} + \text{N}_2\uparrow$ ($140\text{--}150^\circ\text{C}$)

$\text{Ba}_3\text{N}_{2(\text{r})} = 3\text{Ba} + \text{N}_2\uparrow$ ($160\text{--}180^\circ\text{C}$)

Химические свойства

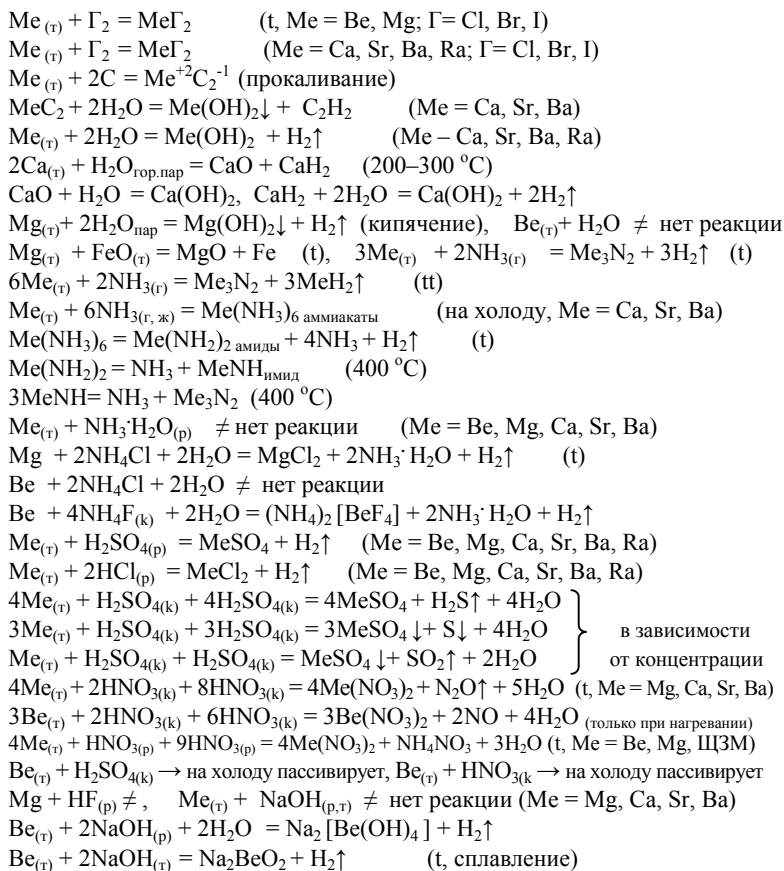
$2\text{Me}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{MeO}$ (Me – Be₉₀₀, Mg₆₅₀, Ca₅₀₀, Sr₅₀₀ – температуры воспламенения)

$\text{Ba}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{BaO}_2$ (при 500°C воспламеняется на воздухе)

$\text{Me}_{(\text{r})} + \text{S}_{(\text{r})} = \text{MeS}$ (t), $3\text{Me}_{(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = \text{Me}_3\text{N}_{2(\text{r})}$ (t)

$\text{Me}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{MeH}_{2(\text{r})}$ (t, Me = Ca, Sr, Ba, Ra), $\text{Be}_{(\text{r})} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции

$\text{Mg} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции в обычных условиях



Оксиды металлов IIА группы

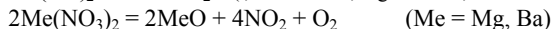
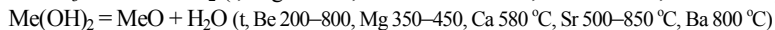
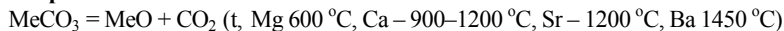
Основные оксиды, BeO – амфотерный.

Получение и свойства оксидов

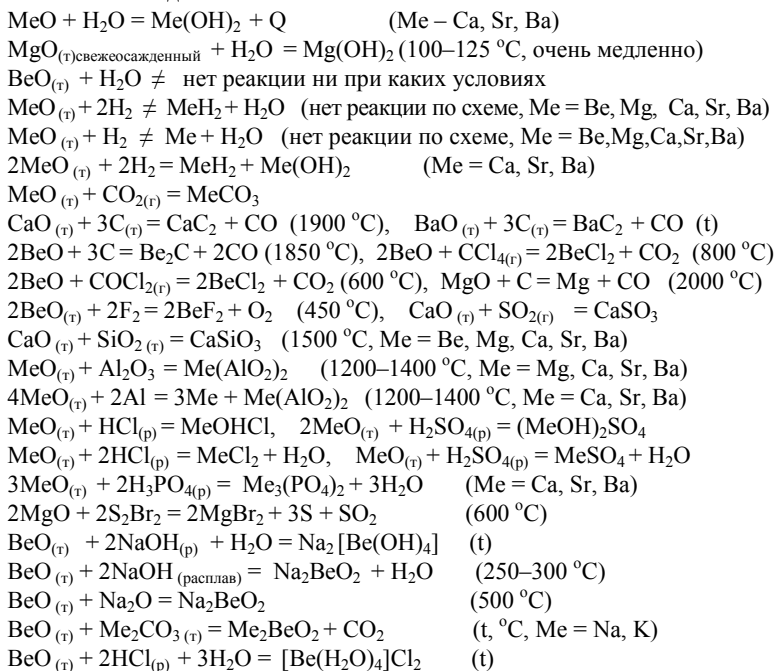
– сжиганием:



– термоллизом:



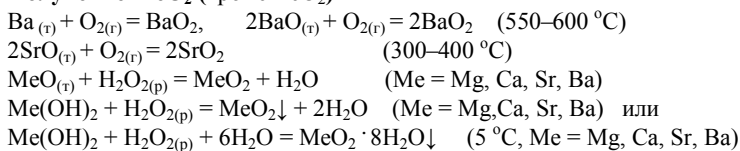
Свойства оксидов



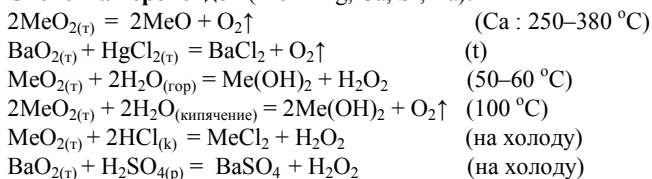
Пероксиды элементов IIА группы

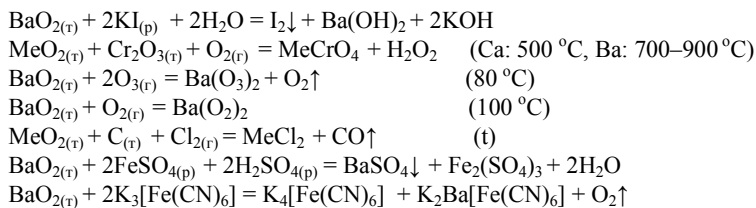
Получены пероксиды всех металлов IIА группы, кроме Be, и супероксиды, за исключением Be и Mg; окислители и восстановители, в воде труднорастворимы.

Получение MeO_2 (кроме BeO_2)



Свойства пероксидов (Me = Mg, Ca, Sr, Ba):

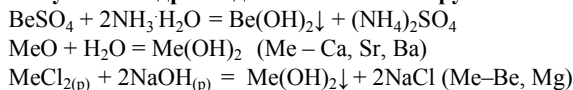




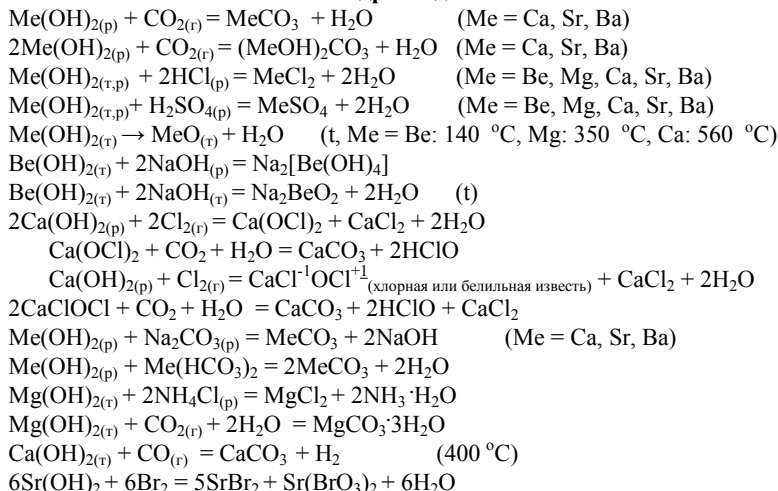
Гидроксиды элементов IIА группы

Ионные соединения с малой растворимостью, основные гидроксиды, $\text{Be}(\text{OH})_2$ – ковалентное соединение, не растворяется в воде, амфотерный гидроксид, $\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{п})} \rightarrow$ щелочи ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$), $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow$ плохо растворимое основание средней силы, $\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{т})} \rightarrow$ плавятся без разложения ($\text{Me} = \text{Sr, Ba}$).

Получение гидроксидов металлов IIА группы

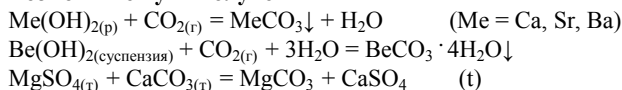


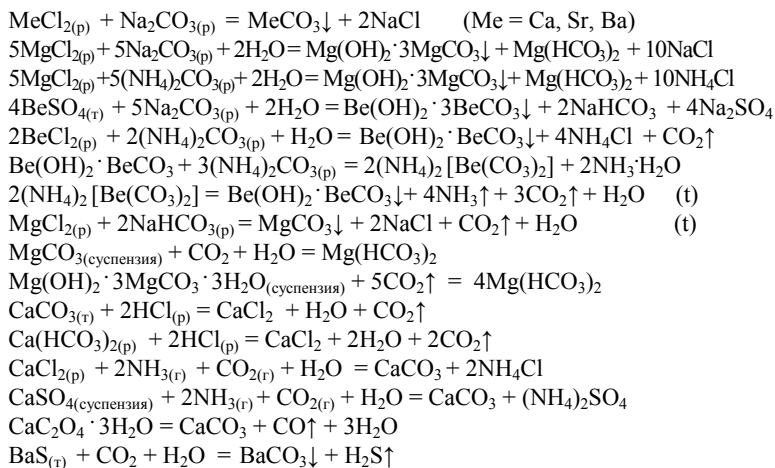
Кислотно-основные свойства гидроксидов



Карбонаты и гидрокарбонаты

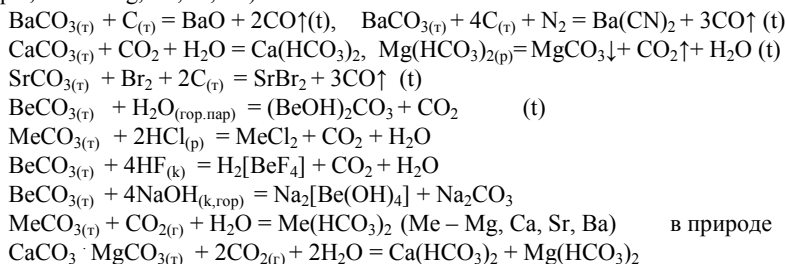
Возможные пути получения





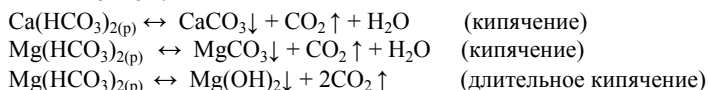
Свойства карбонатов

$\text{MeCO}_{3(r)} = \text{MeO} + \text{CO}_2$ (t, Be > 180 °C, Mg = 350–540 °C, Ca = 900–1200 °C, Sr = 1100–1200 °C, Ba = 1000–1360 °C, $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow$ существуют только в растворе, Me = Mg, Ca, Sr, Ba).

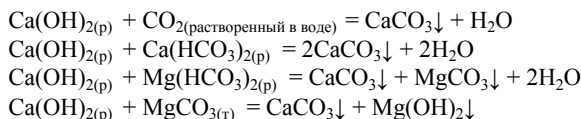


Смягчение временной жесткости

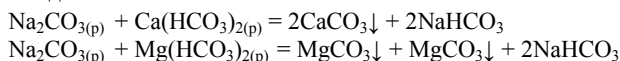
– кипячением:



– известковым способом:

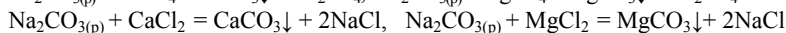
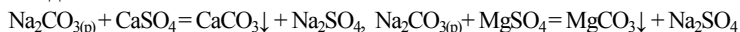


– содовым способом:

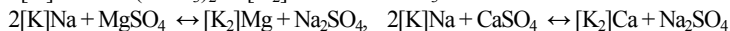
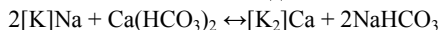


Устранение постоянной жесткости воды

– содовым способом:



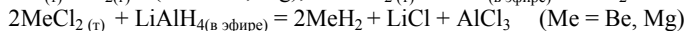
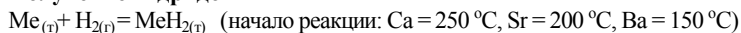
– ионно-обменным методом:



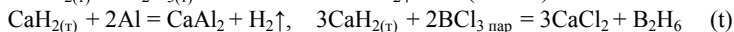
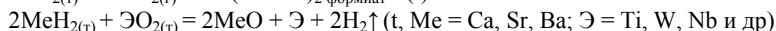
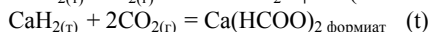
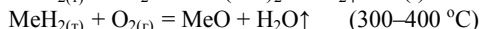
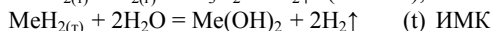
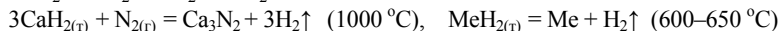
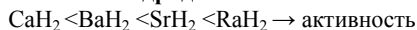
Гидриды металлов IIА группы

Бесцветные кристаллические вещества, ионные соединения (BeH_2 и MgH_2 – ковалентные соединения), гидролизуются, восстановительные свойства, $\text{CaH}_2 < \text{BaH}_2 < \text{SrH}_2 < \text{RaH}_2 \rightarrow$ активность.

Получение гидридов



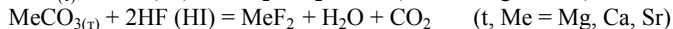
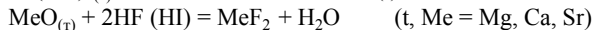
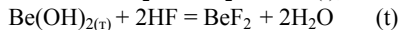
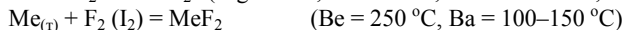
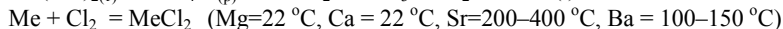
Свойства гидридов



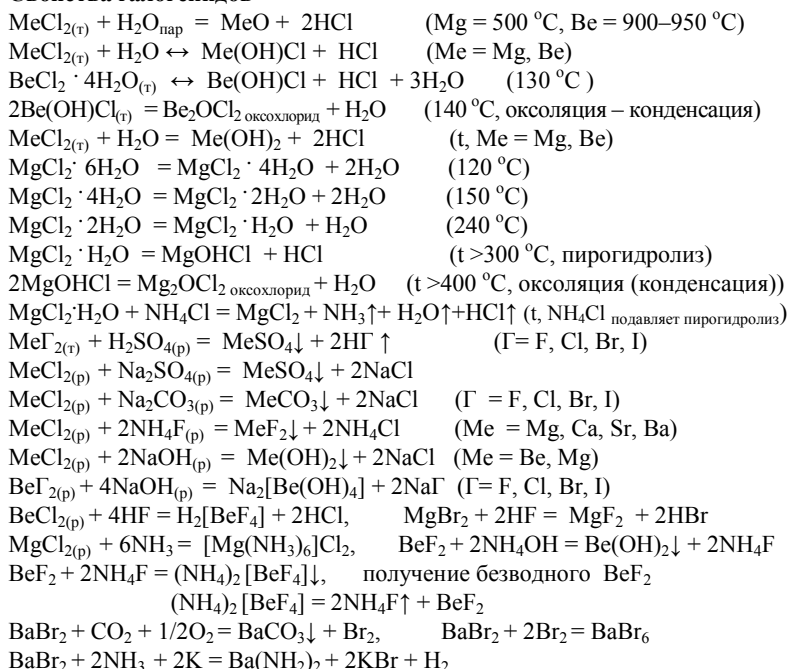
Галогениды металлов IIА группы

Фториды Mg , Ca , Sr , Ba нерастворимы, остальные галогениды растворяются в воде.

Получение галогенидов

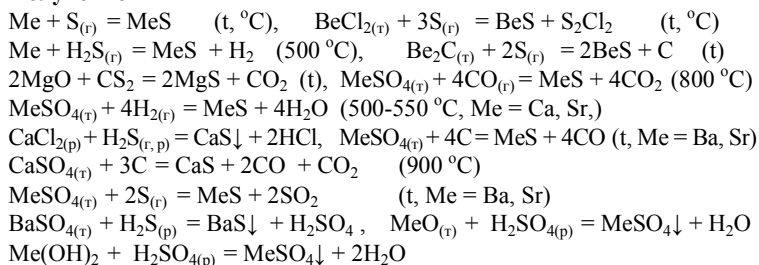


Свойства галогенидов

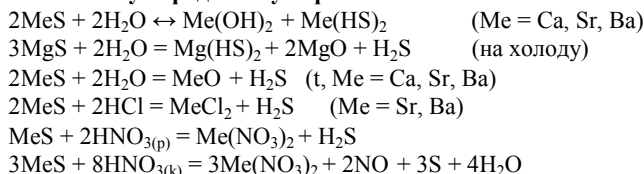


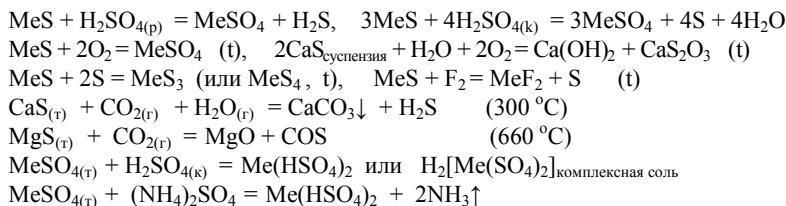
Сульфиды и сульфаты металлов IIА группы

Получение



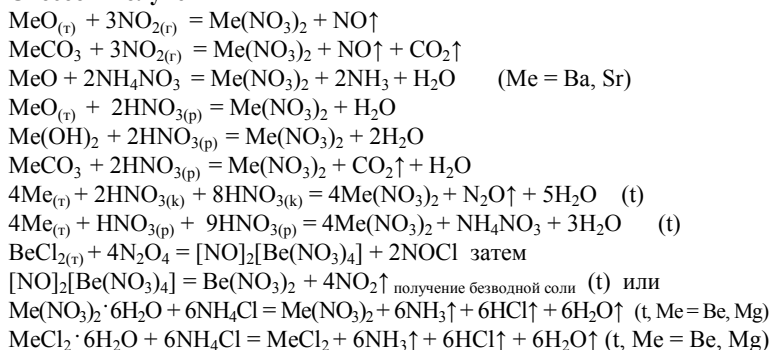
Свойства сульфидов и сульфатов



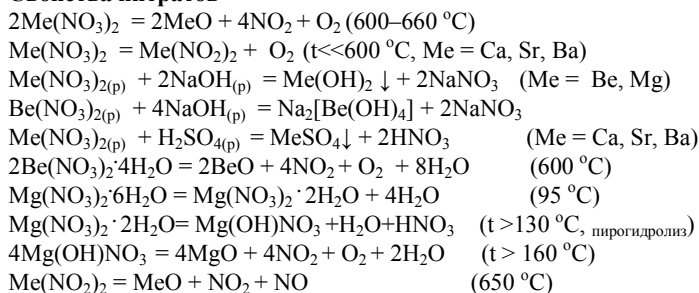


Нитраты металлов IIА группы

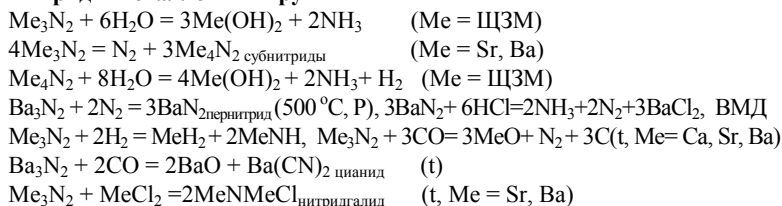
Способы получения



Свойства нитратов



Нитриды металлов IIА группы



Получение цемента

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – глина, CaCO_3 – известняк

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{глина}} + \text{CaCO}_3_{\text{известняк}} \rightarrow \text{обжиг}$

1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{глина}} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (430 °C, дегидратация)

2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ (1400–1600 °C)

3) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ($t > 800$ °C)

– цементный клинкер:

4) $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaO}$) – силикатный цемент

5) $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ – алюминатный цемент

$\text{CaO}_{40\%} + \text{Al}_2\text{O}_3_{40\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3_{10-15\%} + \text{SiO}_2_{5-10\%} \rightarrow \text{глиноземистый цемент}$

Применение цемента:

$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (схватывание силикатного цемента)

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (схватывание силикатного цемента)

$\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (схватывание алюминатного цемента)

$2\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$ (схватывание глиноземистого цемента)

Получение газосиликатных строительных материалов

$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$

Реакция катиона Ba²⁺

$\text{BaCl}_{2(\text{p})} + \text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{p})} = \text{BaCrO}_4\downarrow_{\text{желтый}} + 2\text{KCl}$ (в CH_3COOH)

$\text{BaCrO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{p})} \neq$ нет реакции

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow_{\text{белый}}$; $\text{BaSO}_4 + \text{кислоты} \neq$; $\text{BaSO}_4 + \text{щелочи} \neq$

*Окрашивание пламени в желто-зеленый цвет солями бария.

Реакция катиона Sr²⁺

$\text{SrCl}_{2(\text{p})} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{SrC}_2\text{O}_4\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{SrCl}_{2(\text{p})} + \text{K}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{SrSO}_4\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{KCl}$

*Окрашивание пламени горелки в карминово-красный цвет солями стронция.

Реакция катиона Ca²⁺

$\text{CaCl}_{2(\text{p})} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (в CH_3COOH)

$\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{p})} \neq$ нет реакции

*Окрашивание пламени горелки в кирпично-красный цвет солями кальция.

Реакция катиона Mg²⁺

$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NaCl}$

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

(в присутствии NH_4Cl , чтобы не образовался $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Оксихинолин (при pH = 10 – 12) дает зеленовато-желтый крист. осадок

Магнезон–I или Магнезон–II в отсутствие NH_4^+ дают синее окрашивание

*Соли магния не окрашивают пламя.

1.18. Химия цинка, кадмия и ртути

Цинк – голубовато-бледно-серый активный амфотерный металл, кадмий – мягкий серебристо-белый металл, ртуть – жидкий серебристый металл, токсичные металлы, ZnS – цинковая обманка, Hg_2Cl_2 – каломель.

Способы получения цинка, кадмия и ртути

1) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ (t), 2) $\text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{Zn}_{(\text{т})} + \text{CO}$ (t) или:

1) $\text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

2) $2\text{ZnSO}_{4(\text{р})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (электролиз раствора)

$\text{CdSO}_{4(\text{р})} + \text{Zn}_{(\text{т})} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cd}$, $\text{HgS}_{(\text{т})} + \text{O}_2 = \text{Hg}\uparrow + \text{SO}_2\uparrow$ (обжиг, 500 °C)

$\text{HgS}_{(\text{т})} + \text{Fe}_{(\text{т})} = \text{Hg}\uparrow + \text{FeS}$ (t), $4\text{HgS}_{(\text{т})} + 4\text{CaO}_{(\text{т})} = 4\text{Hg}\uparrow + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$

Свойства цинка, кадмия и ртути

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции в обычных условиях (оксид. пленка, Э = Zn, Cd)

$\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO}_{(\text{т})} + \text{H}_2\uparrow$ (t, нагретый пар, без оксидной пленки)

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \neq$ нет реакции при обычной температуре (Э = Zn, Cd, Hg)

$2\text{Э}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{ЭO}$ (t, Э = Zn, Cd; Zn – зелено-голуб. пламя., Cd – крас. пламя)

$2\text{Hg}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{HgO}$ (только при нагревании, t > 300 °C)

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \neq$ в обычных условиях (Э = Cd, Hg), $\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{ZnH}_2$ (t)

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} \neq$ нет реакции в обычных условиях (Э = Zn, Cd, Hg)

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{S}_{(\text{т})} = \text{ЭС}$ (t, поджигание, Э = Zn, Cd)

$2\text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{S}_{(\text{т})} = \text{HgS}$ (при комнатной температуре, нейтразация ртути в помещении)

$3\text{Zn}_{(\text{т})} + 2\text{P}_{(\text{г})} = \text{Zn}_3\text{P}_2$ (t), $\text{Zn}_{(\text{т})} + 2\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}$

$\text{Zn} + \text{CuO} = \text{ZnO} + \text{Cu}$ (t), $\text{Zn} + \text{CuSO}_{4(\text{р})} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ (с металлами правее Zn)

$3\text{Zn}_{(\text{т})} + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ (600 °C), $\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} = \text{ZnS} + \text{H}_2\uparrow$ (t)

$\text{Э} + \text{Г}_{2(\text{г})} = \text{ЭГ}_2$ (t, Э = Zn, Cd, Hg; Г = F, Cl, Br, I)

$\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{Br}_{2(\text{ж})} = \text{ZnBr}_2$ (при обычных условиях)

$\text{Э}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{ЭСO}_4 + \text{H}_2$ (Э = Zn, Cd), $\text{Э}_{(\text{т})} + 2\text{HCl}_{(\text{р})} = \text{ЭCl}_2 + \text{H}_2$ (Э = Zn, Cd)

$\text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} \neq$; $\text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{HCl}_{(\text{р})} \neq$

$\text{Э} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = \text{ЭСO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t, Э = Zn, Cd, Hg)

$\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

$3\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = 3\text{ZnSO}_4 + \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (t)

$4\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (t)

$4\text{Э}_{(\text{т})} + \text{HNO}_3(5\%) + 9\text{HNO}_3(5\%) = 4\text{Э}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Э = Zn, Cd)

$3\text{Э} + 2\text{HNO}_3(30\%) + 6\text{HNO}_3(30\%) = 3\text{Э}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (Э = Zn, Cd, Hg)

$\text{Э} + 2\text{HNO}_3(\text{ж}) + 2\text{HNO}_3(\text{ж}) = \text{Э}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (Э = Zn, Cd, Hg)

$6\text{Hg}_{\text{изб}} + 2\text{HNO}_3(50\%) + 6\text{HNO}_3(50\%) = 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (на холоду)

$\text{Zn}_{(\text{т})} + 2\text{NaOH}_{(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$:

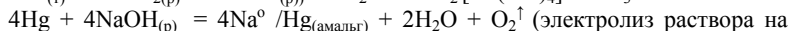
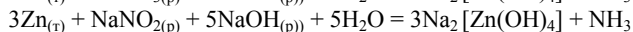
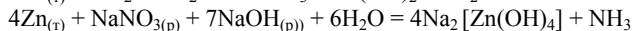
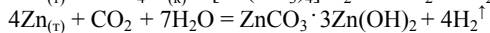
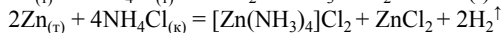
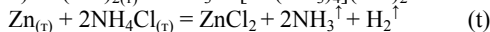
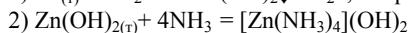
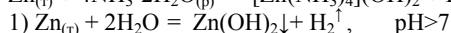
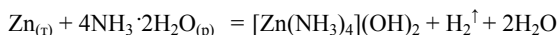
1) $\text{Zn}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$, pH > 7

2) $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{т})} + 2\text{NaOH}_{(\text{ж})} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

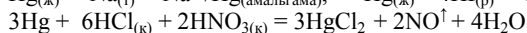
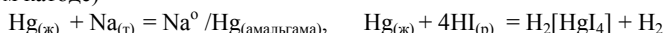
$\text{Zn}_{(\text{т})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ж})} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$

$\text{Zn} + 2\text{NaOH}_{(\text{расплав})} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{Zn} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{расплав})} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{CO}\uparrow$

$\text{Э} + 2\text{NaOH}_{(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции (Э = Cd, Hg)



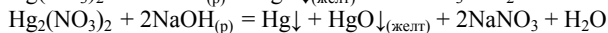
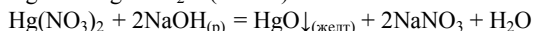
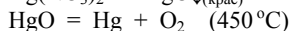
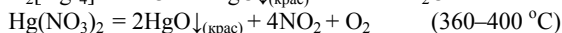
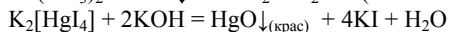
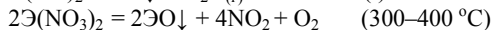
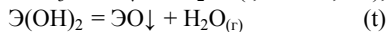
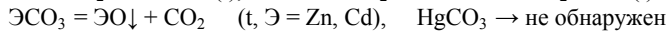
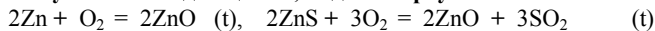
ртутном катоде)



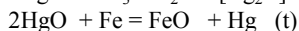
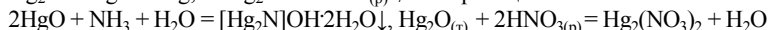
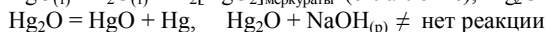
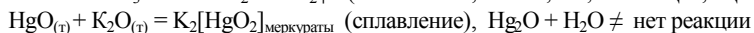
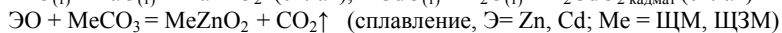
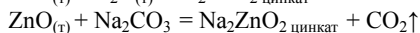
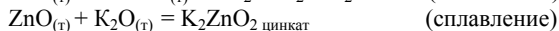
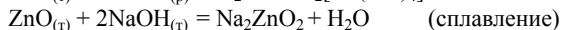
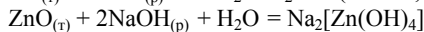
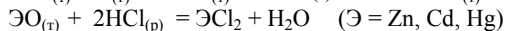
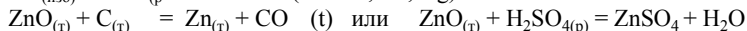
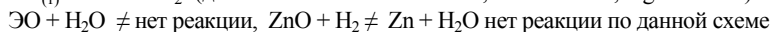
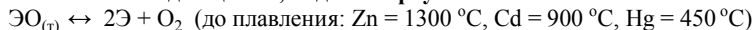
Оксиды цинка, кадмия и ртути

ZnO , CdO – ионные кристаллические решетки, HgO – атомная, ZnO – рыхлый белый порошок, амфотерный оксид, CdO – бурый, основной оксид, HgO – красный, $\text{ZnO} < \text{CdO} < \text{HgO}$ – летучесть.

Получение оксидов цинка, кадмия и ртути

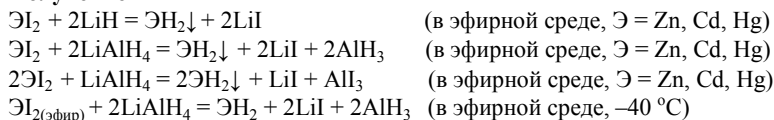


Свойства оксидов цинка, кадмия и ртути

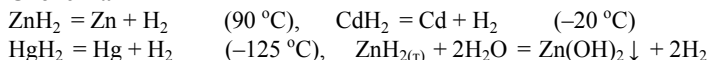


Гидриды цинка, кадмия и ртути

Получение

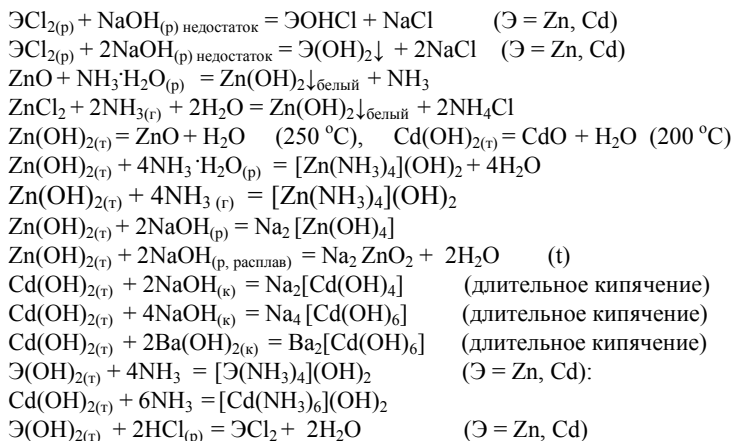


Свойства

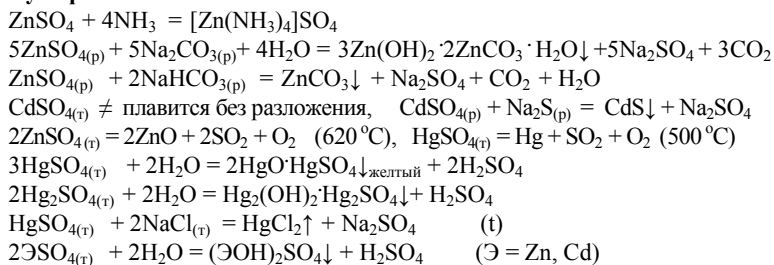


Гидроксиды цинка и кадмия

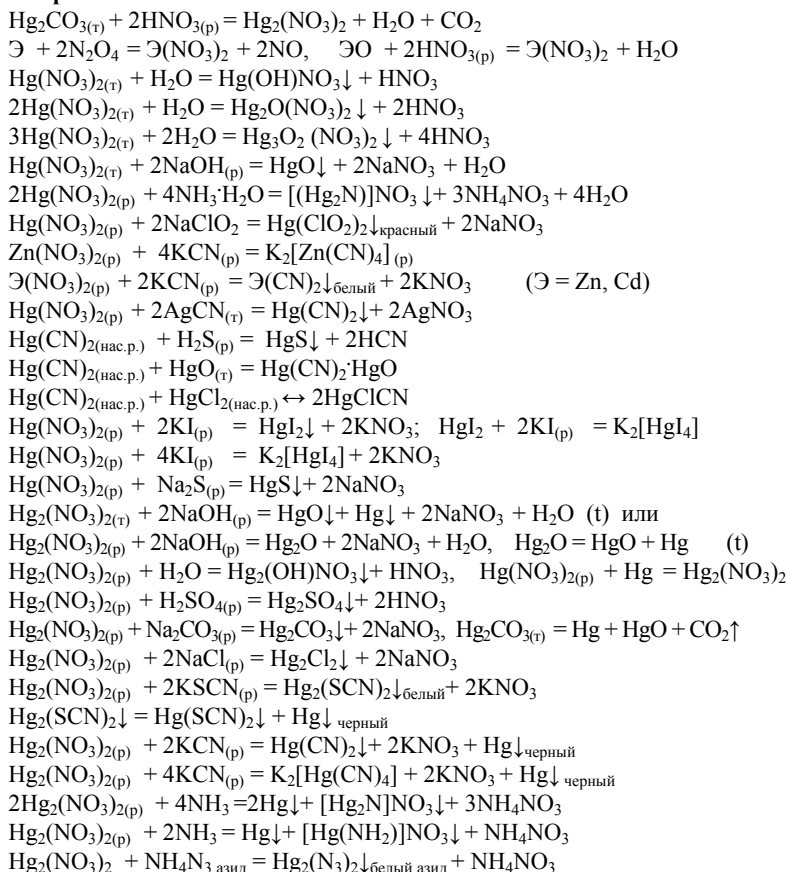
Zn(OH)_2 – амфотерный, Cd(OH)_2 – слабо амфотерный, $\text{Zn(OH)}_2 < \text{Cd(OH)}_2$ – растворимость.



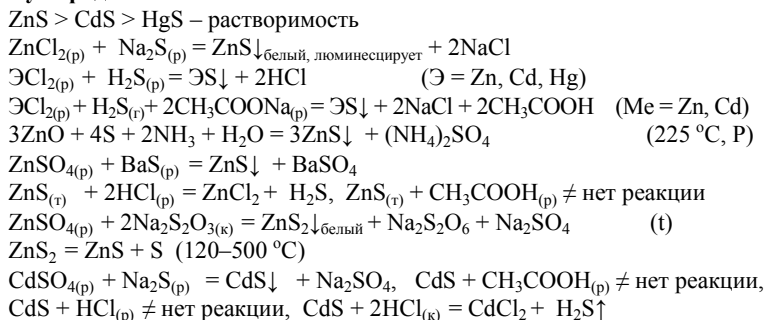
Сульфаты

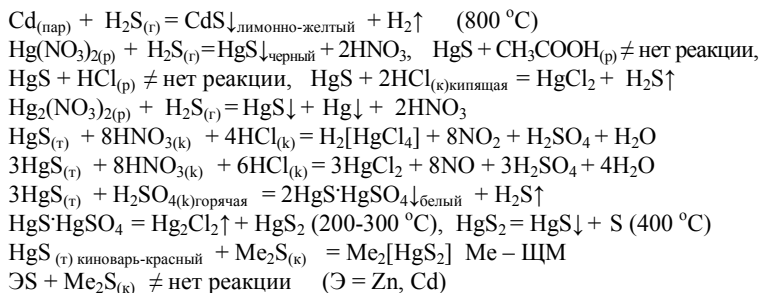


Нитраты



Сульфиды

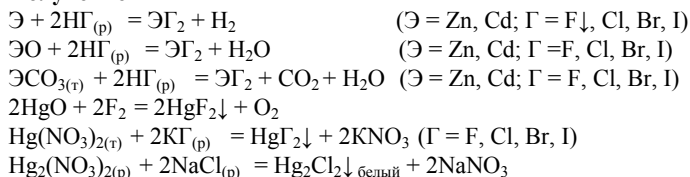




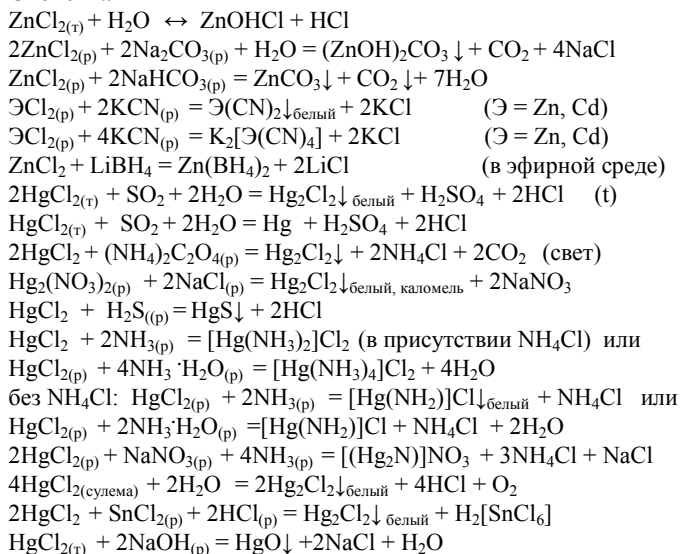
Галогениды

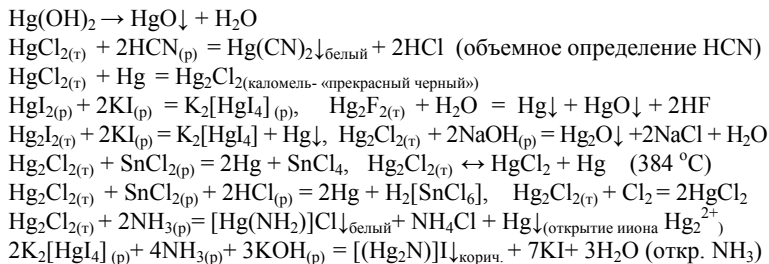
ZnCl_2 растворяет клетчатку, HgCl_2 – сулема, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 > \text{Hg}_2\text{Br}_2 > \text{Hg}_2\text{I}_2$ – растворимость и устойчивость.

Получение

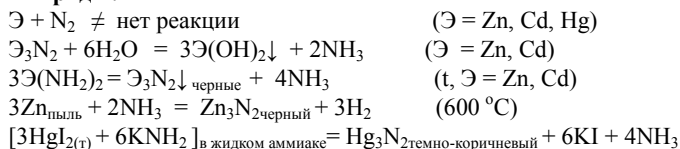


Свойства

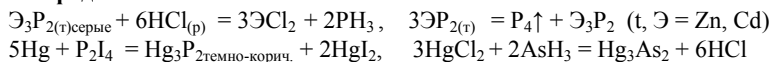




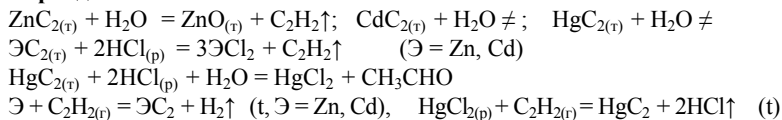
Нитриды:



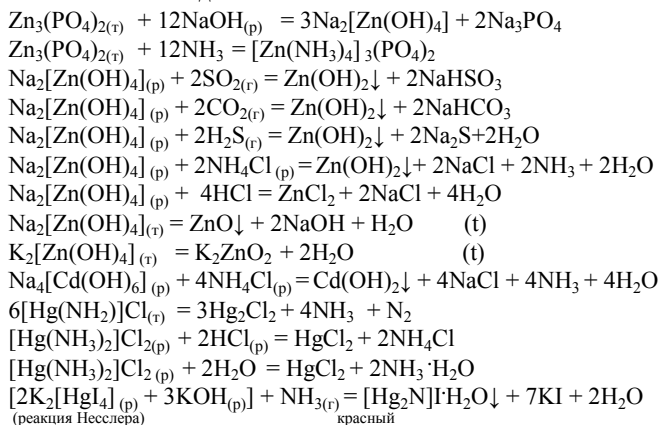
Фосфиды:

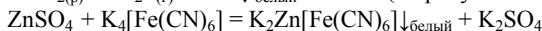
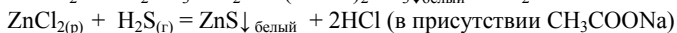
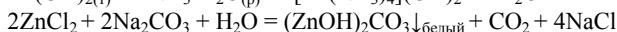
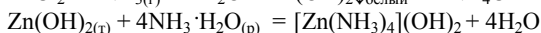
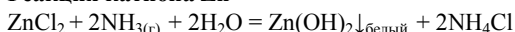
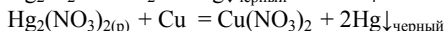
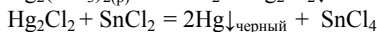
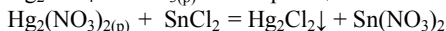
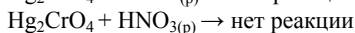
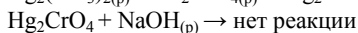
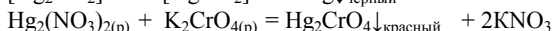
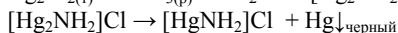
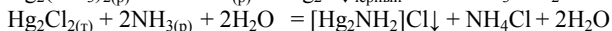
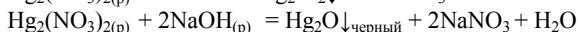
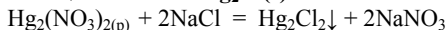
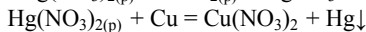
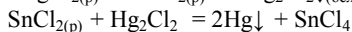
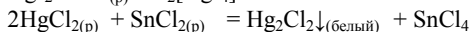
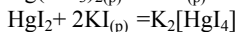
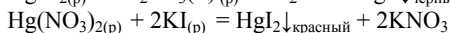
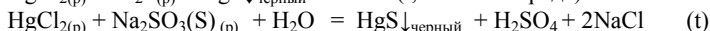
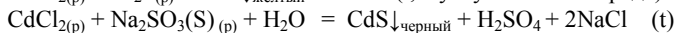
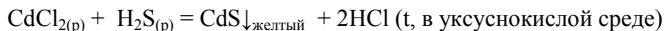
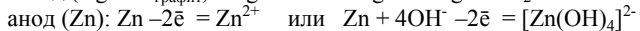
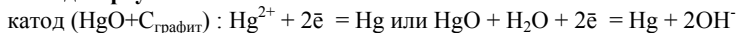
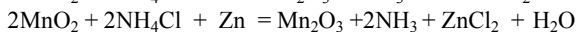
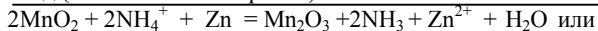
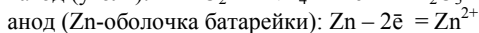
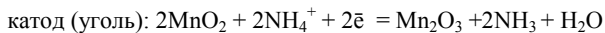


Карбиды



Комплексные соединения



Реакция катиона Zn^{2+} **Реакция катиона Hg_2^{2+} (I)****Реакция катиона Hg_2^{2+}** **Реакция катиона Cd^{2+}** **Оксидно-ртутный гальванический элемент****Сухие батарейки**

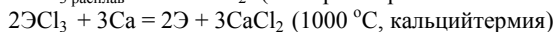
1.19. Химия элементов подгруппы скандия

Редкоземельные элементы: скандий, иттрий, лантан, актиний.

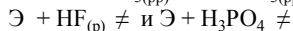
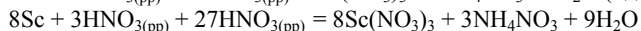
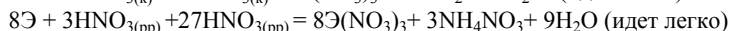
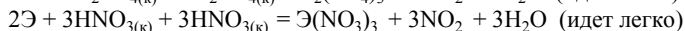
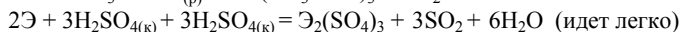
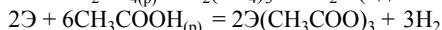
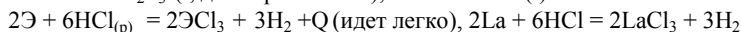
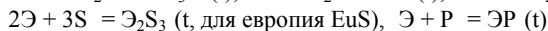
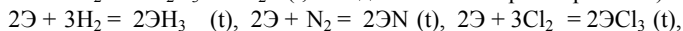
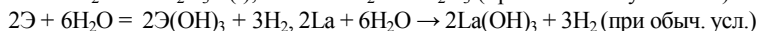
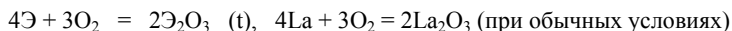
Лантаниды и актиниды

Серебристо-белые металлы, Pt и Nd – с коричневым оттенком, при хранении на воздухе рассыпаются в порошок вследствие образования гидрокарбонатов $x\text{Э}(\text{OH})_3 \cdot y\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, в основном проявляют степень окисления +3, по химической активности элементы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

Получение



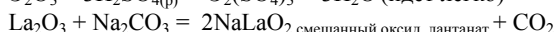
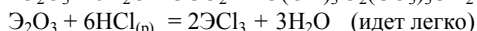
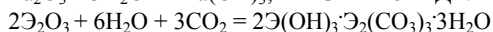
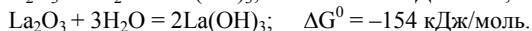
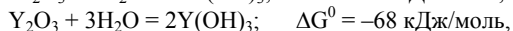
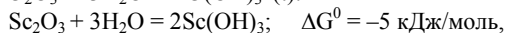
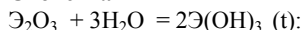
Свойства

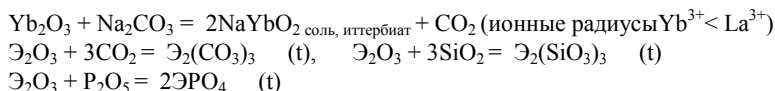


Оксиды $\text{PЗЭ } \text{Э}_2\text{O}_3$ (Э= Sc, Y, La, Ac)

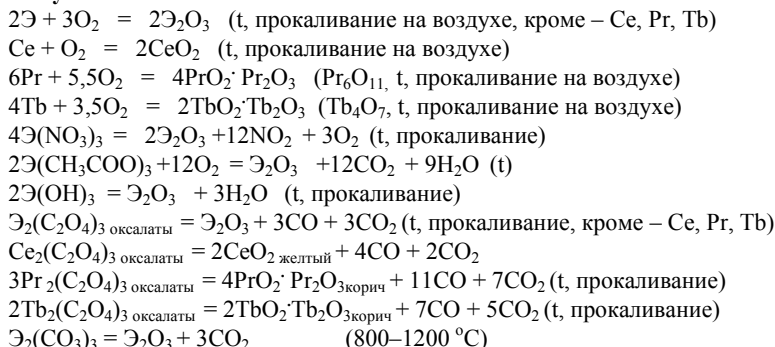
Плохо растворимые в воде, тугоплавкие и нелетучие ионные соединения, основные оксиды, активность взаимодействия оксидов с водой в ряду Sc–Y–La–Ac возрастает, по свойствам оксиды напоминают оксиды Ca, Sr, Ba.

Свойства



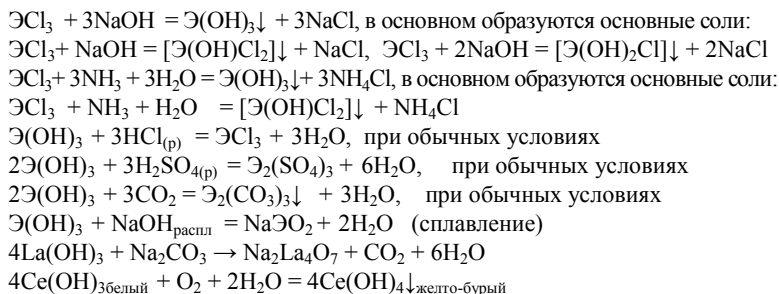


Получение



Гидроксиды РЗЭ

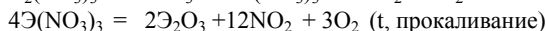
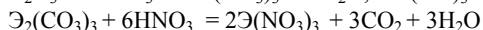
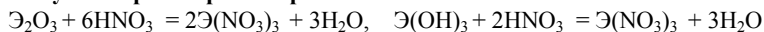
Желеобразные плохо растворимые в воде соединения, цепочное строение – «оловые» мостики, в ряду Sc–Ac возрастает растворимость и основность оксидов и гидроксидов: Sc(OH)₃ амфотерен, Ac(OH)₃ и La(OH)₃ – довольно сильные основания, выделению гидроксидов всегда препятствует образование основных солей, состав и устойчивость которых зависят от концентрации раствора, по мере разбавления раствора основные соли меняют состав и переходят в гидроксиды.



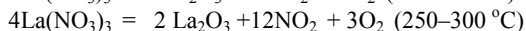
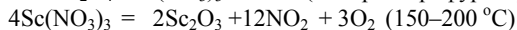
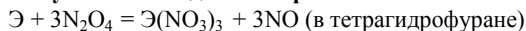
Нитраты РЗЭ

Хорошо растворимые соли, из водных растворов получить безводную соль весьма трудно из-за гидролиза, их температура разложения растёт сверху вниз, а в ряду лантанидов уменьшается.

Получение растворов нитратов РЗЭ

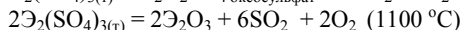
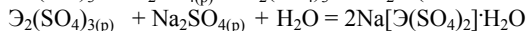
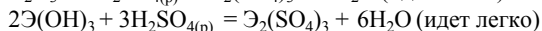


Получение безводных нитратов РЗЭ



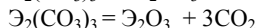
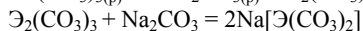
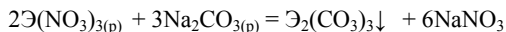
Сульфаты

Умеренно растворимы в холодной воде, по мере нагревания растворимость уменьшается.



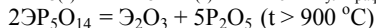
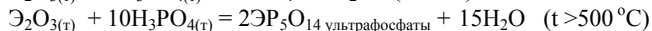
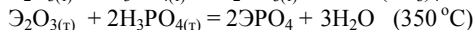
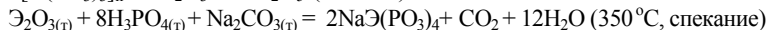
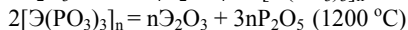
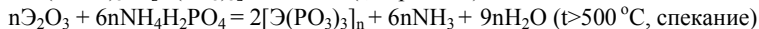
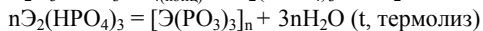
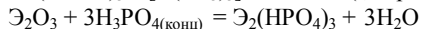
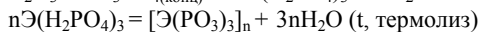
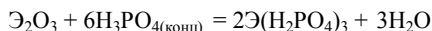
Карбонаты

Практически нерастворимы в воде.



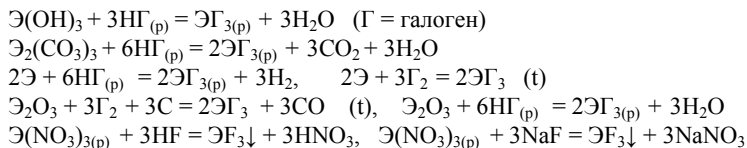
Фосфаты РЗЭ

Метафосфаты не гидролизуются и не растворяются в воде из-за полимерного строения, ортофосфаты не растворяются в воде, плавятся выше 2000 °С, ультрафосфаты не растворяются в воде.

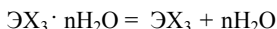


Галогениды РЗЭ

В ряду галогенидов от Sc к Y наблюдается усиление основных свойств; за исключением фторидов, хорошо растворимы в воде, фториды не растворяются в воде и минеральных кислотах даже при кипячении, но они растворяются в конц. H_2SO_4 и во фторидах щелочных металлов с образованием соединений типа Me_3LnF_6 , где Me – Na, K, NH^{4+} , ионные соединения, из растворов выделяют-ся кристаллогидраты.



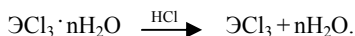
Получение безводных галогенидов РЗЭ из их кристаллогидратов при нагревании возможно только в случае фторидов:



Для получения очень чистых безводных фторидов РЗЭ их переводят во фтораммонийные комплексы с последующим их термическим разложением в инертной атмосфере при 400–450 °С:

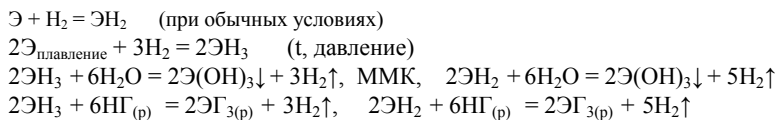


А гидратированные хлориды, бромиды и иодиды РЗЭ(III) при нагревании сильно гидролизуются. Поэтому их обезвоживание проводят в атмосфере галогеноводорода или в присутствии NH_4Cl :



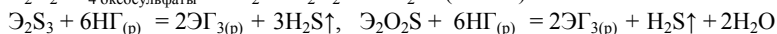
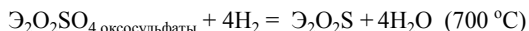
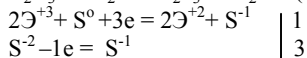
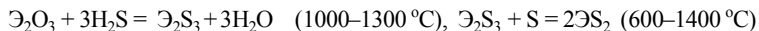
Гидриды РЗЭ

Все РЗЭ непосредственно взаимодействуют с водородом с образованием гидридов ЭH_2 и ЭH_3 , ионные солеобразные тугоплавкие соединения, кроме EuH_2 и YH_2 , все гидриды состава ЭH_2 – металлоподобные гидриды с металлическими свойствами.

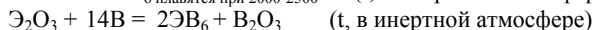
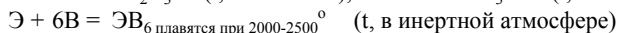
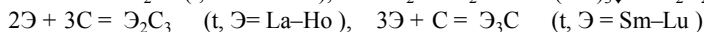
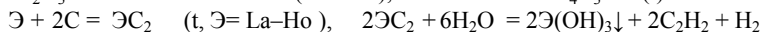
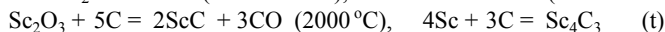
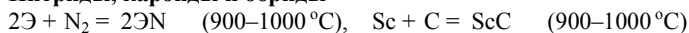


Сульфиды РЗЭ

Сульфиды и оксосульфиды – нерастворимые в воде тугоплавкие вещества (2000 °C).

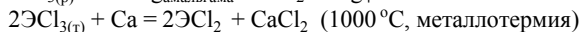
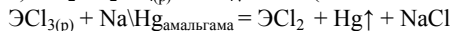
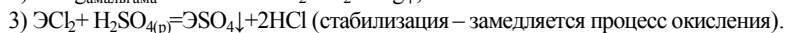
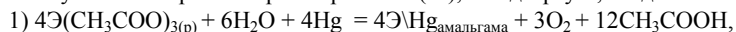


Нитриды, карбиды и бориды



Соединения РЗЭ Eu, Yb, Sm (II)

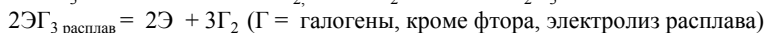
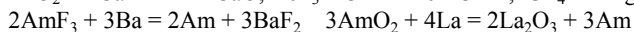
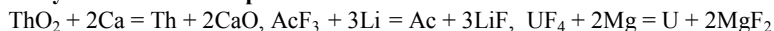
– получают электролизом раствора солей (III), катод – ртуть, анод – Pt или Ni



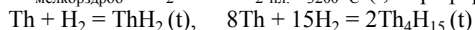
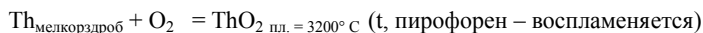
Актиниды

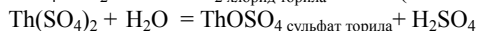
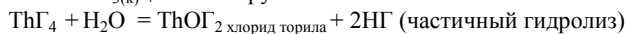
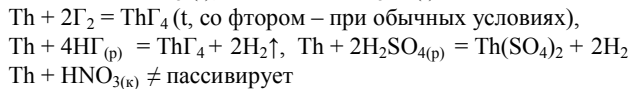
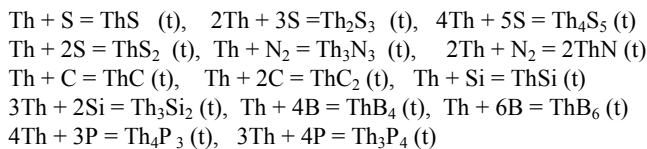
Актиниды – серебристо-белые металлы, темнеющие на воздухе вследствие окисления, уран – серовато-стальной цвет, U, Np, Pu, Am химически близки между собой и различаются главным образом относительной устойчивостью их степеней окисления, изменяющихся от +3 до +6 (и +7), только самые тяжелые актиниды сходны с лантанидами. Так, Fm и Lr подобны Lu, торий – активный металл.

Получение металлотермическим способом

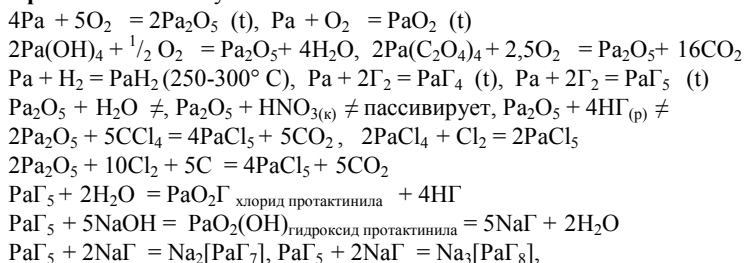


Свойства





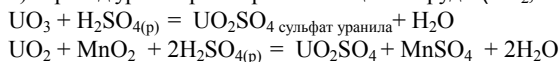
Протактиний Ра – устойчивые степени окисления +4 и +5



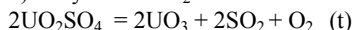
Уран – очень тяжёлый, серебристо-белый глянцеватый активный металл, проявляет от +III до +VI, наиболее устойчивые степени окисления +4 и +6, реагирует с водой, быстро – с HCl и HNO₃, медленно – с H₂SO₄, H₃PO₄ и HF.

Получение урана

1) перевод урана в раствор из обогащенной руды (UO₂, UO₃) – выщелачивание:



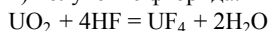
2) получение UO₂:



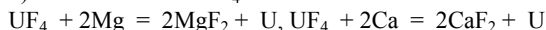
3) восстановление UO₃:



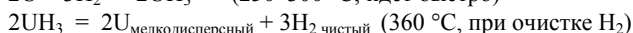
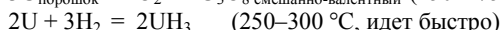
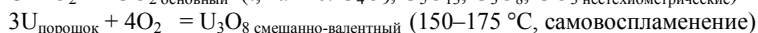
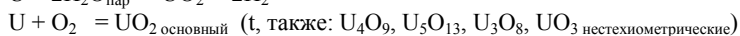
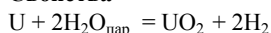
4) получение фторида:

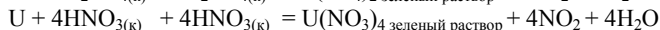
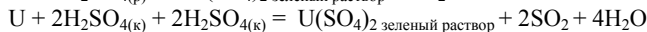
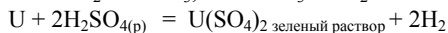
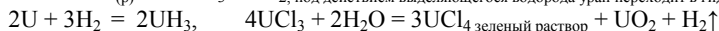
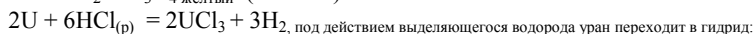
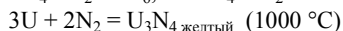
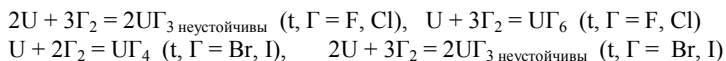


5) восстановление UF₄:



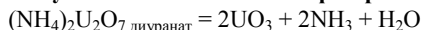
Свойства



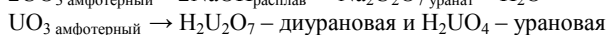
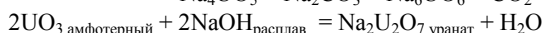
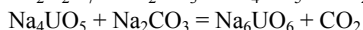
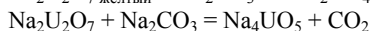
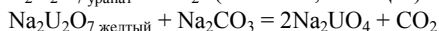
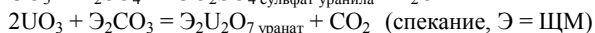
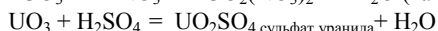
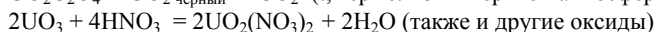
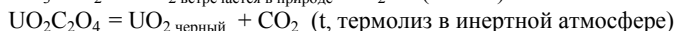
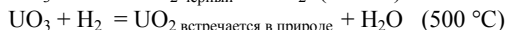
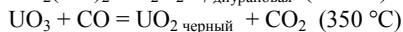
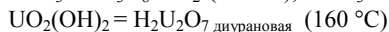
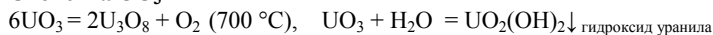


UF_3 – мало растворим в воде и довольно инертен к действию кислот, другие же тригалогениды с водой энергично взаимодействуют и являются восстановителями.

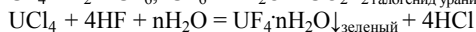
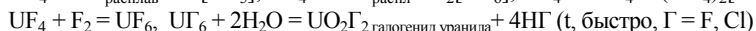
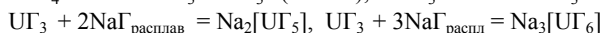
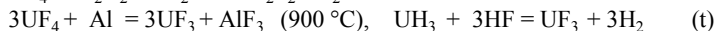
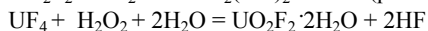
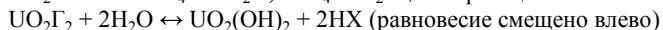
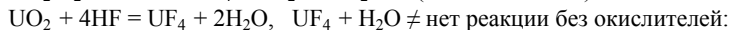
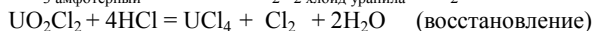
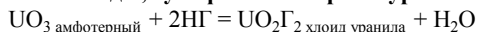
Получение желтого слабоамфотерного UO_3 и черного основного UO_2

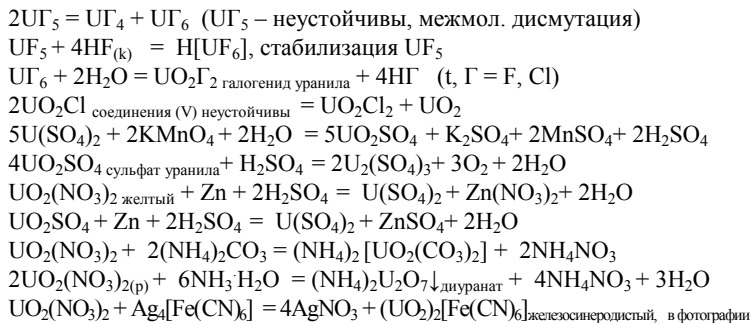


Свойства UO_3

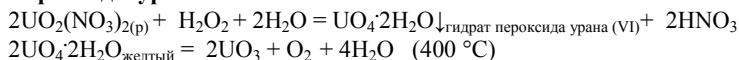


Галогениды, сульфаты и нитраты урана



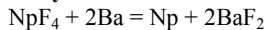


Пероксиды урана

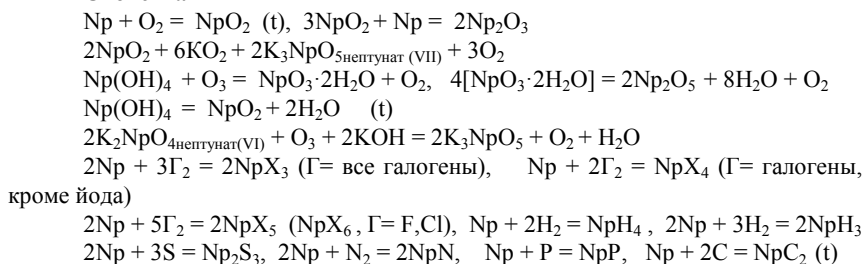


Нр – нептуний – активный металл, располагается между алюминием и магнием, наиболее характерными являются +4 и +6, в растворах – степень окисления +5, в кислом и в щелочном растворе при нормальных условиях наиболее устойчивыми формами нептуния являются Np^{3+} и $\text{Np}(\text{OH})_4$, соответственно.

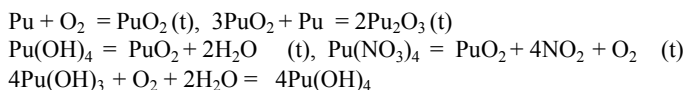
Получение



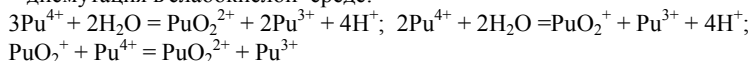
Свойства



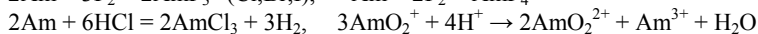
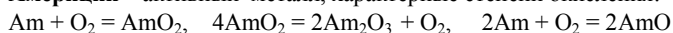
Плутоний – активный металл, в ряду стандартных потенциалов располагается между магнием и алюминием, но ближе к магнию, наиболее устойчивыми являются соединения в степенях окисления +3, +4, +6, причем переходы между этими степенями окисления происходят достаточно легко, в щелочной среде более устойчива степень окисления +4, а в кислой – +3.



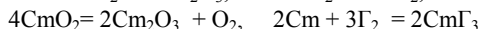
– дисмутация в слабокислой среде:



Америций – активный металл, характерные степени окисления: +2, +3, +4.



Кюрий – активный металл, наиболее устойчива степень окисления +3

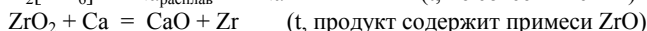
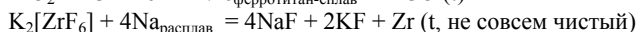
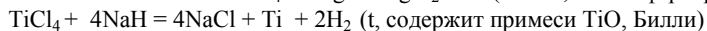
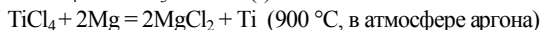
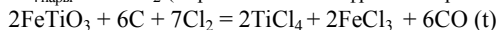
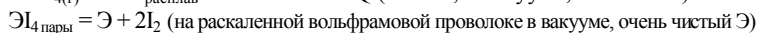
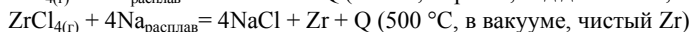
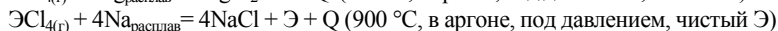
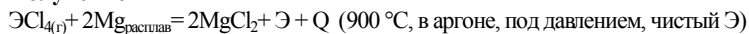


Берклий – активный металл, наиболее устойчива степень окисления +3, похож на кюри.

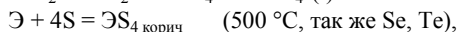
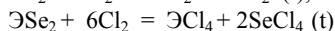
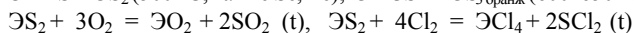
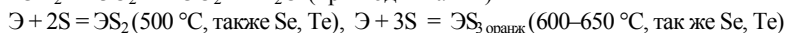
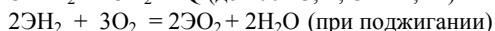
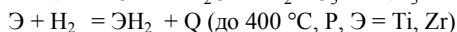
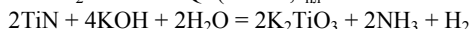
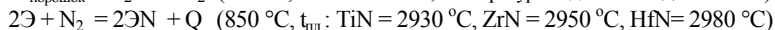
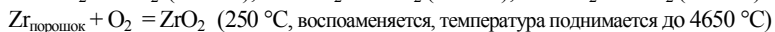
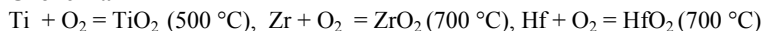
1.20. Химия элементов подгруппы титана

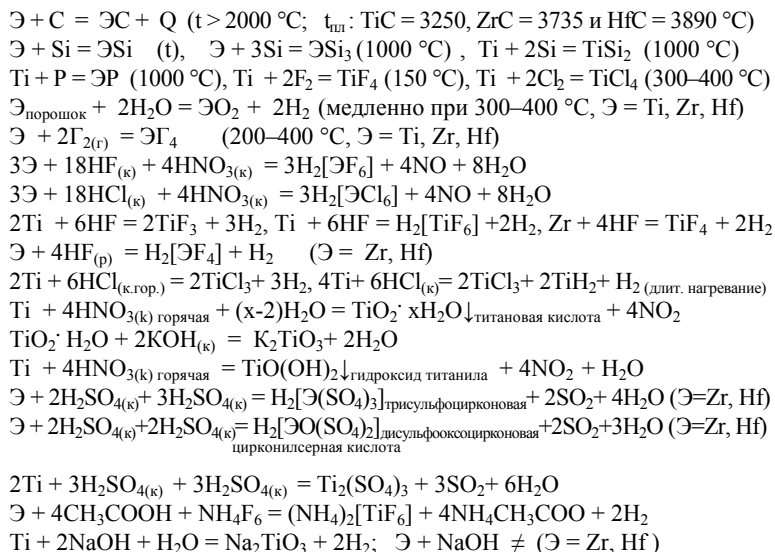
Не токсичны, серебристо-белые металлы, плотная оксидная пленка, характерная степень окисления +4, хотя титан может проявлять +2 и +3; в металлическом виде пассивируются в воде, разбавленных растворах HF , H_2SO_4 , HNO_3 , щелочей и аммиака; ильменит (FeTiO_3), рутил (TiO_2), цирконил (ZrSiO_4) и бадделейт (ZrO_2).

Получение



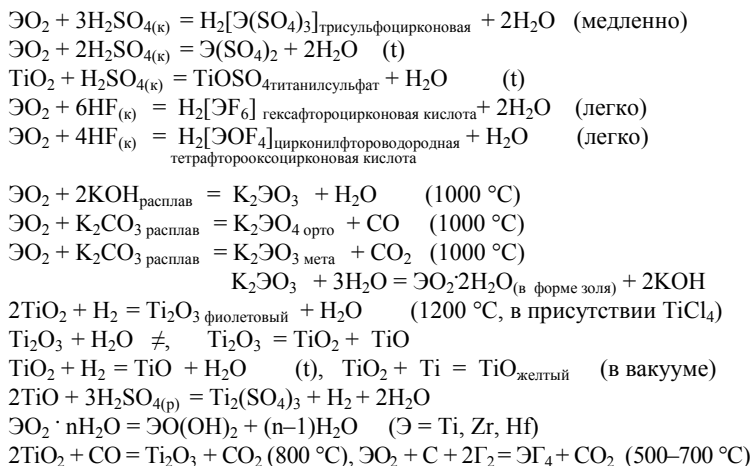
Свойства





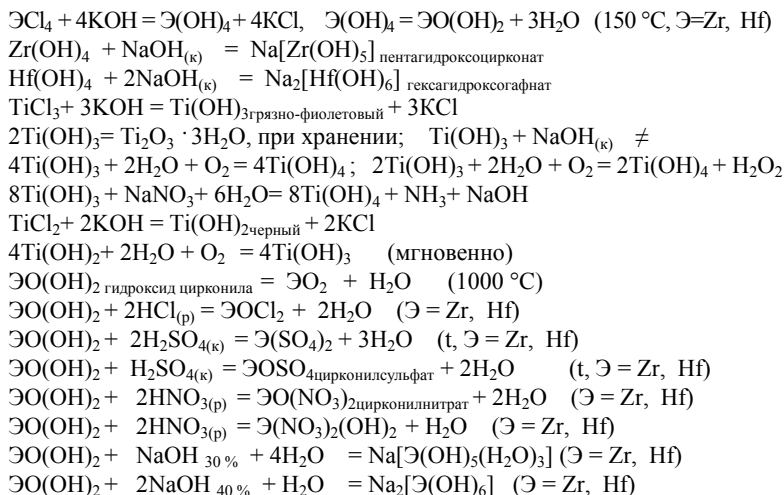
Оксиды ЭО₂

Бесцветные кристаллические вещества нестехиометрического состава, при нагревании в атмосфере кислорода они сгорают с образованием ЭО₂, очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей.

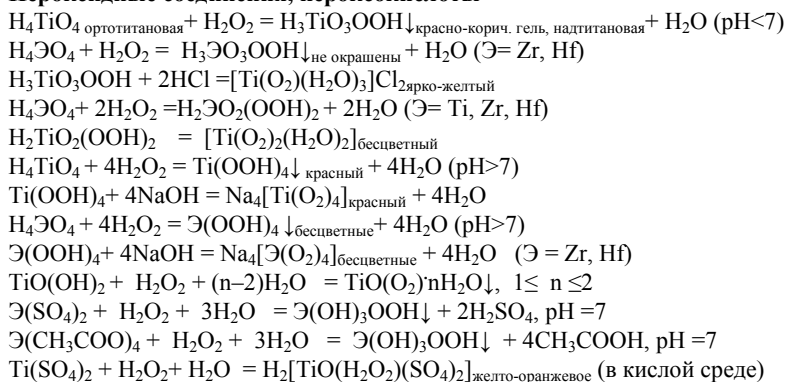


Гидроксиды Э(ОН)₄

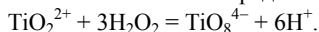
Студенистые осадки, почти нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы), гидрат диоксида титана имеет амфотерный характер, причём и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо, при переходе к Zr и Hf кислотные свойства ещё более ослабевают, а основные усиливаются, у гидроксидов Э(ОН)₄ преобладают основные свойства, поэтому они растворяются в сильных кислотах, тогда как разбавленные щёлочи почти не действуют даже на Ti(ОН)₄.



Пероксидные соединения, пероксокислоты

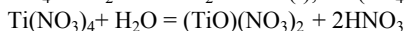
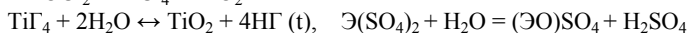
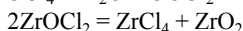
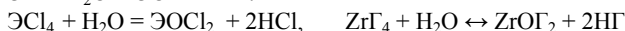
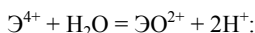


Связь между устойчивым в кислой среде пероксокатионом и устойчивым в щелочной среде пероксоанионом может быть представлена уравнением:

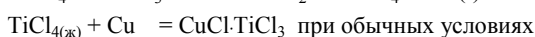
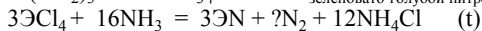
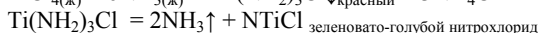
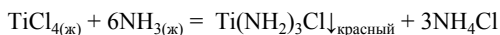
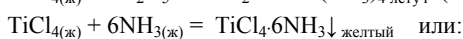
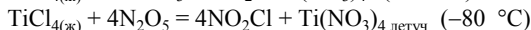
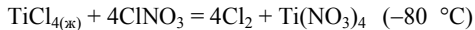
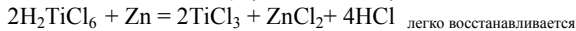
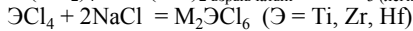
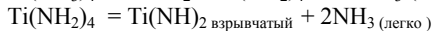
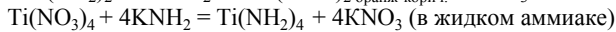
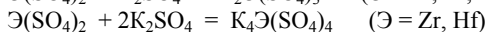
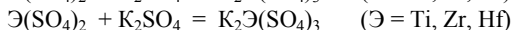
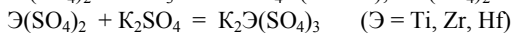
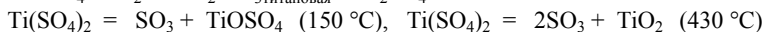
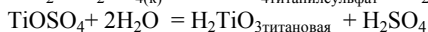
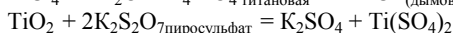
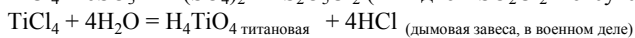
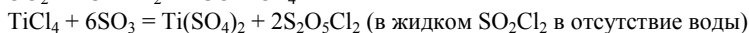
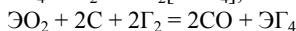
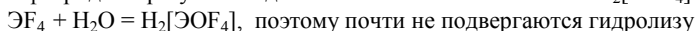


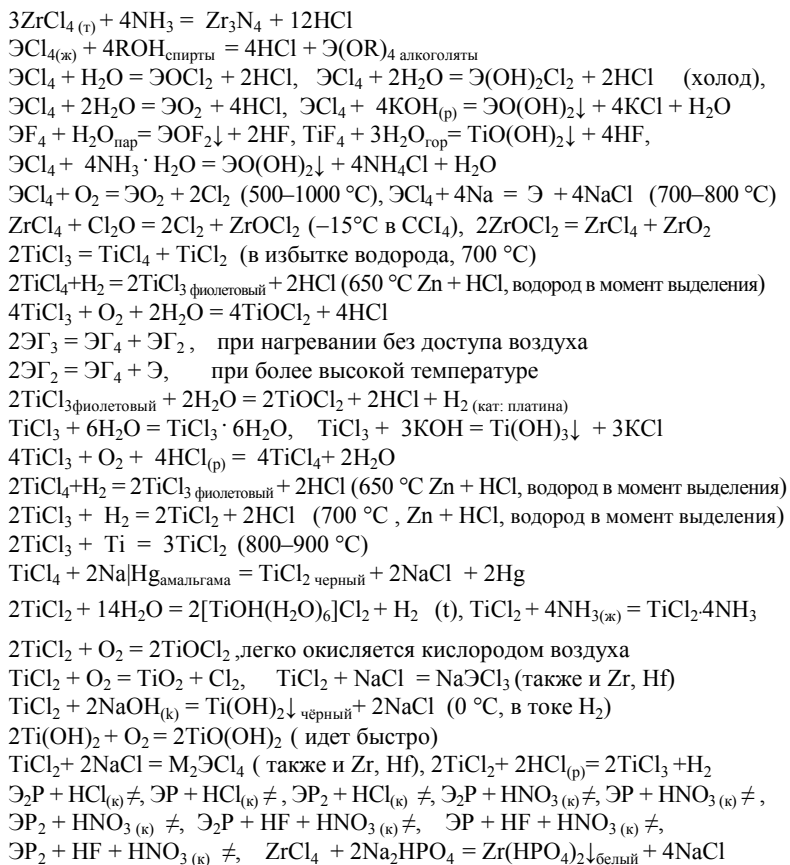
Сульфаты, нитраты и галогениды

В водной среде могут быть получены только титанилы, цирконилы и гафнилы, так как гидролиз этих солей очень значителен и даже в концентрированных растворах ведёт к образованию двухвалентных катионов титанила (TiO^{2+}), цирконила (ZrO^{2+}) и гафнила (HfO^{2+}) по схеме:



– фториды образуют с водой комплексные кислоты типа $\text{H}_2[\text{ЭOF}_4]$:





Получение

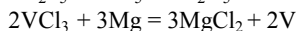
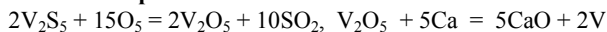


1.21. Химия элементов подгруппы ванадия

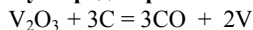
Известны четыре состояния ванадия: +2, +3, +4 и +5, самым устойчивым состоянием будет +4; ванадий обладает способностью растворять водород и при этом образовывать с ним гидрид, в природе – сульфид ванадия V_2S_5 , при температуре, близкой к абсолютному нулю (4,3 К), обладает сверхпроводимостью, устойчив он к воде, к растворам минеральных солей и щелочей, не ржавеет ни в пресной, ни в морской воде, ни в растворах щелочей, колумбит-танталит (Fe, Mn) $(\text{Ta}, \text{Mn})_2\text{O}_6$, лопарит (Na, Ce, Ca, Sr) $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$; $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$; пироклор (Na, Ca) $_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$.

Получение

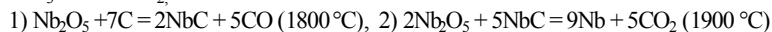
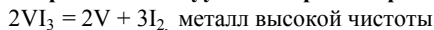
– металлотермия:



– углеродотермия в вакууме:

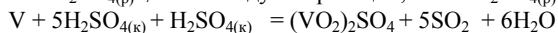


– термолит в вакууме на горячей проволоке:

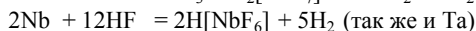
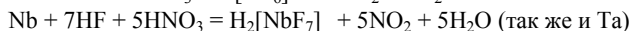
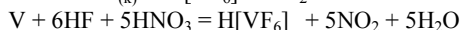
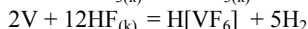
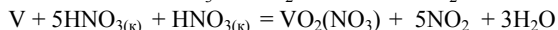
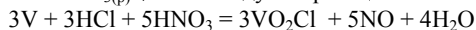


Свойства

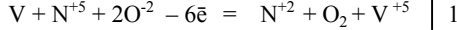
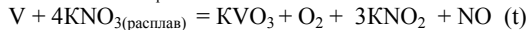
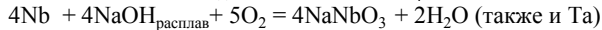
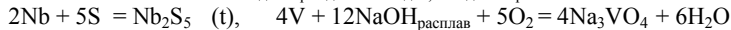
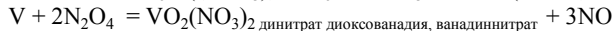
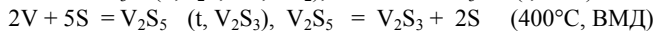
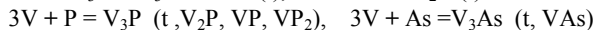
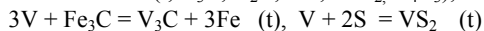
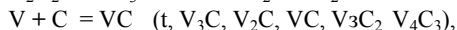
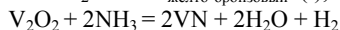
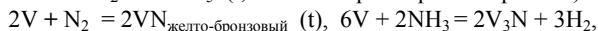
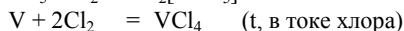
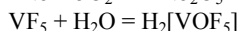
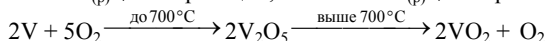
$V + H_2SO_{4(p)} \neq$ на холоду нет реакции, $Nb + H_2SO_{4(p)} \neq$ пассивирует



$V + HNO_{3(p)} \neq$ на холоду нет реакции



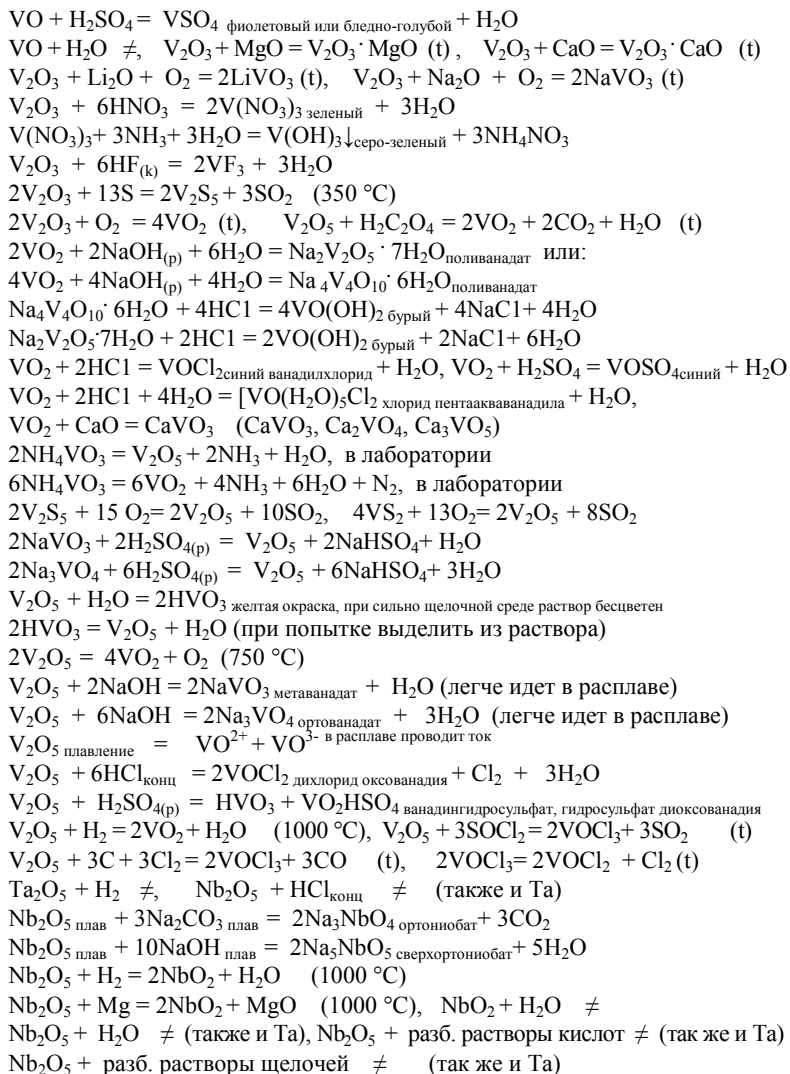
$V + HCl_{(p)} \neq$ нет реакции, $V + HBr_{(p)} \neq$ нет реакции

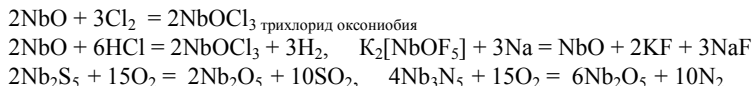


Оксиды

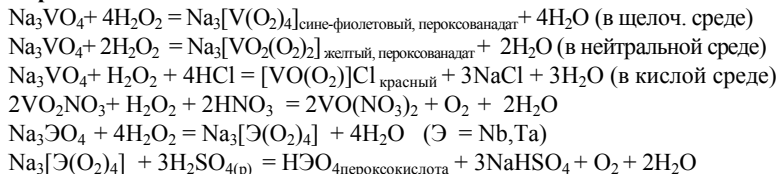
Черный основной оксид VO устойчив лишь при высокой температуре, V_2O_3 – блестящие черные кристаллы, в воде, растворах щелочей и кислотах не

растворяются, кроме плавиковой и азотной, амфотерный с преобладанием основных свойств, VO_2 – сине-голубые кристаллы наиболее устойчивый амфотерный оксид, V_2O_5 – красные или красно-желтые кристаллы, ярко выраженный кислотный характер, растворяется в воде, Nb_2O_5 – амфотерен со значительным преобладанием кислотных свойств, NbO_2 – кислотный.



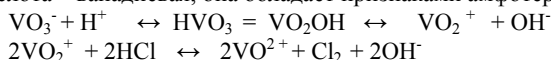


Пероксиды

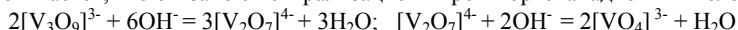


Кислоты, основания и соли

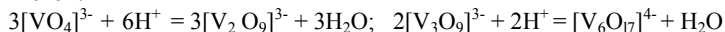
Ванадиевая кислота имеет три формы: HVO_3 (*мета-*), H_3VO_4 (*орто-*), $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (*пиро-*), сами кислоты в твердом виде не выделены, но соли их можно осадить из раствора, наиболее устойчивой в водных растворах является метаванадиевая кислота – ванадиевая, она обладает признаками амфотерности:



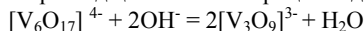
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HVO}_3$, желтая окраска раствора в сильно щелочной среде обесцвечивается, что связано с нейтрализацией пиро- и ортованадиевых кислот:



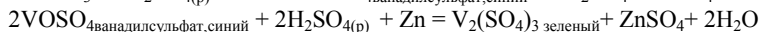
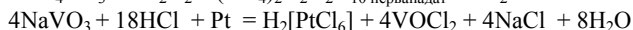
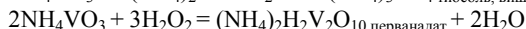
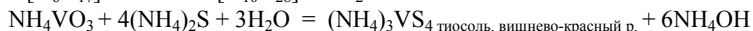
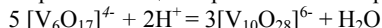
– по мере уменьшения щелочности окраска опять становится желтой и даже оранжевой:



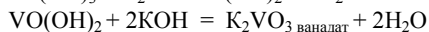
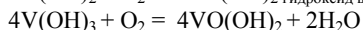
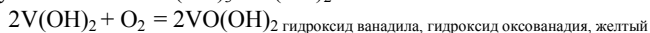
– при подщелачивании процесс идет в обратную сторону:

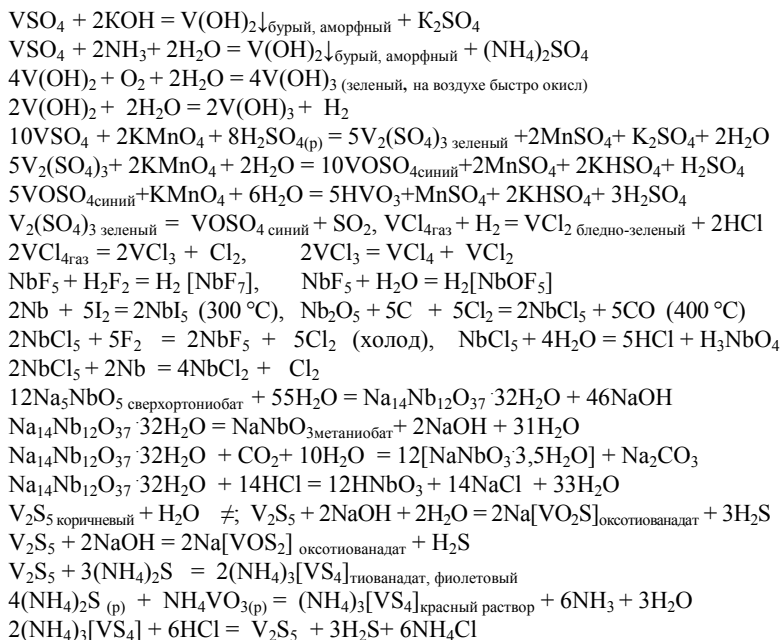


– оранжевый цвет приписывается присутствию иона декаванадата:



Четырехвалентному ванадию соответствуют предполагаемые кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$, H_2VO_3 , H_4VO_4 и H_6VO_5 . Ванадию со степенями окисления +3, +2 соответствуют основания $\text{V}(\text{OH})_3$ и $\text{V}(\text{OH})_2$.

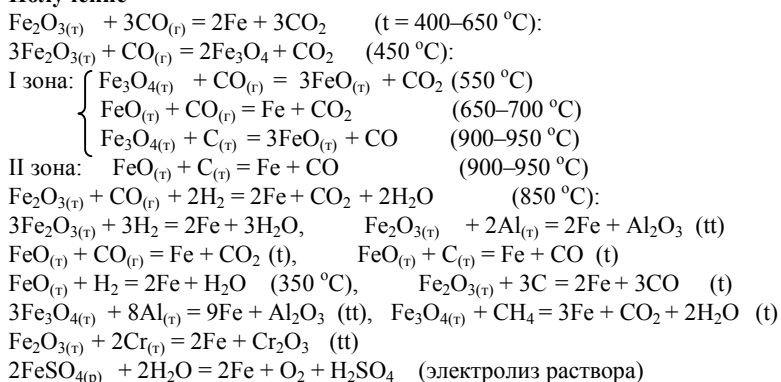


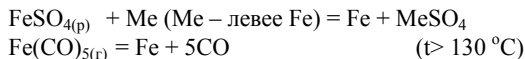


I.22. Химия железа

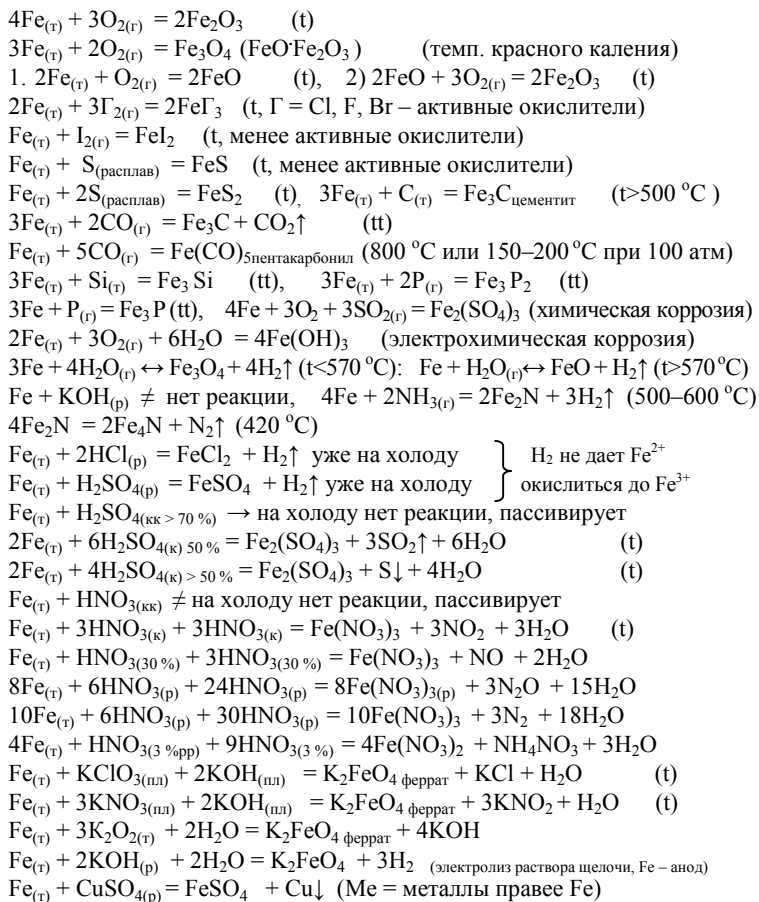
Серебристый пластичный металл, плавится при 1539°C , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – бурый железняк, Fe_2O_3 – красный железняк, Fe_3O_4 – магнитный железняк, железная окалина, FeS_2 – железный колчедан (пирит).

Получение





Химические свойства

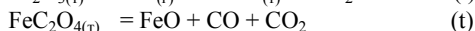
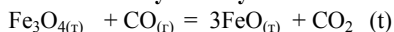


Химические свойства соединений Fe (II)

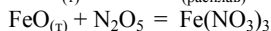
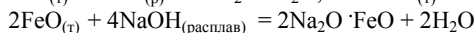
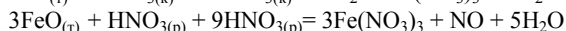
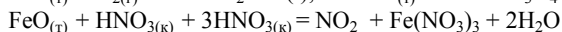
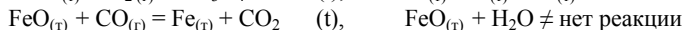
Оксид железа (II)

Основный, нестехиометрическое соединение черного цвета, пл. при 1369° , легко окисляющийся порошок.

Возможные пути получения



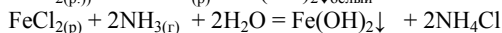
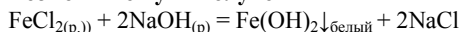
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства



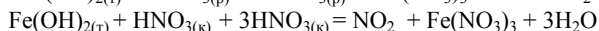
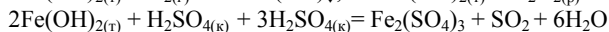
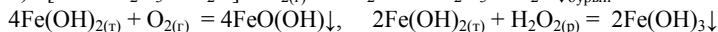
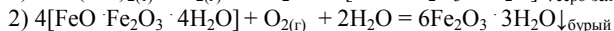
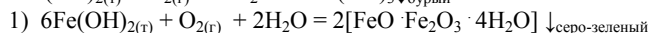
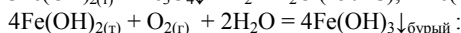
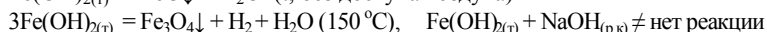
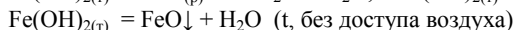
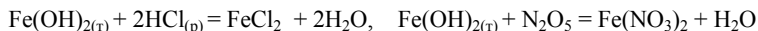
Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Основание средней силы, свежесажженный – белый, переходящий в зеленоватый, что связано с частичным окислением с образованием гидрата смешанно-валентного оксида $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а затем – в бурый вследствие дальнейшего окисления с образованием $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Возможные пути получения

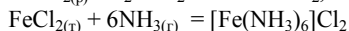
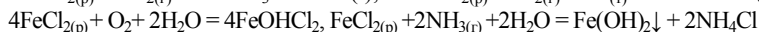
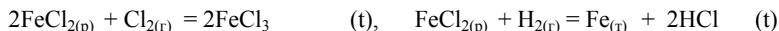


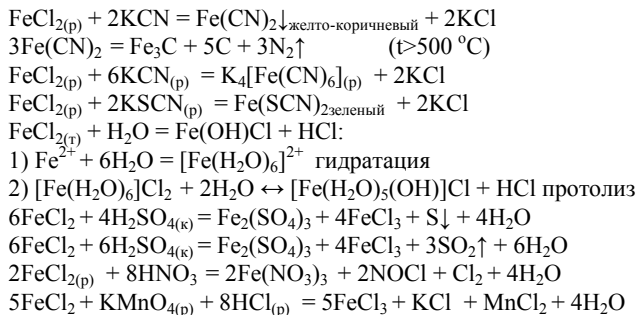
Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства



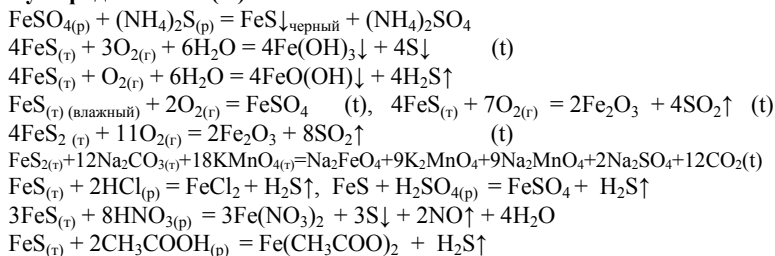
Галогениды железа (II)

Легко окисляются в соли железа (III), восстановители.



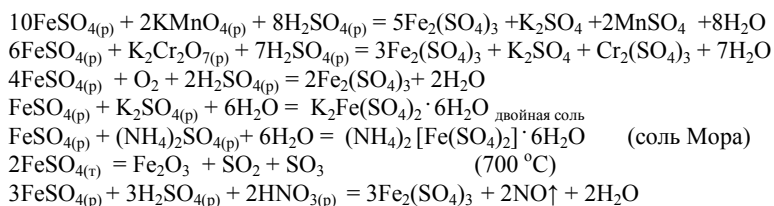


Сульфиды железа (II)

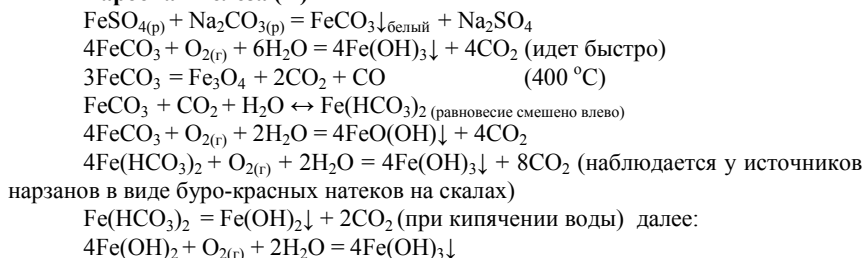


Сульфат железа (II)

Бесцветные кристаллы, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – голубовато-зеленые кристаллы, железный купорос.

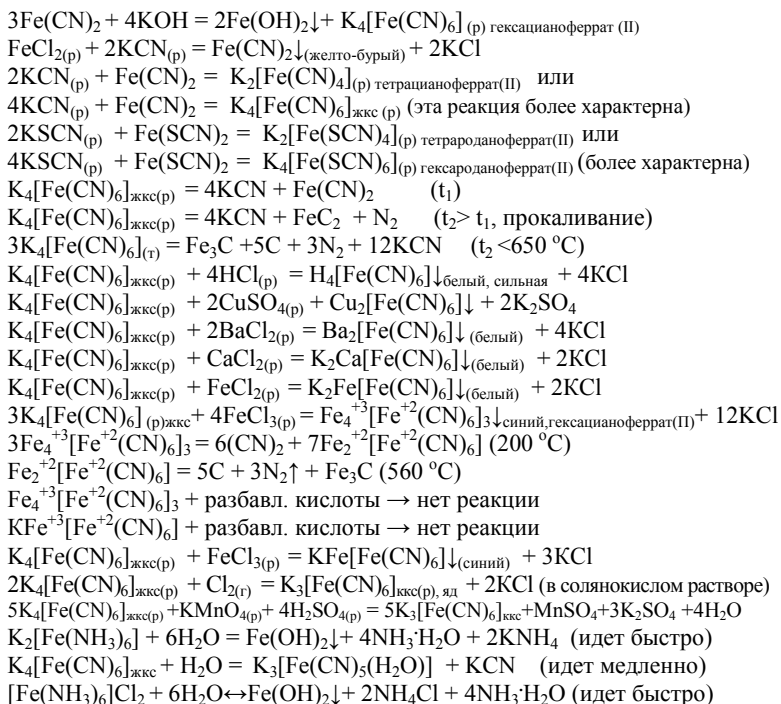


Карбонат железа (II)

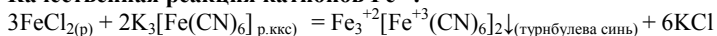


Комплексные соединения железа (II)

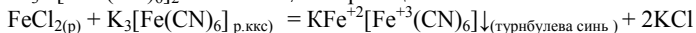
Недавно было установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь – это одно и то же вещество, т.к. комплексы, образующиеся в реакциях находятся между собой в равновесии: $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \leftrightarrow KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]/$



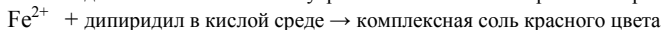
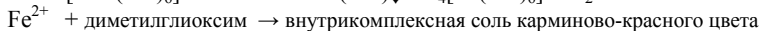
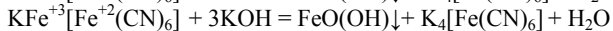
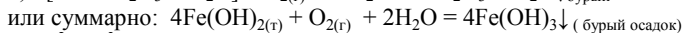
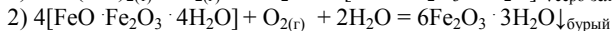
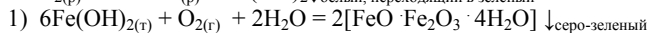
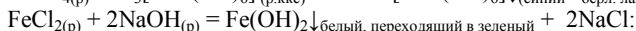
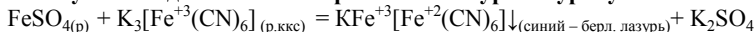
Качественная реакция катионов Fe^{2+} :



$Fe_3^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6]_2$ + кислота \neq нет реакции



или с учетом идентичности берлинской лазури и турнбулевой сини:



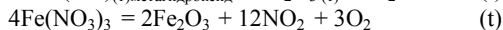
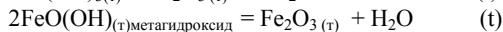
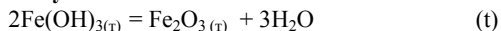
Химические свойства соединений Fe (III)

Растворы солей железа (III) имеют желто-бурый цвет, что объясняется частичным гидролизом с образованием в коллоидном состоянии катионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ (основные соли) или гидроксида железа (III), а сами катионы железа Fe^{3+} и гидратированные ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – бесцветны.

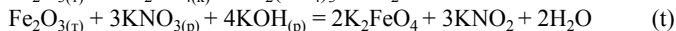
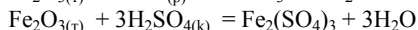
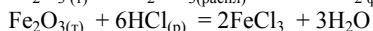
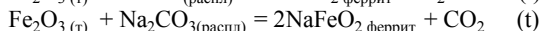
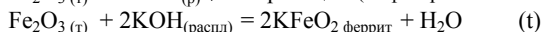
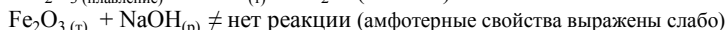
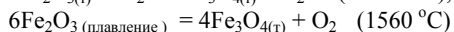
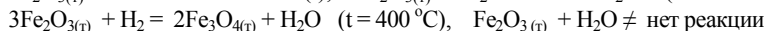
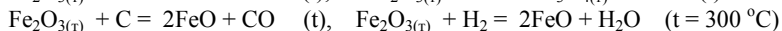
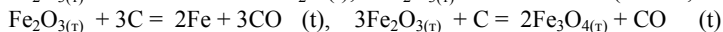
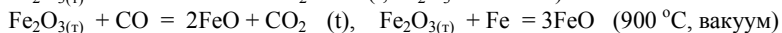
Оксид железа (III) или триоксид дижелеза

Гематит, слабая амфотерность, красно-коричневый, красный железняк.

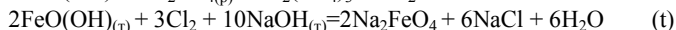
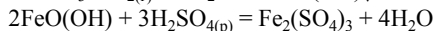
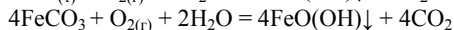
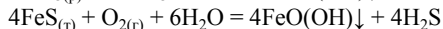
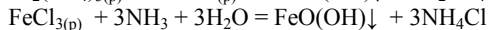
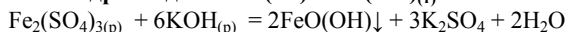
Получение



Свойства



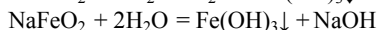
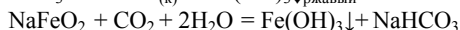
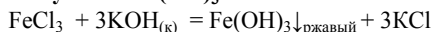
Метагидроксид железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})_{(\text{т})}$



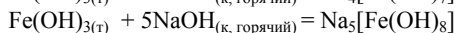
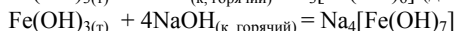
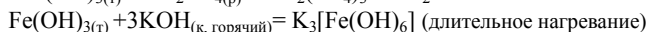
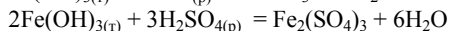
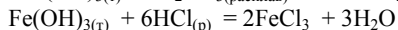
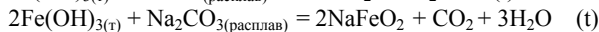
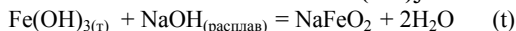
Гидроксид железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Красно-бурое вещество, амфотерный, основные свойства выражены сильнее, чем кислотные, слабое основание, при обычных условиях в избытке щелочи нерастворим, более слабое основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Получение Fe(OH)₃



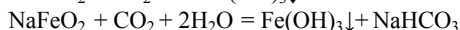
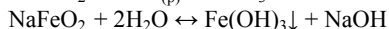
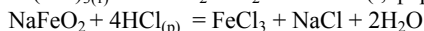
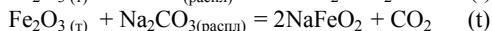
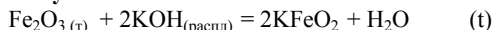
Кисотно-основные свойства Fe(OH)₃



Ферриты (MeFeO₂) или ферраты (III)

Соли несуществующей железистой кислоты HFeO₂.

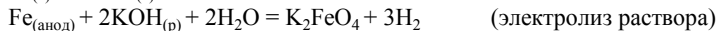
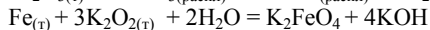
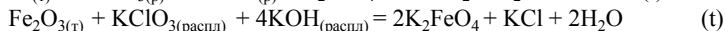
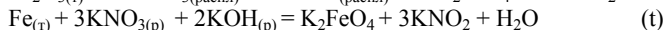
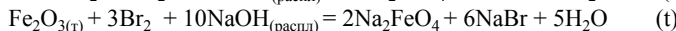
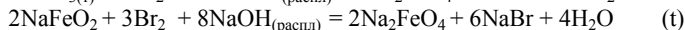
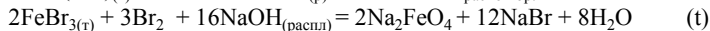
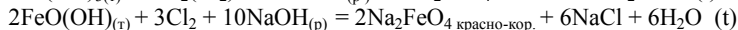
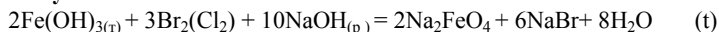
Получение и свойства



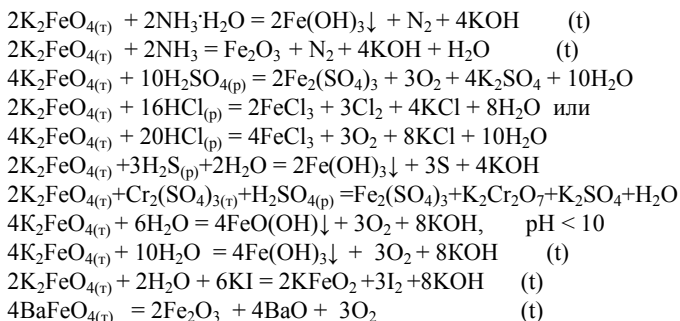
Ферраты – Me₂FeO₄

Соли несуществующей железной кислоты H₂FeO₄, более сильные окислители, чем KMnO₄, K₂Cr₂O₇.

Получение



Свойства

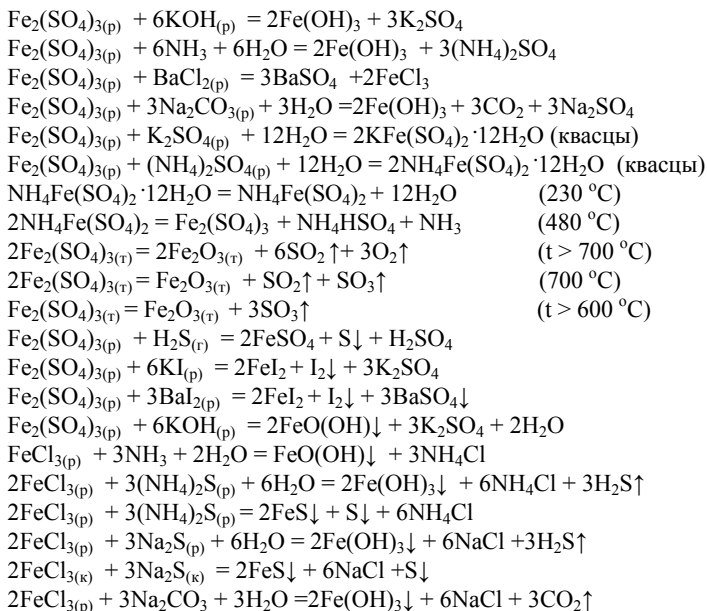


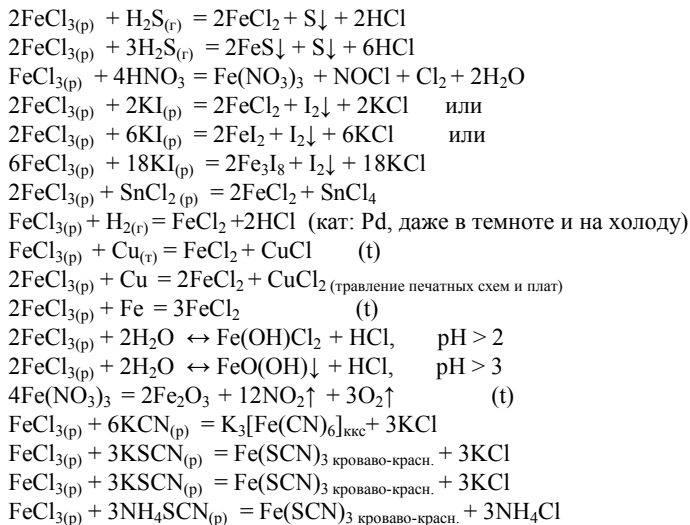
Соли кислородсодержащих и бескислородных кислот

Соли железа(III) и их кристаллогидраты, также свежеприготовленные растворы солей – бесцветны, так как катион Fe^{3+} и гидратированный ион Fe^{3+} (аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) – бесцветны. Темно-коричневый цвет растворов обусловлен внедрением в аквакомплекс гидроксид-ионов:

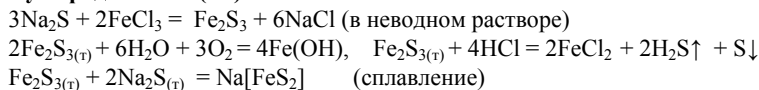
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, гигроскопичны, сильно гидролизуются, FeI_3 – из водных растворов не получается, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ – не получен.

Свойства



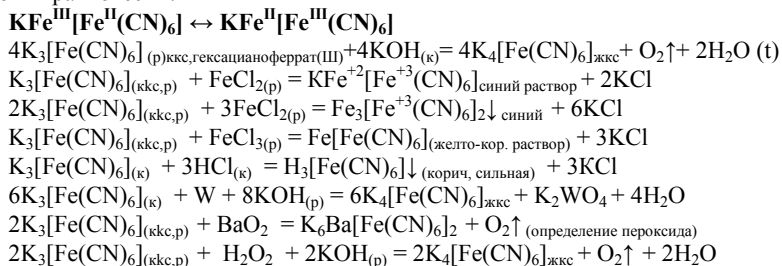


Сульфид железа (III)



Комплексные соединения

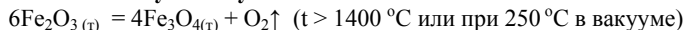
Недавно было установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь – это одно и то же вещество, т.к. комплексы, образующиеся в реакциях находятся между собой в равновесии:

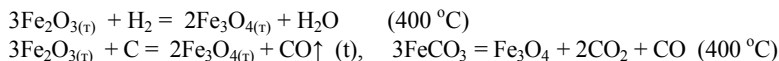


Получение и химические свойства оксида Fe_3O_4

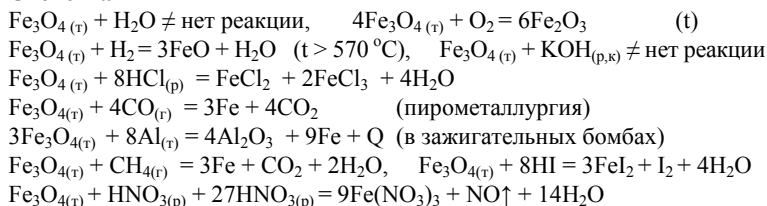
(FeOFe_2O_3 – смешанно-валентный оксид, магнетит, черный).

Возможные пути получения



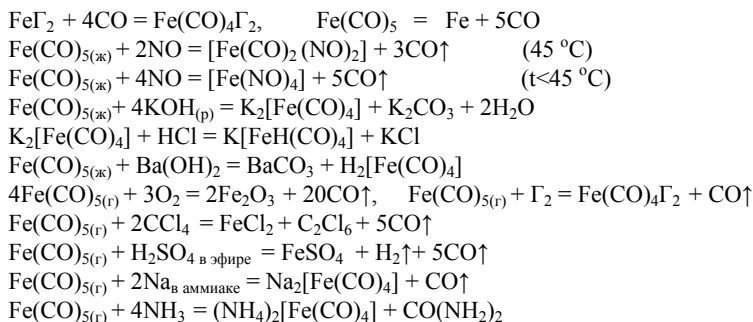


Свойства

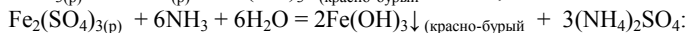
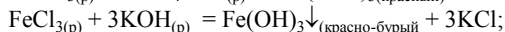
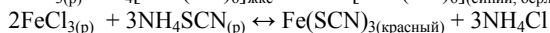
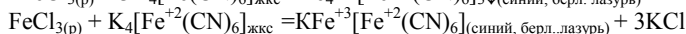
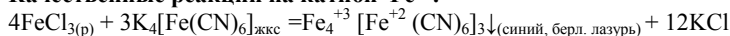


Карбонилы железа

Летучие ядовитые жидкости, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – бледно-желтая жидкость, нерастворимая в воде.

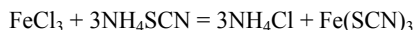


Качественные реакции на катион Fe^{3+} :



– осадок растворим в кислотах и нерастворимый в избытке щелочей в обычных условиях (отличие от гидроксидов алюминия и хрома)

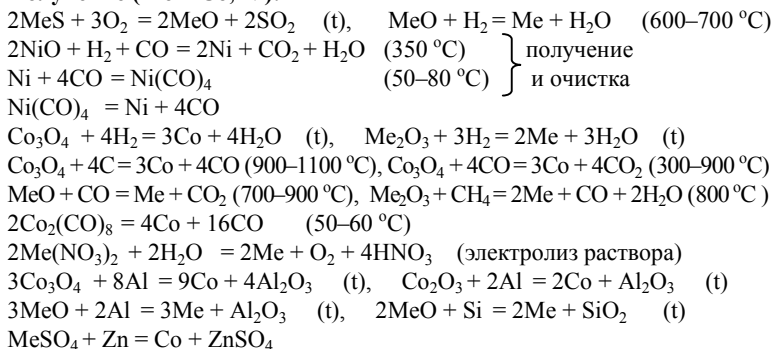
Роданид калия или аммония вызывает кроваво-красное окрашивание раствора



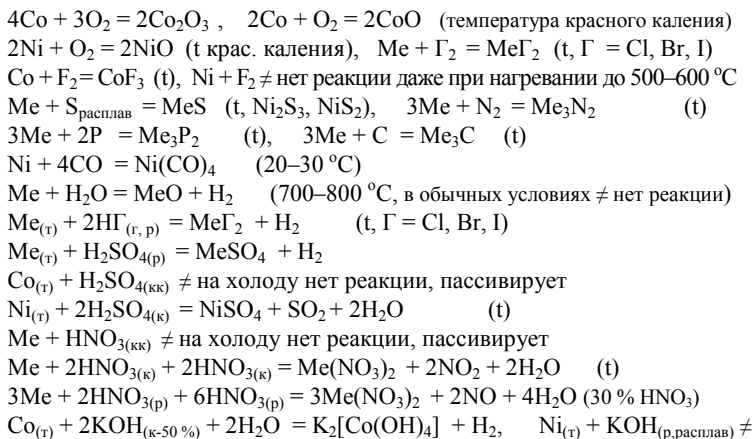
1.23. Химия кобальта и никеля

Блестящие белые металлы: Co – с розовато-синеватым оттенком, твердый тягучий металл с магнитными свойствами, Ni – с желтоватым оттенком и магнитными свойствами, очень твердый металл.

Получение (Me = Co, Ni):



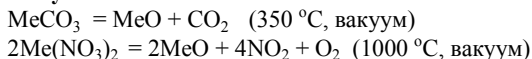
Свойства



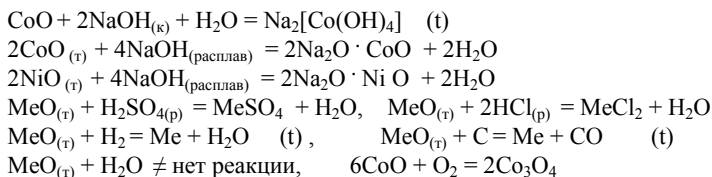
Оксиды

CoO и Co(OH)₂ – слабоамфотерные соединения с преобладанием основных свойств, CoO, NiO – серо-зеленые вещества, Co(OH)₂ – розовый гидроксид – кислородом окисляется, Ni(OH)₂ – светло-зеленый гидроксид – кислородом не окисляется.

Получение

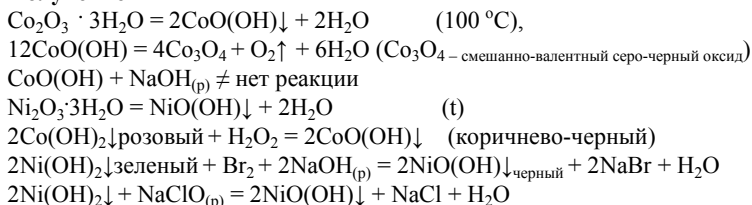


Свойства

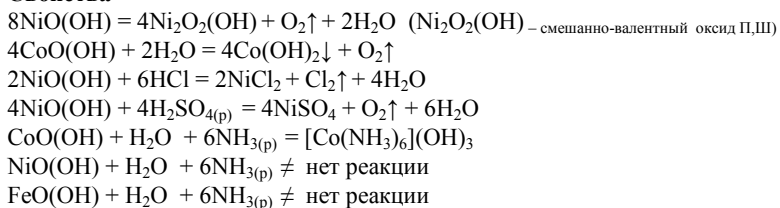


Метагидроксиды

Получение



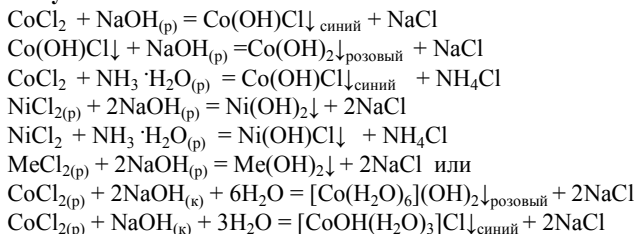
Свойства



Гидроксиды никеля (II) и кобальта (II)

$\text{Co}(\text{OH})_2$ – розовый, амфотерный с преобладанием основных свойств, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зеленый, основной, $\text{Fe}(\text{OH})_2 > \text{Co}(\text{OH})_2 > \text{Ni}(\text{OH})_2$ – константа диссоциации, произведение растворимости и восстановительные свойства.

Получение



Свойства

$2\text{Co}(\text{OH})_2$ розовый + $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow$ коричнево-черный (легко)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленый + $\text{H}_2\text{O}_2 \neq$ нет реакции

$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (в присутствии $\text{Ni}(\text{OH})_2$)

$4\text{Co}(\text{OH})_2$ розовый + $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow$ коричнево-черный (идет медленно)

$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции, $\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ (230 °C)

$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (200 °C), $\text{Co}(\text{OH})_2 = \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$ (168 °C, вакуум)

$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{к})} = \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (т, синий раствор)

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4] = \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaOH}$ (при разбавлении)

$\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NaOH}_{(\text{к})} \neq$ нет реакции

$\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{т})}\downarrow + 6\text{NH}_3_{(\text{р})} = [\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_{2(\text{р})}$ или

$\text{Me}(\text{OH})_{2(\text{т})}\downarrow + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} = [\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_{2(\text{р})} + 6\text{H}_2\text{O}$

$4[\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_{2(\text{р})} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Me}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_{3(\text{р})}$ (идет быстро)

$2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{р})} = 2\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{NaBr}$ (в сильн. окислителях)

$6\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaBrO}_{3(\text{р})} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaBr}$ (в сильн. окислит, pH>7)

$2\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NaClO}_{(\text{р})} = 2\text{NiO}(\text{OH})\downarrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + \text{NaClO}_{(\text{р})} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaCl}$ (в щелоч. среде)

$\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow = \text{NiO}(\text{OH})\downarrow_{\text{оксид-гидроксид}} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Me}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HNO}_{3(\text{р})} = \text{Me}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Me}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Соли никеля и кобальта (II)

Безводные соли кобальта (II) – синего цвета, а растворы солей и кристаллогидраты – розового или красного цвета, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – карминово-красный, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розовые кристаллы, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – красные кристаллы, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розово-малиновые кр., $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – розовые кр., $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сине-фиолетовые кр., $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – голубые кр., CoCl_2 – голубого цвета, растворы и кристаллогидраты солей никеля(II) – зеленого цвета: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленого, NiCO_3 – голубовато-зеленого, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – зеленые кристаллы

$2\text{Co}(\text{OH})_3$ коричнево-черный + $6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\downarrow_{\text{синий}} + \text{HCl}\uparrow$ (т)

$\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})\text{Cl}\downarrow_{\text{синий}} + \text{HCl}\uparrow$ (т)

$2\text{Co}(\text{OH})_3$ коричнево-черный + $6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoCl}_{2(\text{р})} + 2\text{HCl}_{(\text{к})} = \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ (синий раствор)

$2\text{CoCl}_{2(\text{р})} + 12\text{NaCN}_{(\text{р})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{окислитель})} = 2\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\uparrow + 4\text{NaCl} + 2\text{NaOH}$

$\text{CoCl}_{2(\text{р})} + 6\text{NaCN}_{(\text{р})} = \text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$

$\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

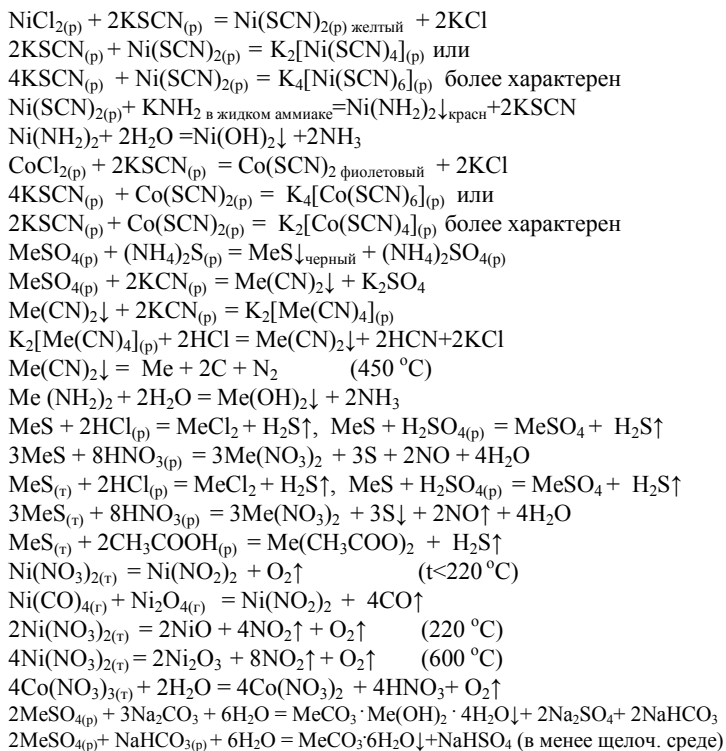
$\text{MeCl}_{2(\text{т})} + 6\text{NH}_3_{(\text{т})} = [\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_4\text{OH}$

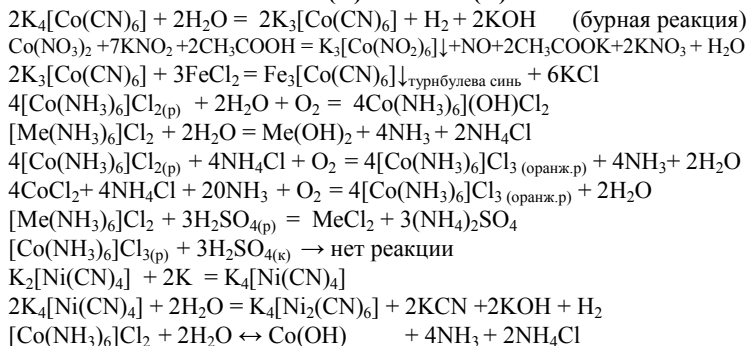
$\text{MeCl}_{2(\text{р})} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MeS}\downarrow$

$\text{CoCl}_{2(\text{р})} + 2\text{KCN}_{(\text{р})} = \text{Co}(\text{CN})_2\downarrow_{\text{розовый}} + 2\text{KCl}$

$\text{NiCl}_{2(\text{р})} + 2\text{KCN}_{(\text{р})} = \text{Ni}(\text{CN})_2\downarrow_{\text{зеленый}} + 2\text{KCl}$

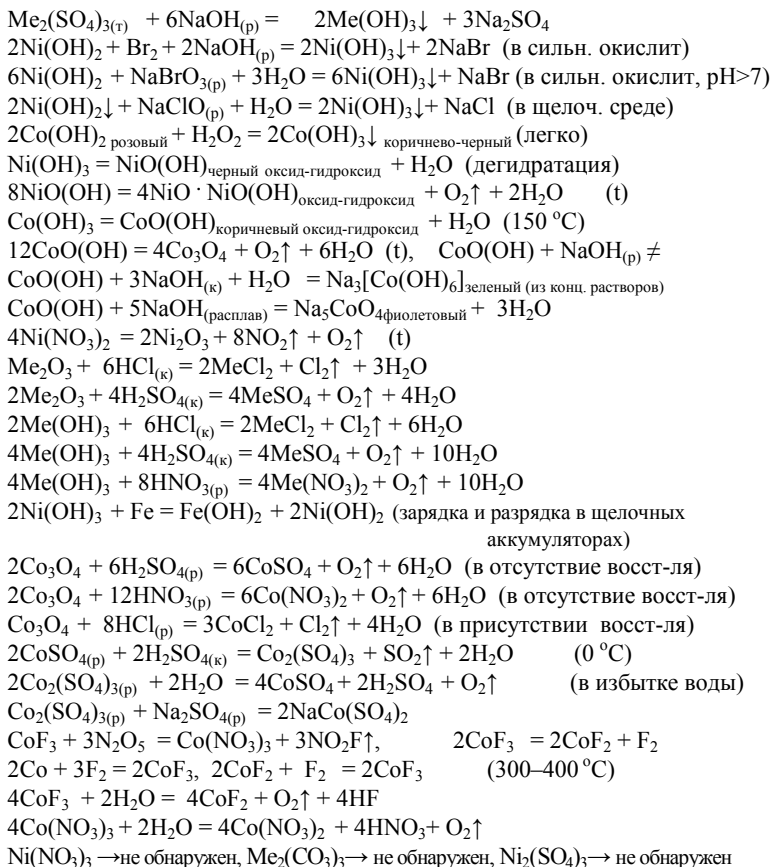


Комплексные соли кобальта (II) и никеля (II)

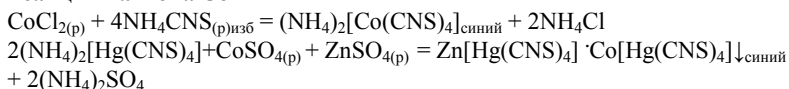


Оксиды, гидроксиды и соли кобальта и никеля (III)

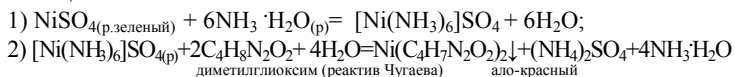
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Co}(\text{OH})_3$ – коричневые кр., Co_2O_3 – существование сомнительно, Co_3O_4 – смешанно-валентный оксид, черный, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{OH})_3$ – черный, сильный окислитель.



Реакция катиона Co^{2+}



Реакция катиона Ni^{2+}



$$\sum \text{NiSO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow \text{ бледно-зеленый студенистый осадок*}, \text{ *осадок растворим в}$$
 кислотах и в NH_4OH и нерастворим в избытке щелочи; *сероводород не осаждает NiS из сильноокислых растворов, черный осадок сульфида образуется только при $\text{pH} = 4-5$.

1.24. Химия хрома, молибдена и вольфрама

Серебристо-белый тугоплавкий металл, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – хромистый железняк, MoS_2 – молибденит, $\text{xFeWO}_4 \cdot \text{yMnWO}_4$ – вольфрамит, CaWO_4 – шеелит.

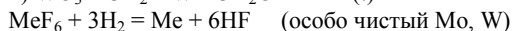
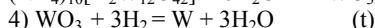
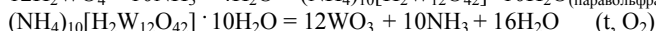
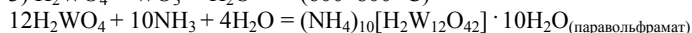
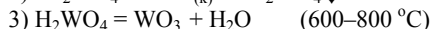
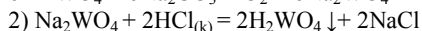
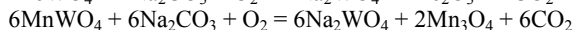
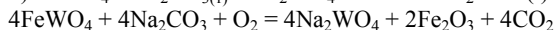
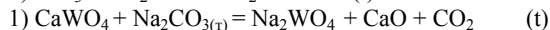
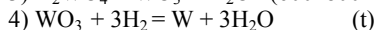
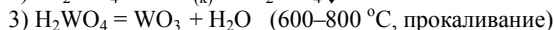
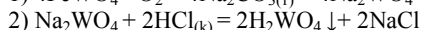
Получение хрома

$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{Al}_{(\text{т})} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (т, алюмотермия)
 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{т})}$ хромистый железняк $+ 4\text{C}_{(\text{т})} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO} \uparrow$ (т)
 1) $4\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{т})} + 7\text{O}_{2(\text{г})} + 8\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} = 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2 \uparrow$ (сплавление)
 2) $2\text{Na}_2\text{CrO}_{4(\text{т})} + 3\text{C}_{(\text{т})} = 3\text{CO} \uparrow + 2\text{Na}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (т) или
 $2\text{Na}_2\text{CrO}_{4(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, затем:
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C}_{(\text{т})} = \text{CO} \uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (т)
 3) $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 2\text{Al}_{(\text{т})} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (т) или
 $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{C}_{(\text{т})} = 3\text{CO} \uparrow + 2\text{Cr}$ (т)
 $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{р})} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{SO}_4$ (электролиз раствора)
 $2\text{CrCl}_3 \text{ расплав} = 3\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Cr} \downarrow$ (электролиз расплава)

Получение молибдена:

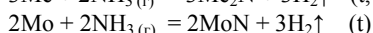
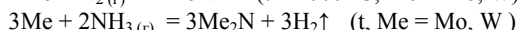
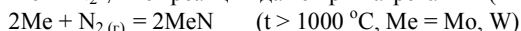
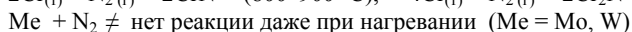
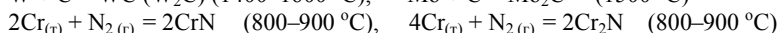
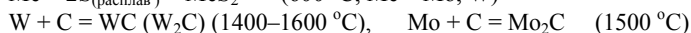
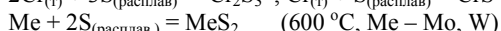
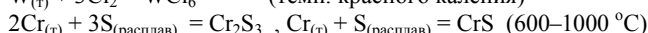
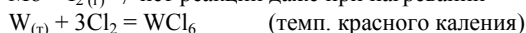
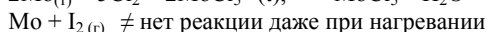
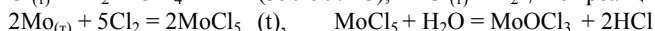
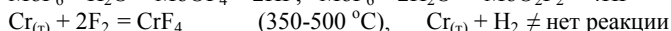
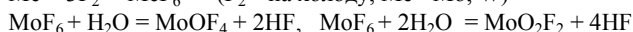
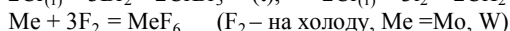
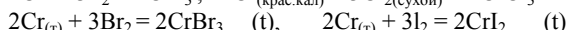
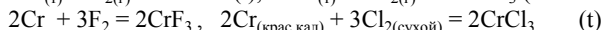
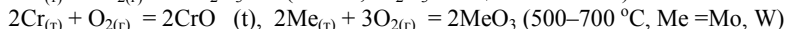
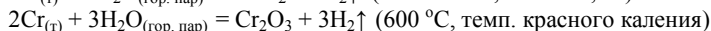
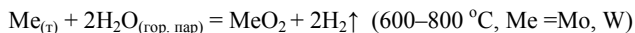
1) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ (обжиг на воздухе, 600–700 °С)
 2) очистка MoO_3 возгонкой (900–1100 °С)
 3) $7\text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (парамолибдат)
 4) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 6\text{HCl}_{(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O} = 7\text{H}_2\text{MoO}_4 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
 5) $\text{H}_2\text{MoO}_4 = \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (т, прокаливание)
 или $2(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 9\text{O}_2 = 14\text{MoO}_3 + 6\text{N}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ (т)
 6) $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ (т)
 а) $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (500–550 °С),
 б) $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1000–1100 °С)
 1) $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ (обжиг на воздухе, 600 °С) или:
 $2\text{MoS}_{2(\text{пл})} + 9\text{O}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{пл})} = 2\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2$ (600–800 °С)
 $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(\text{т})} + 2\text{HCl}_{(\text{к})} = \text{MoO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 2) $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ (500–1000 °С)
 или $\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$, $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$ (с CaF_2)
 – побочные процессы, протекающие при обжиге молибденита:
 $6\text{CuFeS}_2 + 19\text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{CuO} + 12\text{SO}_2 \uparrow$,
 $\text{MoO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$, $\text{MoO}_3 + \text{CuO} = \text{CuMoO}_4$,
 $\text{MoO}_3 + \text{PbO} = \text{PbMoO}_4$

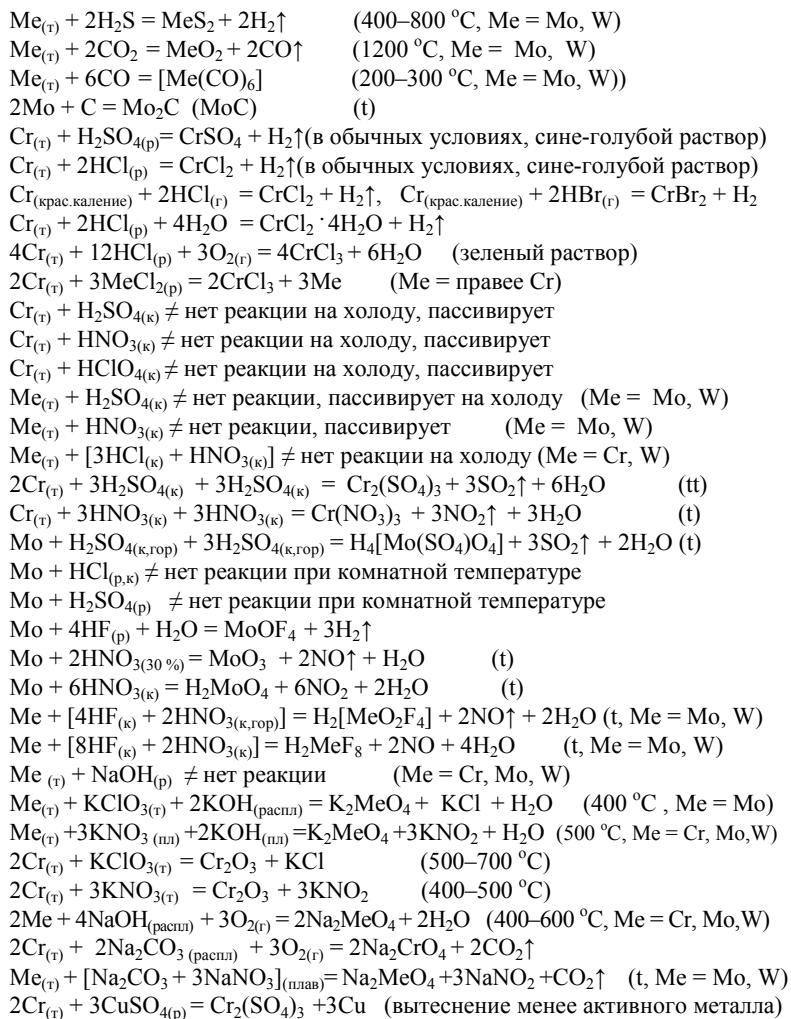
Получение вольфрама



Химические свойства

При комнатной температуре металлы пассивны вследствие образования на поверхности тонких, но очень прочных оксидных пленок. На вольфрам не действует ни одна из кислот, он устойчив к царской водке и окисляется только смесью HNO_3 и HF ; молибден взаимодействует с этой смесью, царской водкой и с концентрированной азотной кислотой при нагревании; в царской водке, концентрированной H_2SO_4 , и азотной кислоте любой концентрации хром пассивируется, при значительном нагревании хром взаимодействует с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 , окисляясь до трехвалентного состояния.

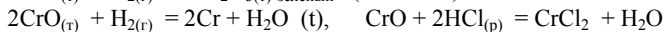
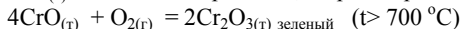
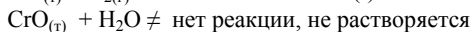
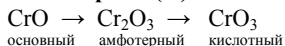




Химические свойства соединений Cr (II)

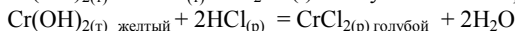
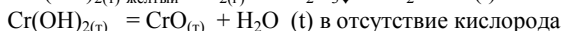
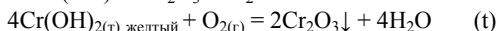
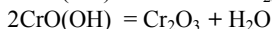
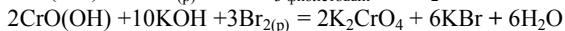
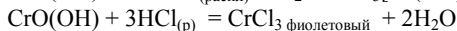
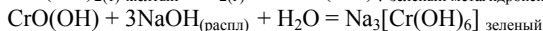
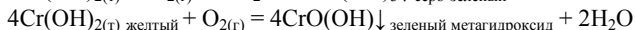
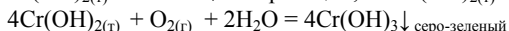
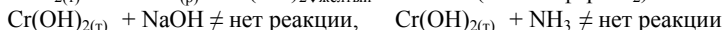
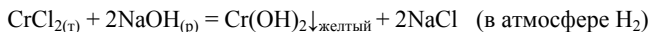
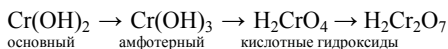
Соединения Cr (+2) – сильные восстановители. $\text{CrO}_{(\text{т})}$ – основной оксид от черного до красно-коричневого цвета, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – слабое основание, желтый осадок.

Оксид хрома (II)

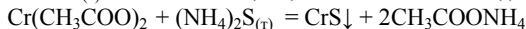
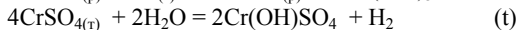
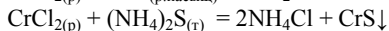
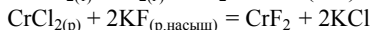
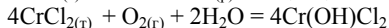
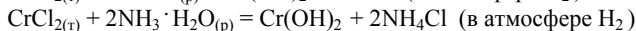
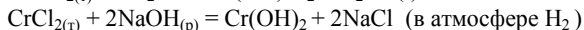
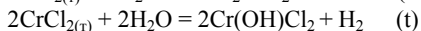
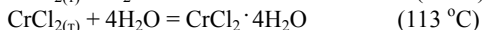
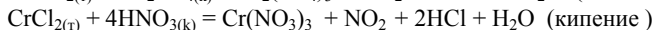
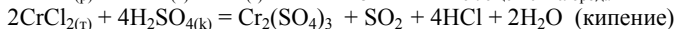


Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$

Вещество желтого цвета, быстро переходящего в коричневый за счет частичного окисления до $\text{Cr}(\text{OH})_3$, синтезировать в индивидуальном состоянии сложно – высока восстановительная способность, основной гидроксид.



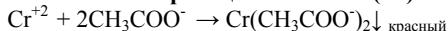
Соли хрома (II)



Комплексные соединения

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – темно-голубой, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ – фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$ – светло-голубой
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ – светло-зеленый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ – светло-зеленый $\rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{NH}_3$ (400 °C)

Качественные реакции ионов Cr (+2)



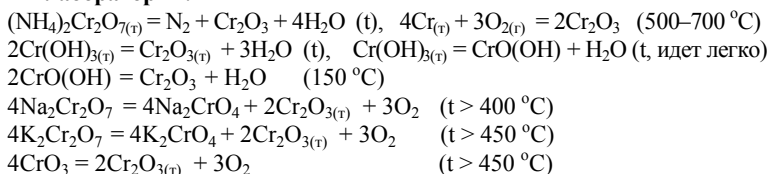
Химические свойства соединений Cr (III)

Оксид хрома Cr_2O_3

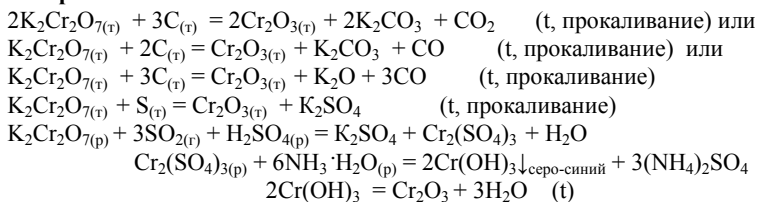
Химически инертный амфотерный оксид, темно-зеленый тугоплавкий порошок.

Получение

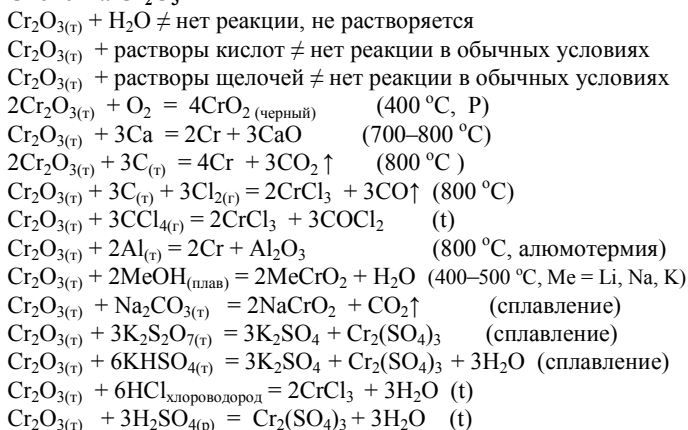
– в лаборатории:

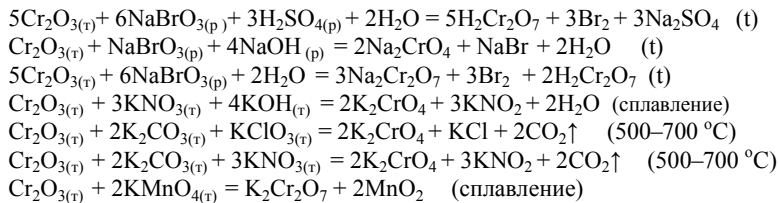


– в промышленности:



Свойства Cr_2O_3

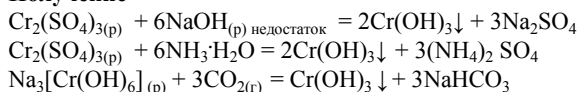




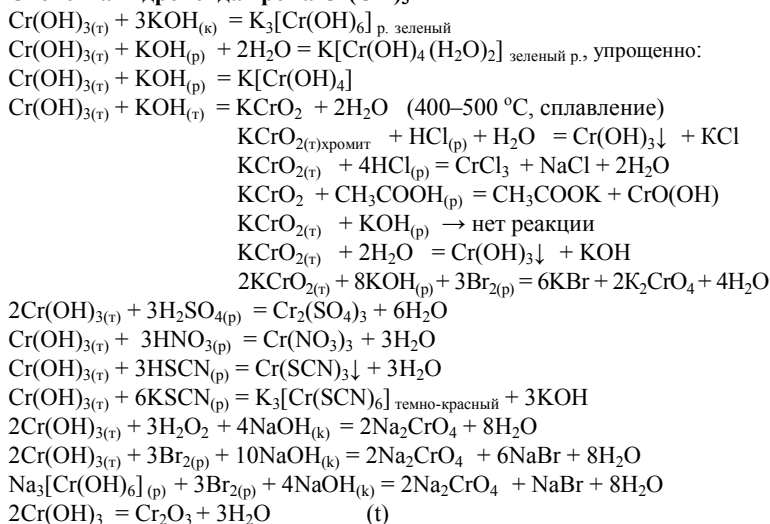
Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Светло-голубой, серо-зеленый или серо-синий осадок, амфотерный гидроксид.

Получение



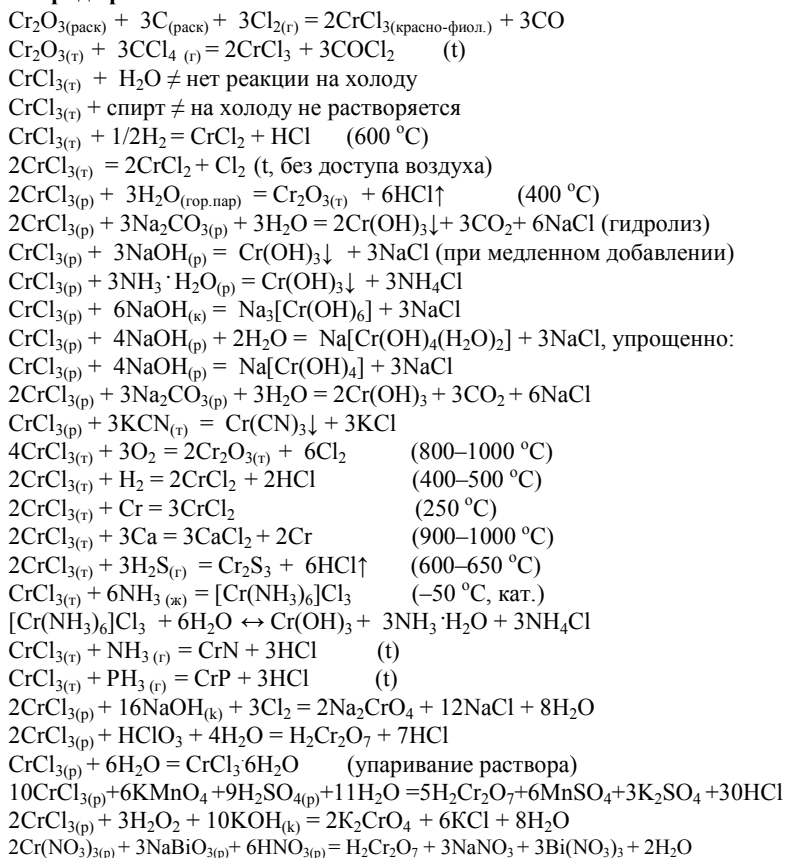
Свойства гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Соли хрома (III)

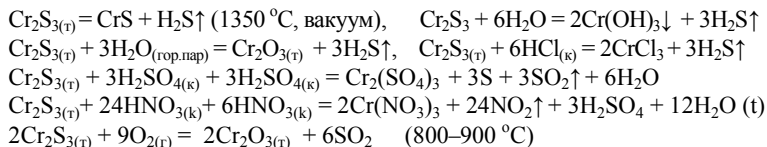
Соли хрома (+3) имеют разную окраску – от красно-фиолетовой (или розовой) для безводных солей, через зеленую, к сине-фиолетовой для кристаллогидратов; окраска соли зависит от гидратности и строения гидратов.

Хлорид хрома

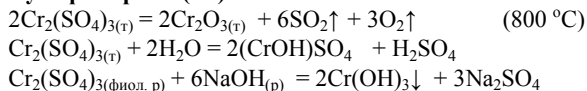


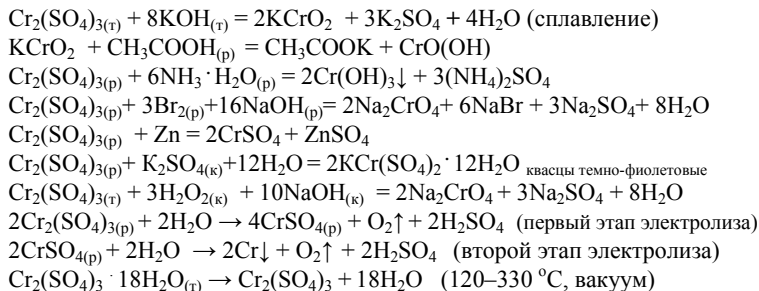
Сульфид хрома (III)

$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{т})$ – черное кристаллическое вещество, не растворяется в H_2O .

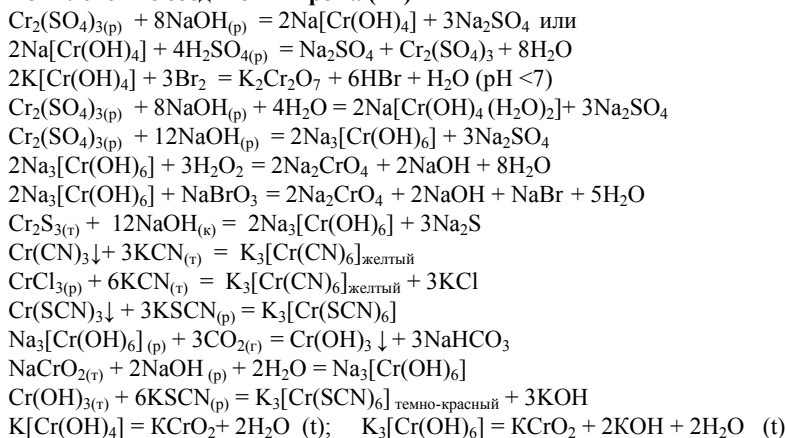


Сульфат хрома (III)



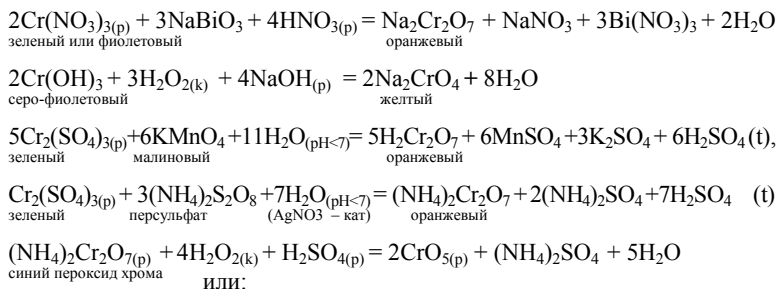


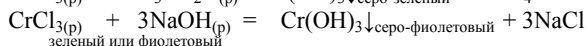
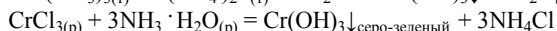
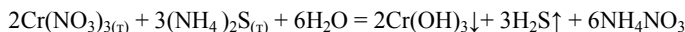
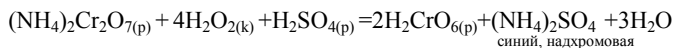
Комплексные соединения хрома (III)



Качественные реакции ионов Cr (+3)

Окислители (перманганат калия, пероксид водорода, бромная вода) превращают зеленые или фиолетовые соединения хрома (III) в хроматы CrO_4^{2-} (желтого цвета) в щелочной среде или дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевого цвета) в кислой среде.





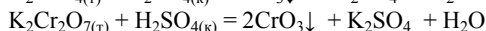
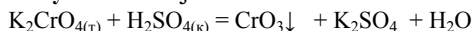
*Cr(OH)₃ растворяется в растворах кислот и в избытке щелочей и NH₃·H₂O.

Соединения хрома (VI)

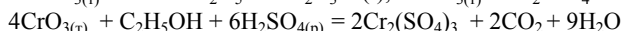
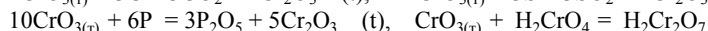
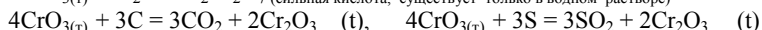
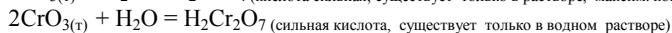
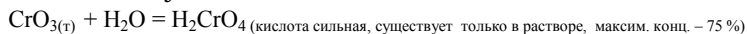
Оксид хрома (VI) или триоксид хрома CrO₃

Неустойчивый кислотный оксид темно-красного цвета, сильный окислитель, хорошо растворим в воде, ядовит; в ряду CrO₃–MoO₃–WO₃ кислотные свойства оксидов уменьшаются.

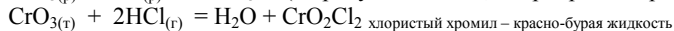
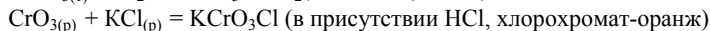
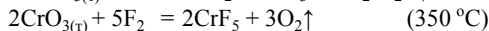
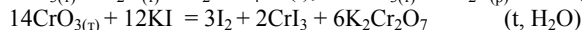
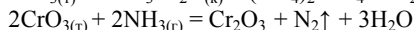
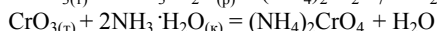
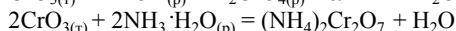
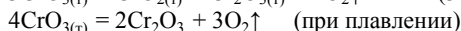
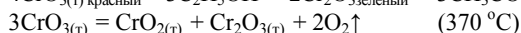
Получение CrO₃



Свойства CrO₃



– реакция обнаружения спирта в выдыхаемом воздухе:

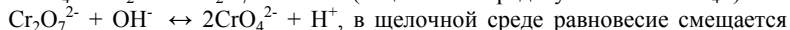
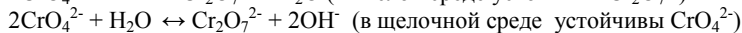
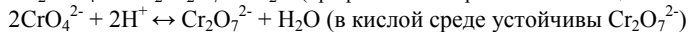
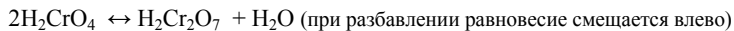


Соединения Cr (VI)

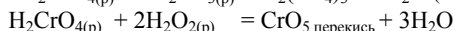
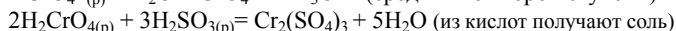
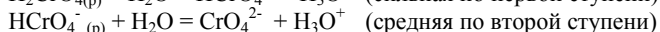
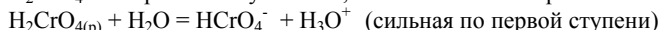
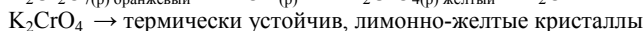
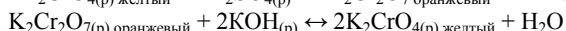
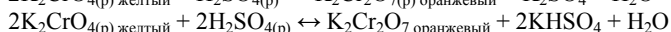
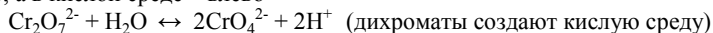
Сильные окислители, особенно в кислой среде.

Хромовая кислота (тетраоксохромат(VI) водорода) и хроматы (тетраоксохроматы(VI))

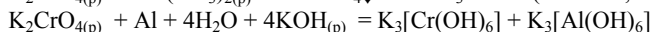
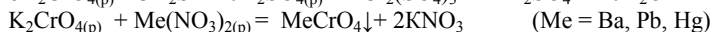
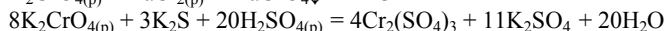
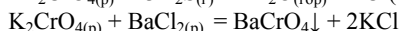
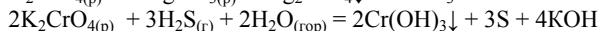
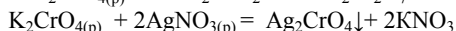
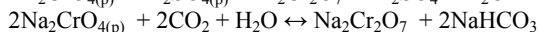
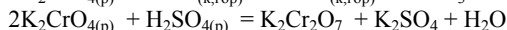
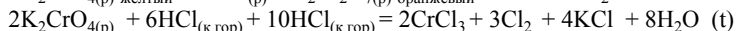
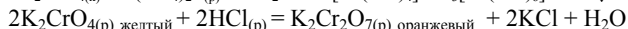
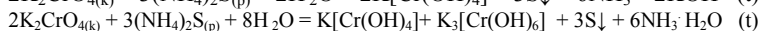
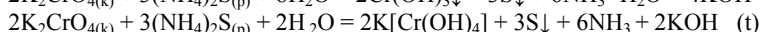
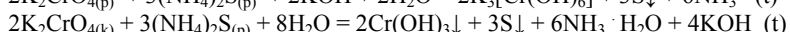
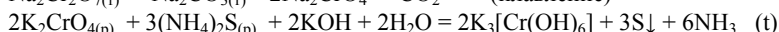
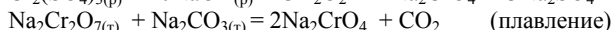
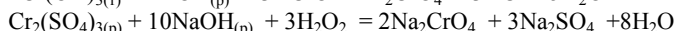
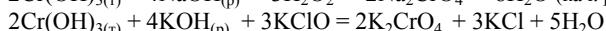
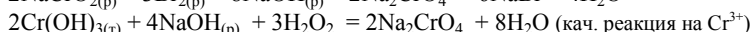
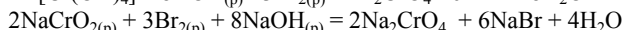
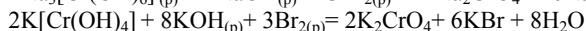
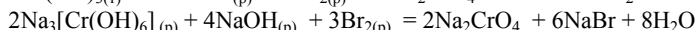
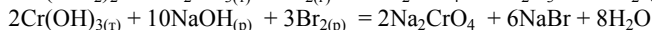
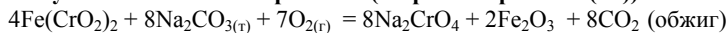
$\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{p})}$ желтый, сильная $< \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{p})}$ оранжевый, сильная – сила кислот; кислоты существуют только в водных растворах, хроматы и дихроматы – сильные окислители.



вправо, а в кислой среде – влево

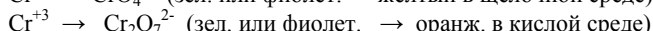
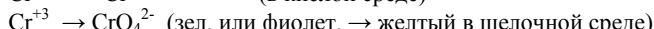
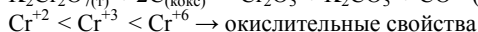
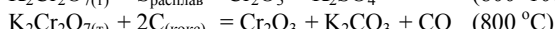
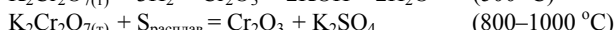
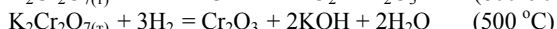
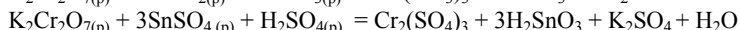
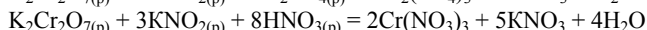
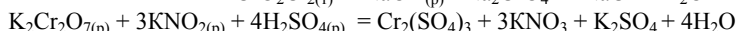
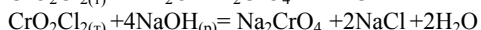
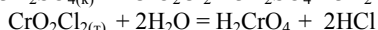
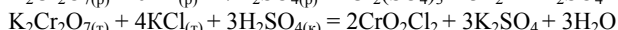
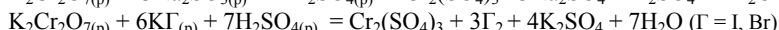
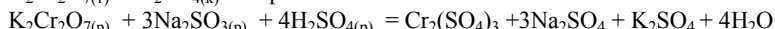
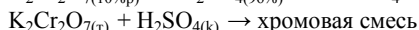
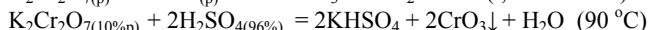
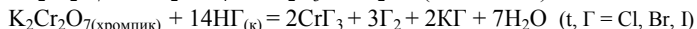
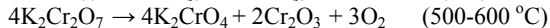
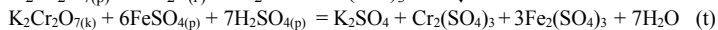
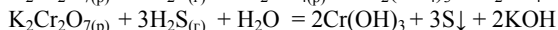
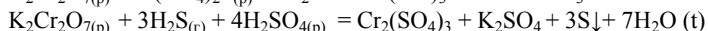
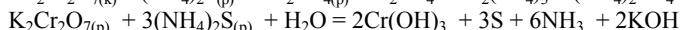
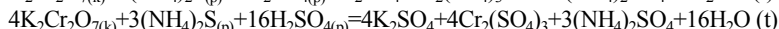
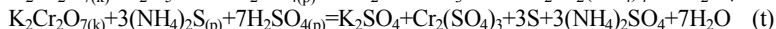
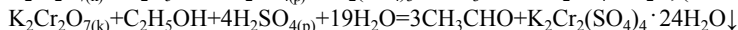
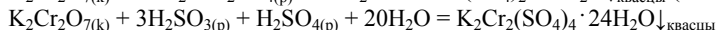
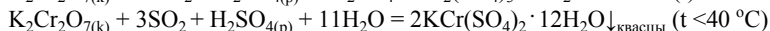
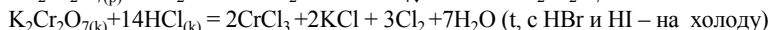
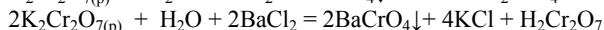
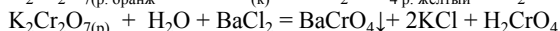
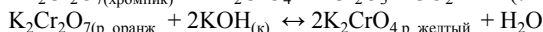
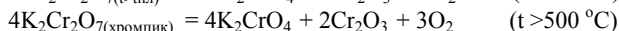
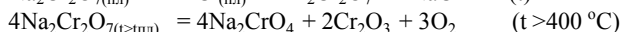
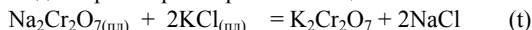


Получение и свойства хроматов (тетраоксохроматы (VI))



Дихроматы (гептаоксохроматы (VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

Водные растворы – оранжевого цвета

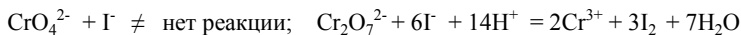


Обнаружение ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

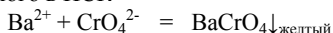
Восстановлением хроматов и дихроматов растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{p})}$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$, SO_2 :

$$\text{CrO}_4^{2-} + 3\tilde{\text{e}} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}; \quad \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\tilde{\text{e}} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

желтый зеленый, фиолетовый оранжевый зеленый, фиолетовый



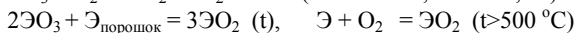
Выпадение желтого осадка, нерастворимого в уксусной кислоте, но растворимого в HCl :



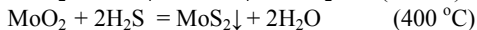
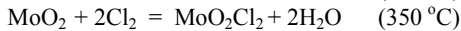
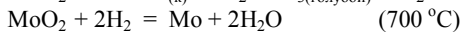
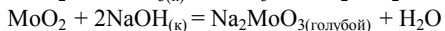
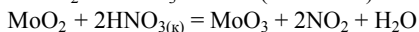
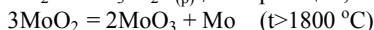
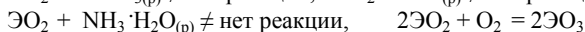
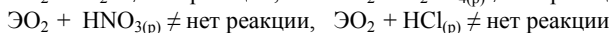
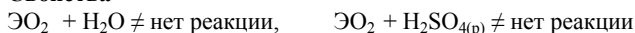
Химические свойства соединений молибдена

MoO₃ – коричнево-фиолетовый, WO₃ – коричневый.

Получение



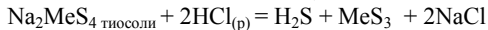
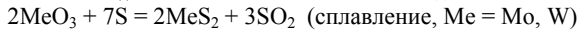
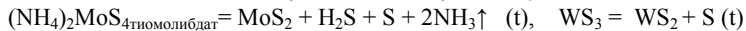
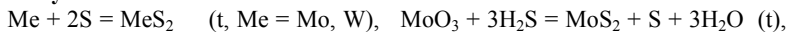
Свойства



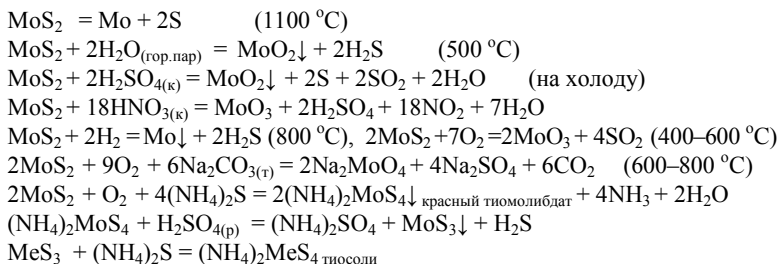
Сульфиды молибдена и вольфрама

MoS₂ – черные, очень мягкие и жирные на ощупь кристаллы с металлическим блеском, похожие на графит – компонент твердых и жидких смазочных материалов, полупроводник – детекторы, выпрямители, транзисторы, WS₂ – темно-серый порошок.

Получение



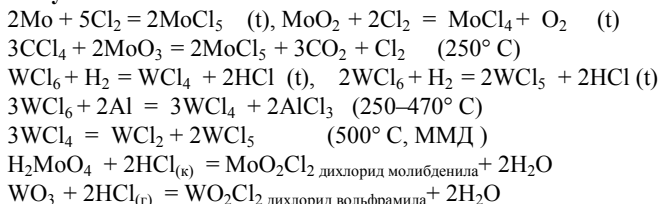
Свойства



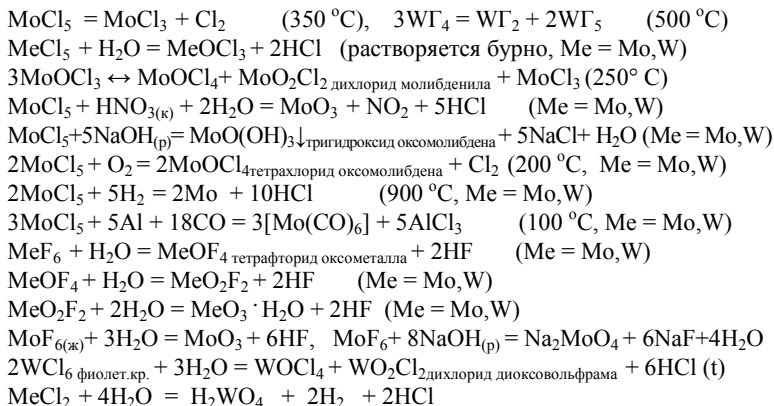
Галогениды и оксогалогениды молибдена, вольфрама

MoCl_4 – коричневый, легковозгоняющийся в виде желтых паров, хлорид; WCl_4 – темно-коричневый нелетучий хлорид, MeCl_4 – сильно гигроскопичны и разлагаются водой, MeCl_5 – сильно гигроскопичные зелено-черные или темно-бурые игольчатые кристаллы.

Получение



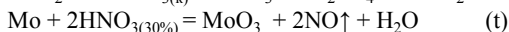
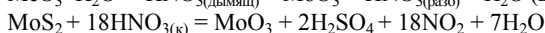
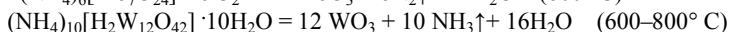
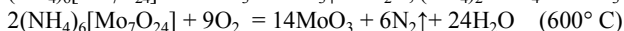
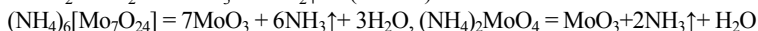
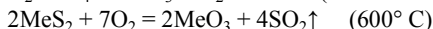
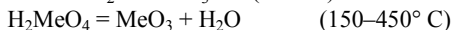
Свойства



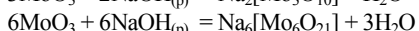
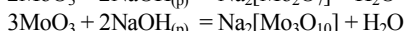
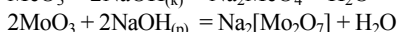
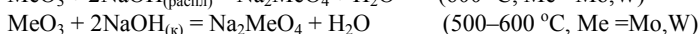
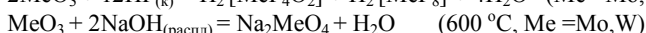
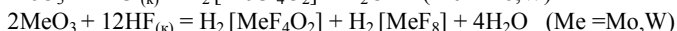
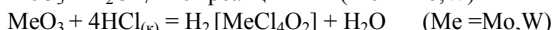
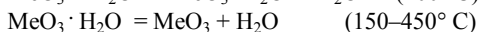
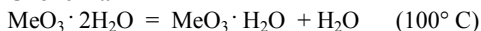
Оксиды молибдена и вольфрама (VI)

MoO_3 – белое с зеленоватым оттенком мягкое кристаллическое вещество со слоистой структурой, выше 800°C возгоняется, WO_3 – желто-зеленые кристаллы, кислотные оксиды, мало растворимы в воде, хорошо – в щелочах, окислители.

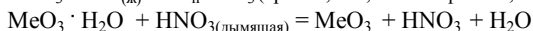
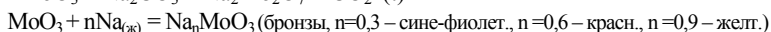
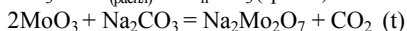
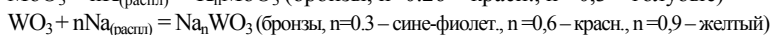
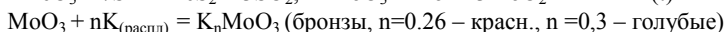
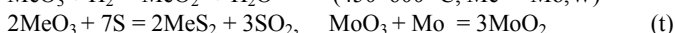
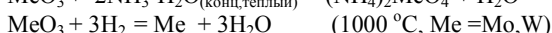
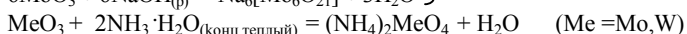
Получение



Свойства



} изополимолибдаты

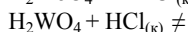
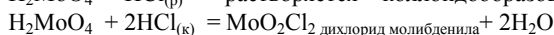
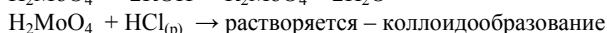
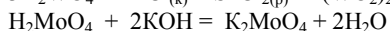
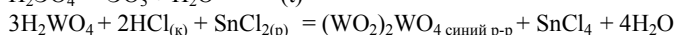
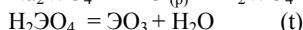
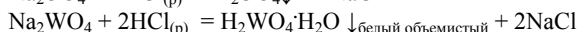
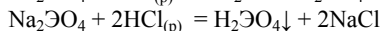
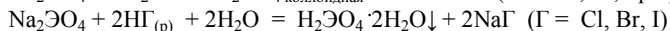
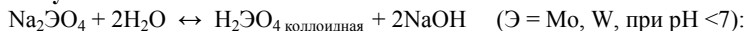


Кислоты H_2EO_4

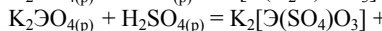
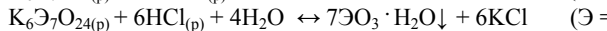
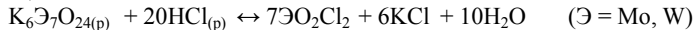
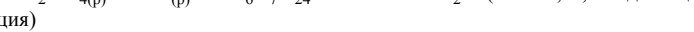
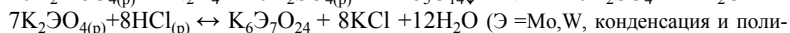
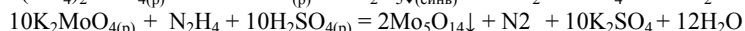
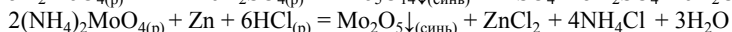
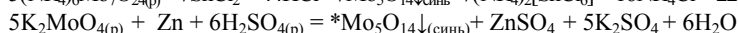
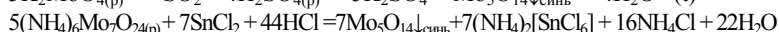
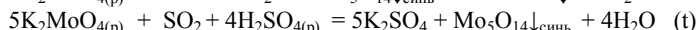
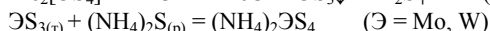
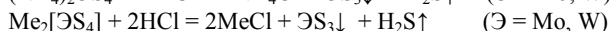
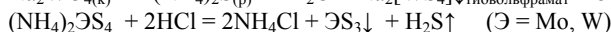
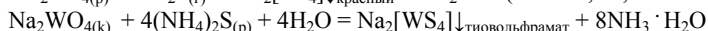
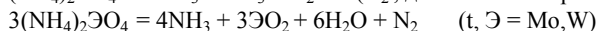
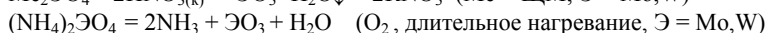
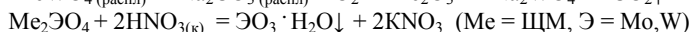
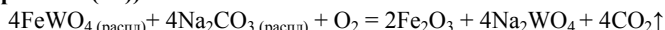
H_2EO_4 (тетраоксомолибдат (VI) водорода, тетраоксовольфрамат (VI) водорода) – слабые кислоты, белый и желтый порошки, нерастворимые в воде и кислотах; H_2MoO_4 – бесцветный мелкокристаллический порошок, амфотерное соединение, молибденовая кислота $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ – белое кристаллическое вещество, изо-

поликислота $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ – сильная кислота, существующая в водных растворах, $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – молибденовая синь; $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – желтый, $\text{H}_2\text{CrO}_4 > \text{H}_2\text{MoO}_4 > \text{H}_2\text{WO}_4$ – кислотные свойства.

Получение и свойства

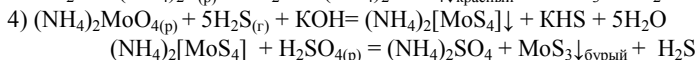
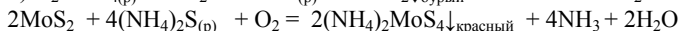
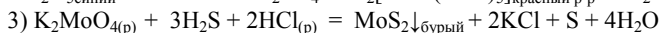
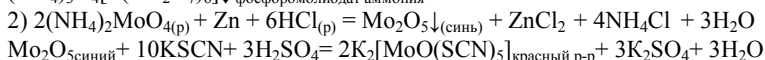
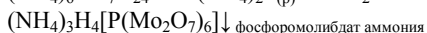
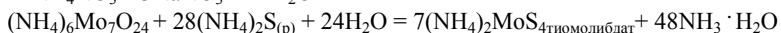
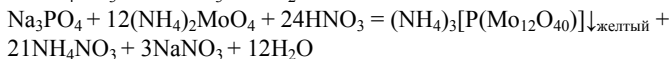
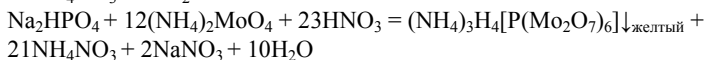
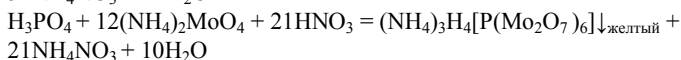
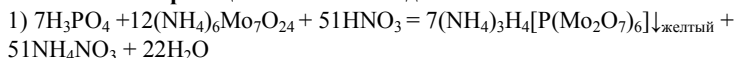


Молибдаты (тетраоксомолибдаты (VI)) и вольфраматы (тетраоксвольфраматы (VI))

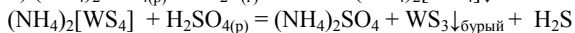
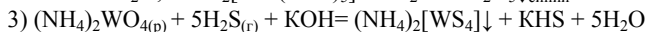
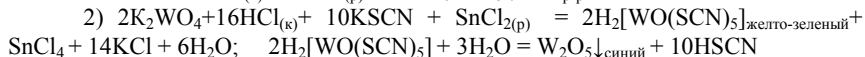
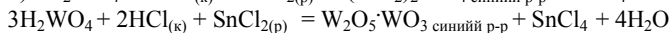
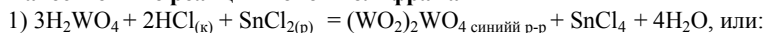


* Mo_5O_{14} – молибденовая синь: $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$, W_5O_{14} – вольфраматная синь, $\text{W}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3$

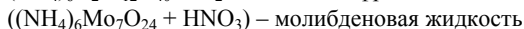
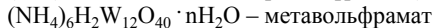
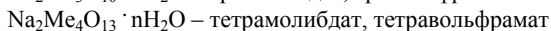
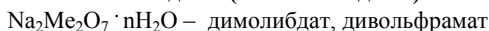
Качественные реакции ионов молибдена



Качественные реакции ионов вольфрама



Изополимолибдаты (полимолибдаты) и изополивольфраматы:



I.25. Химия марганца

Серебристо-белый твердый, хрупкий металл, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – пиролюзит, Mn_3O_4 – гаусманит.

Получение

$3\text{MnO}_{2(\text{т})} + 4\text{Al}_{(\text{т})} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn}$ (t, алюмотермический способ – АТС)

$3\text{Mn}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 8\text{Al}_{(\text{т})} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Mn}$ (1100 °С, АТС)

$\text{MnO}_{2(\text{т})} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{C}_{(\text{т})} = \text{Mn} + 2\text{Fe} + 5\text{CO}$, $\text{Mn}\Gamma_2 + \text{H}_2 = \text{Mn} + 2\text{H}\Gamma$

$\text{MnO}_{2(\text{т})} + \text{Si}_{(\text{т})} = \text{SiO}_2 + \text{Mn}$ (t, силикатотермический способ)

$\text{MnO}_{2(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} = 2\text{CO} + \text{Mn}$ (t, прокаливание, К. Шееле)

$2\text{MnSO}_{4(\text{р})} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}\downarrow_{\text{катод}} + \text{O}_2\uparrow_{\text{анод}} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (электролиз раствора)

$\text{Mn}\Gamma_2 + 2\text{Na} = \text{Mn} + 2\text{Na}\Gamma$, $\text{Mn}\Gamma_2 + \text{Mg} = \text{Mn} + \text{Mg}\Gamma_2$ (t, $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Свойства марганца

$\text{Mn}_{(\text{порошок})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ (t_1 , без оксидной пленки) или

$\text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ ($t_2 > t_1$); $3\text{Mn}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$ (t)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции

$2\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$ (преимущественно, 200 °С)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{O}_2 = \text{MnO}_2$ (400 °С); $4\text{Mn}_{(\text{т})} + 3\text{O}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($t < 900$ °С)

$3\text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4$ ($t > 900$ °С)

$3\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{г})} = \text{Mn}_3\text{N}_2$ ($t > 1200$ °С, возможно и Mn_5N_2 , Mn_2N_3)

$6\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{P}_{4(\text{г})} = 2\text{Mn}_3\text{P}_2$ (t, возможно и MnP , MnP_3 , Mn_2P , Mn_3P)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \Gamma_{2(\text{г})} = \text{Mn}\Gamma_2$ (100–500 °С, $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{F}_{2(\text{г})} = \text{MnF}_4$ преимущественно (t, возможно и MnF_3 , MnF_2)

$3\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{Mn}_3\text{C}$ ($t > 1200$ °С, возможно и Mn_5C_2 , Mn_2C_7)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{Si}_{(\text{т})} = \text{MnSi}$ (t, возможно и Mn_3Si)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{S}_{(\text{расплав})} = \text{MnS}$ преимущественно (t, или MnS_2)

$3\text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})} = \text{Mn}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ (t)

$4\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{CO} = \text{MnO} + \text{Mn}_3\text{C}$ (t), $\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{CO}_2 = \text{MnO} + \text{CO}$ (t)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{Mn}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (t)

$5\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 5\text{MnO} + 2\text{Nb}$ (t, также с оксидами других металлов)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{H}_2 \neq$ нет реакции, но H_2 хорошо растворяется

$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$, $\text{Mn} + 2\text{HCl}_{(\text{р})} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = \text{MnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

$4\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = 4\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (tt)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{HNO}_3_{3(\text{к,р})} \neq$ нет реакции на холоду, пассивирует марганец

$\text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{HNO}_3_{3(\text{к})} + 2\text{HNO}_3_{3(\text{к})} = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

$3\text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{HNO}_3_{3(\text{р})} + 6\text{HNO}_3_{3(\text{р})} = 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (t)

$4\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{HNO}_3_{3(\text{рр})} + 9\text{HNO}_3_{3(\text{рр})} = 4\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (t)

$6\text{Mn}_{(\text{т})} + 7\text{KClO}_{3(\text{т})} + 6\text{KOH}_{(\text{т})} = 6\text{KMnO}_4 + 7\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (сплавление)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + 3\text{KNO}_3_{3(\text{т})} + 2\text{KOH}_{(\text{т})} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (сплавление)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{MeOH}_{(\text{р})} \neq$ нет реакции (Me = ЩМ)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{MeOH}_{(\text{расплав})} \neq$ нет реакции (Me = ЩМ)

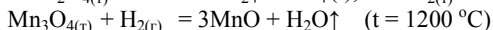
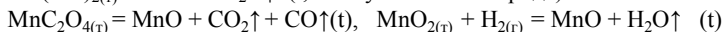
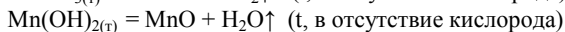
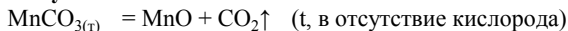
$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{FeS}_{(\text{т})} = \text{MnS}_{\text{расплав}} + \text{Fe}_{\text{расплав}}$ (t, удаление серы из железных сплавов)

$\text{Mn}_{(\text{т})} + \text{CuCl}_{2(\text{р})} = \text{MnCl}_2 + \text{Cu}\downarrow$

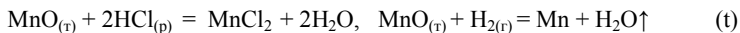
Оксид марганца (II) MnO

Основный оксид, нерастворимый в воде зеленый порошок, Mn_2O_3 – основный, Mn_3O_4 – смешанно-валентный $MnO \cdot Mn_2O_3$, MnO_2 – амфотерный, MnO_3 – кислотный, Mn_2O_7 – кислотный.

Получение



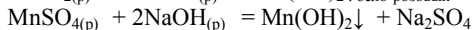
Свойства MnO



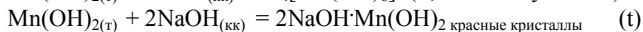
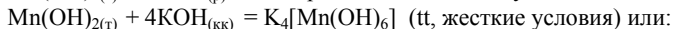
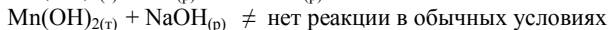
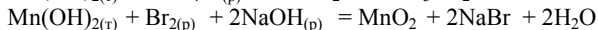
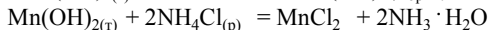
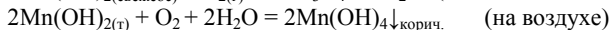
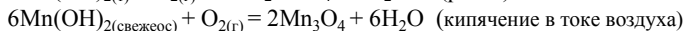
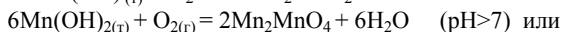
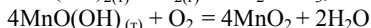
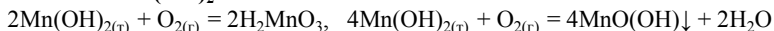
Гидроксид марганца Mn(OH)₂

$Mn(OH)_2$ – среднее основание, $Mn(OH)_3$ – слабое основание, $Mn(OH)_4$ – амфотерный гидроксид.

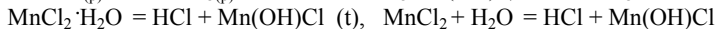
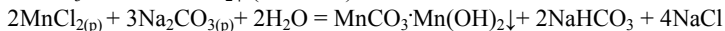
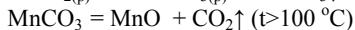
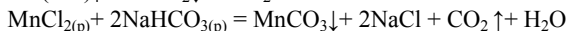
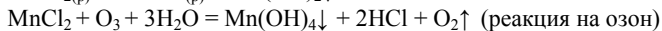
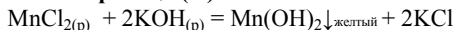
Получение Mn(OH)₂

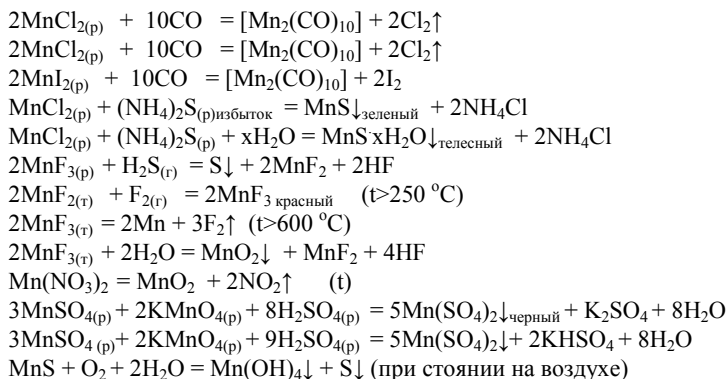


Свойства Mn(OH)₂

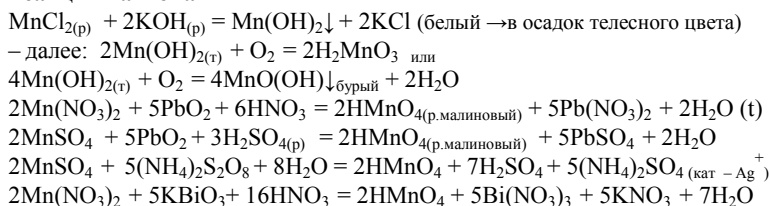


Соли марганца (II)





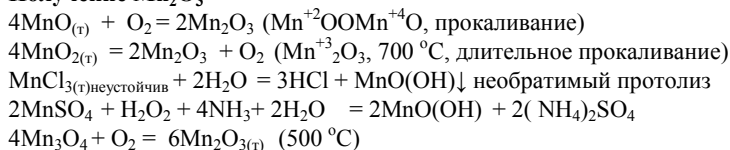
Реакция катиона Mn^{2+}



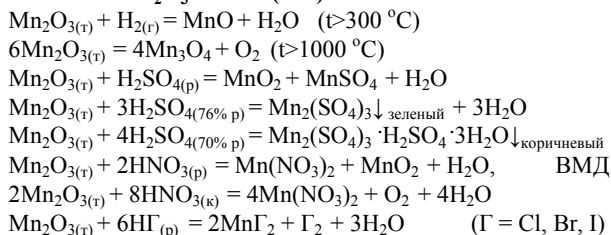
Черный основной оксид Mn_2O_3 (триоксид димарганца) и метагидроксид $\text{MnO}(\text{OH})$

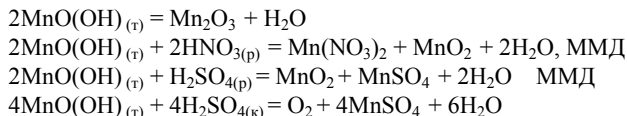
Mn_2O_3 – природный минерал-браунит $\rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{OOMn}^{+4}\text{O}$.

Получение Mn_2O_3



Свойства Mn_2O_3 и $\text{MnO}(\text{OH})$

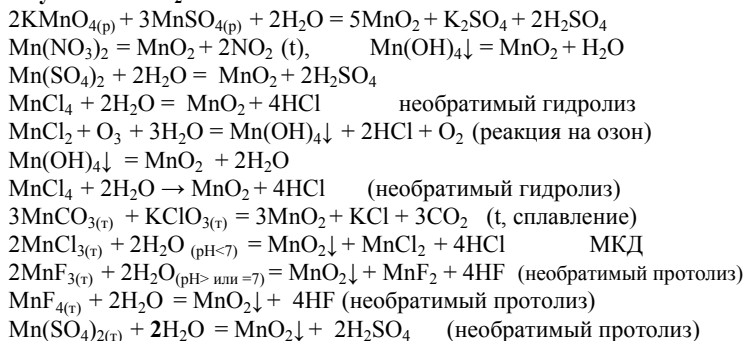




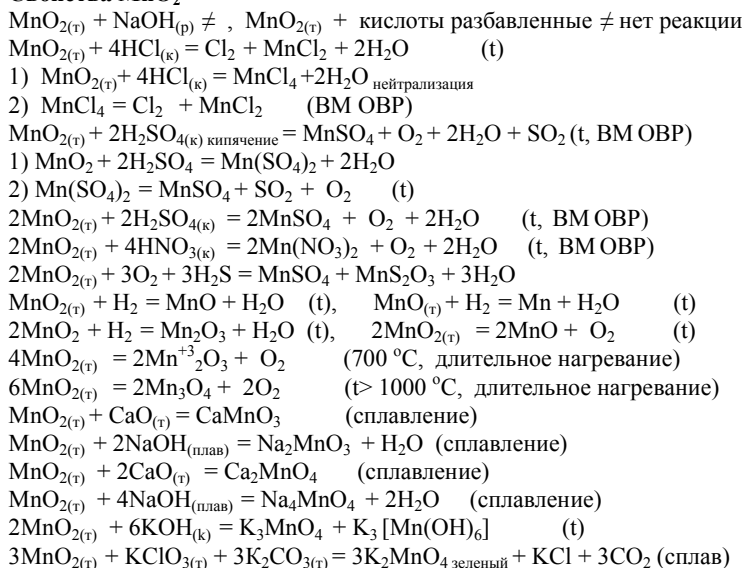
Оксид марганца (IV) MnO_2 (диоксид марганца)

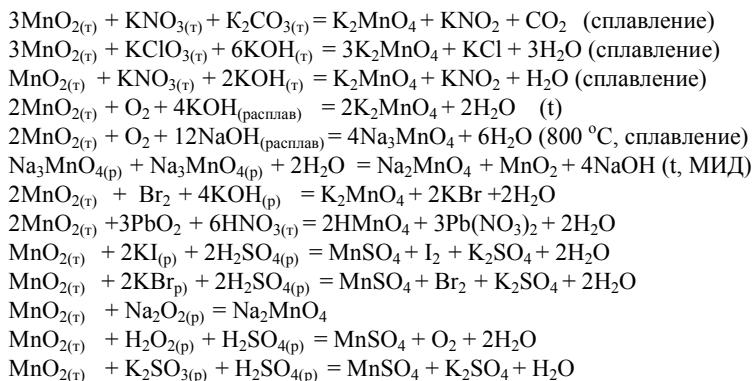
Слабо выраженная амфотерность, темно-бурый порошок, пиролюзит – природный минерал.

Получение MnO_2

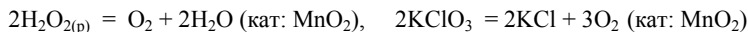


Свойства MnO_2





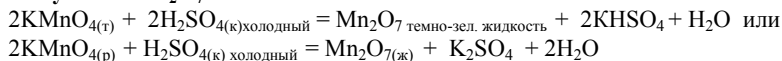
Каталитические свойства



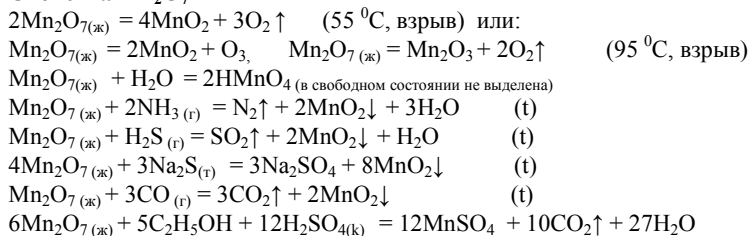
Оксид марганца (VII) (гептаоксид димарганца) Mn_2O_7

Кислотный оксид, марганцовый ангидрид, зеленоватая маслянистая жидкость, темно-зеленые кристаллы, структура молекулярная.

Получение Mn_2O_7

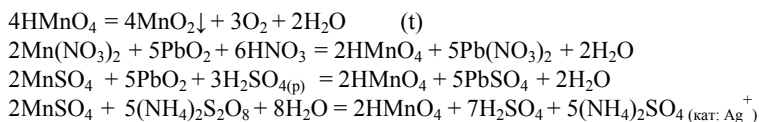


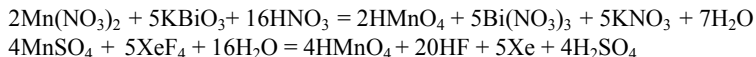
Свойства Mn_2O_7



Марганцовая кислота HMnO_4 (тетраоксоманганат (VII) водорода)

Сильная, раствор фиолетово-красный, существует только в растворах, H_2MnO_4 , H_3MnO_4 и H_2MnO_3 – слабые кислоты.

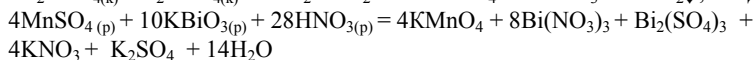
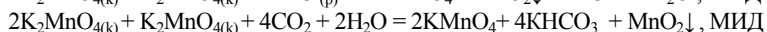
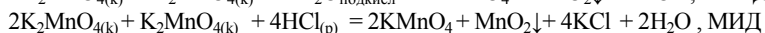
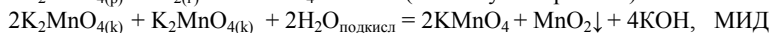
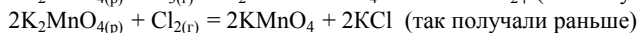
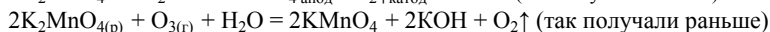
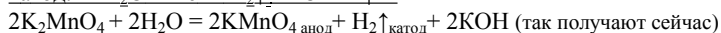
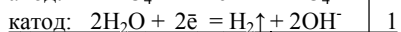
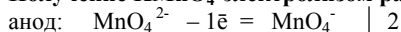




Получение и свойства перманганатов

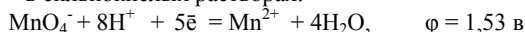
Темно-малиновый раствор, при больших концентрациях – фиолетовый раствор, темно-фиолетовые кристаллы.

Получение KMnO_4 электролизом раствора K_2MnO_4 :



Поведение ионов MnO_4^- в растворах:

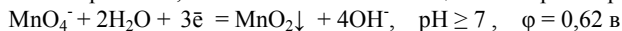
– в сильноокислых растворах:



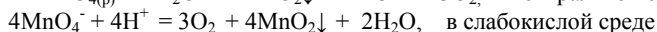
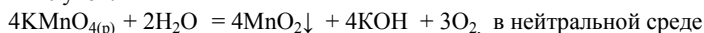
– в сильнощелочных растворах:



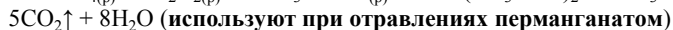
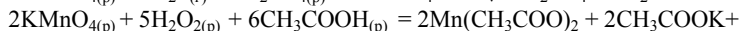
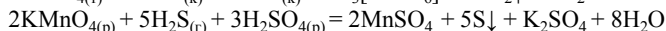
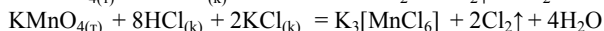
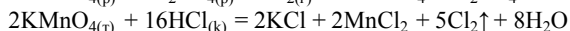
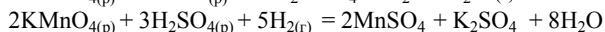
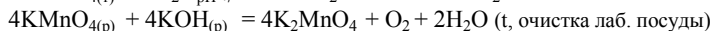
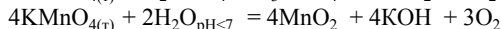
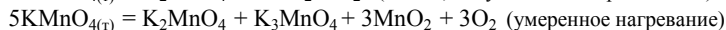
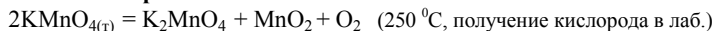
– в нейтральных, слабоокислых или слабощелочных растворах (pH 6–8):

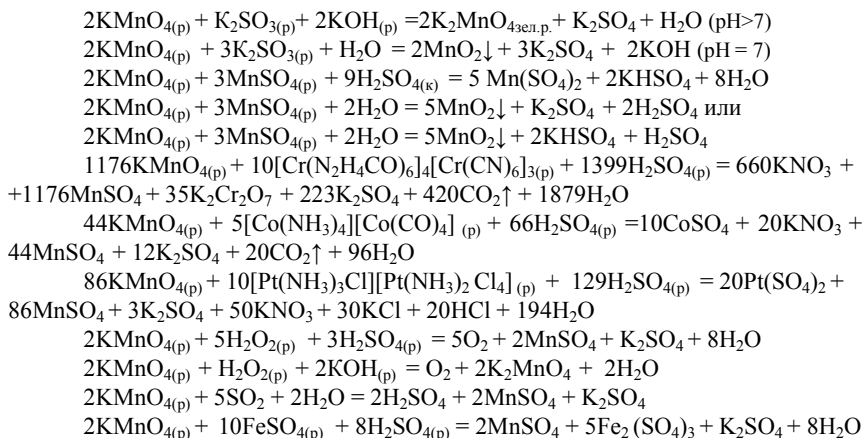


– водные растворы перманганатов неустойчивы, особенно под действием солнечных лучей:



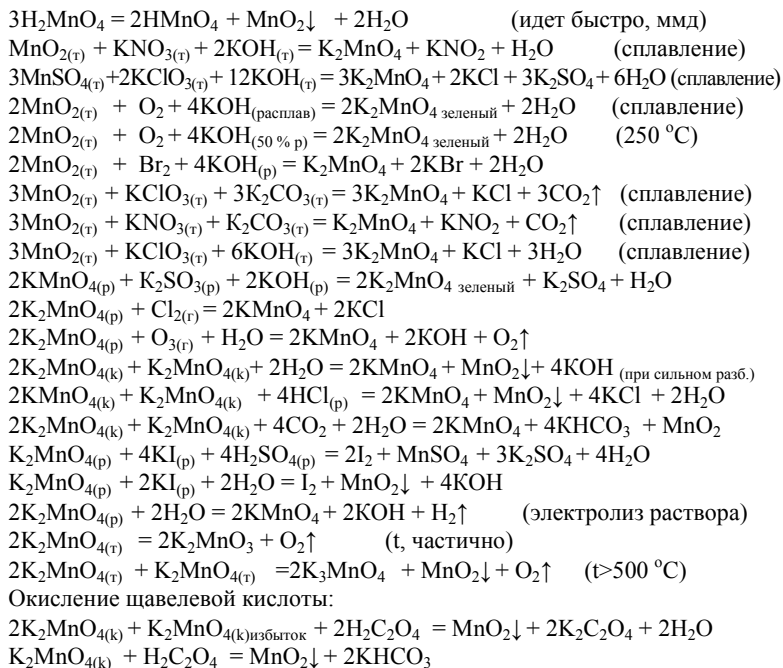
Свойства перманганатов





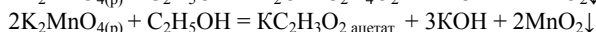
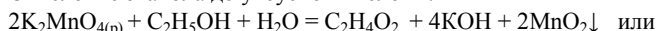
Получение и свойства манганатов

Темно-зеленые кристаллы, зеленый раствор, неустойчивы – в растворе переходят в малиновый раствор с образованием черного осадка – манганаты переходят в перманганаты и MnO_2 , H_2MnO_4 – существует только в растворе.





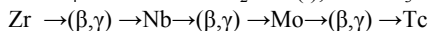
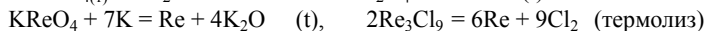
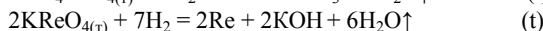
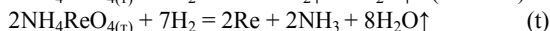
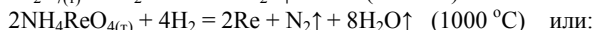
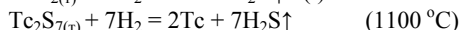
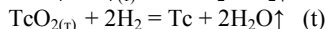
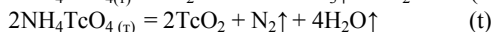
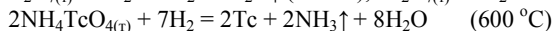
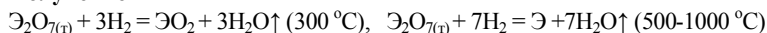
Окисление этанола до уксусной кислоты:



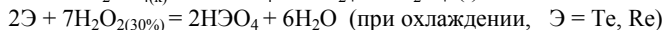
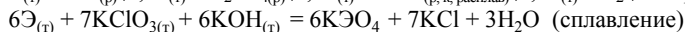
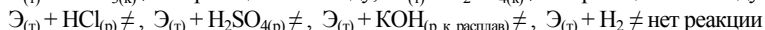
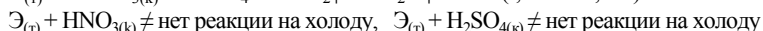
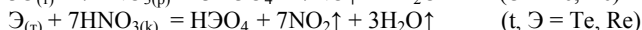
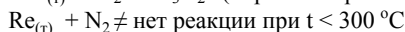
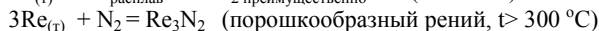
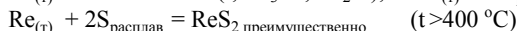
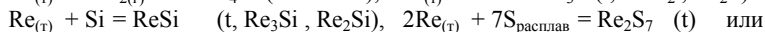
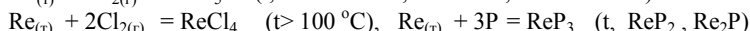
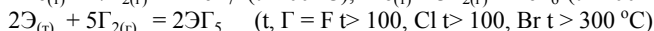
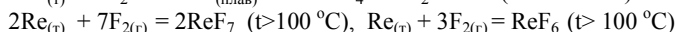
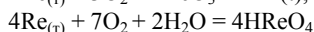
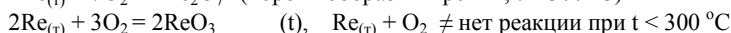
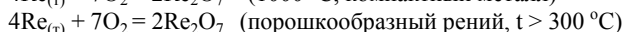
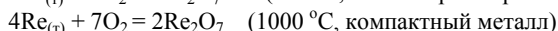
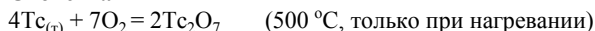
1.26. Химия технеция и рения

Металлы серебристо-белого цвета, плавятся при 2200 и 3180 °С соответственно, Тс в природе отсутствует.

Получение



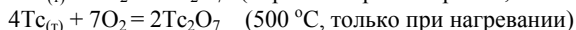
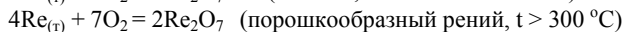
Свойства



Оксиды технеция и рения

$\text{Э}_2\text{O}_7$ – летучие желтые кристаллические гигроскопичные вещества, плавятся без разложения, молекулярные кристаллические реш., по окислительной способности уступают Mn_2O_7 .

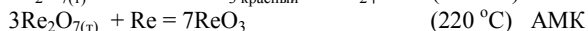
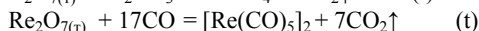
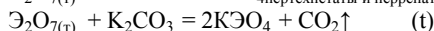
Получение



Свойства

$\text{Э}_2\text{O}_{7(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HЭO}_4$ сильные кислоты, существуют только в растворе

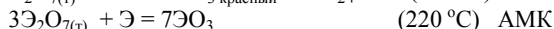
$\text{Э}_2\text{O}_{7(\text{т})} + 2\text{KOH} = 2\text{KЭO}_4$ пертехнетаты и перренаты



Оксиды технеция (VI) и рения (VI) (триоксиды)

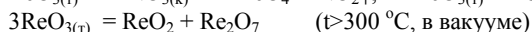
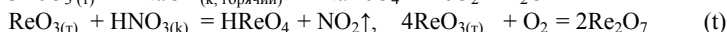
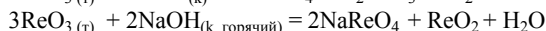
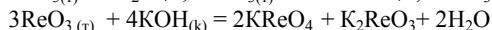
ReO_3 – кристаллические вещества красного цвета, нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей.

Получение



Свойства

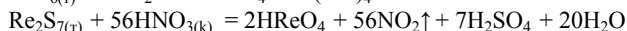
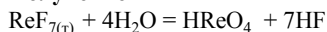
$\text{ReO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{O} \neq$, $\text{ReO}_{3(\text{т})} + \text{кислоты} \neq$, $\text{ReO}_{3(\text{т})} + \text{MeOH}_{(\text{р})} \neq$ ($\text{Me} = \text{ЩЭ}$)



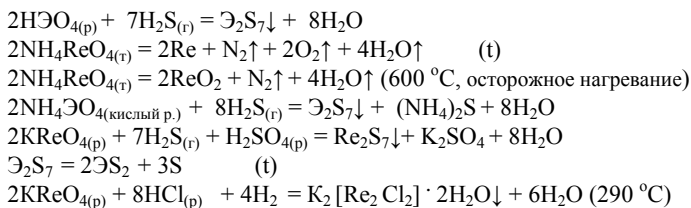
Кислоты HЭO_4

Кислоты из водных растворов не выделены, сильные, выделены соли кислот – пертехнетаты и перренаты – бесцветные вещества, окислители.

Получение



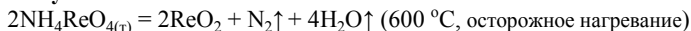
Свойства



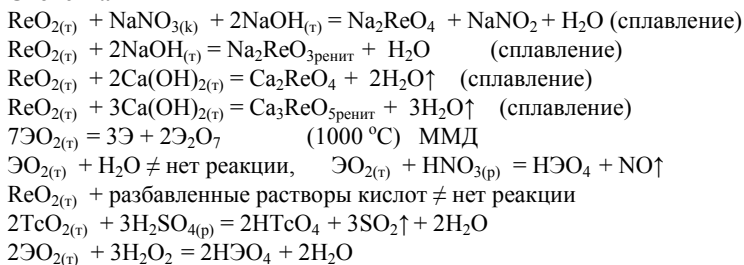
Оксиды технеция (IV) и рения (IV) (диоксиды)

Кристаллические вещества черного цвета, нерастворимые в воде, амфотерные, основные и кислотные свойства выражены слабо.

Получение



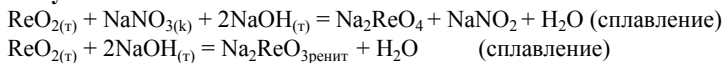
Свойства



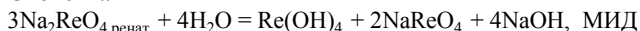
Кислоты H₂ЭO₄

Кислоты из водных растворов не выделены, выделены соли кислот – технетаты и ренаты – бесцветные вещества, окислители.

Получение



Свойства



Оксиды технеция (III) и рения (III)

Сильные восстановители, мгновенно окисляются, удалось получить $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{ReCl}_3 + 6\text{NaOH}_{(\text{r})} = \text{Re}_2\text{O}_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}, \quad \text{Re}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4$

1.27. Химия меди, серебра и золота

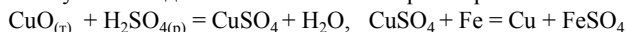
Медь – светло-розовый тягучий мягкий металл, серебро – очень мягкий тягучий металл с самой высокой тепло- и электропроводностью, золото – ярко-желтый блестящий пластичный металл, Cu_2S – медный блеск, Ag_2S – аргентит, Cu_2O – куприт, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахит, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ – азурит, CuFeS_2 – медный колчедан или халькопирит, Au, Ag, Cu самородные.

Получение меди, серебра и золота

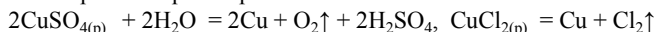
– получение меди восстановлением оксидов(в промышленности):



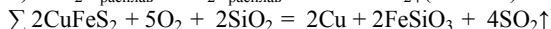
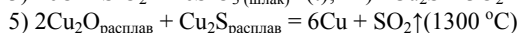
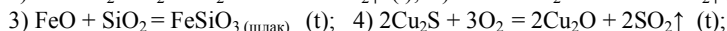
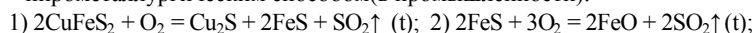
– получение меди восстановлением из растворов солей:



– электролизом растворов солей:

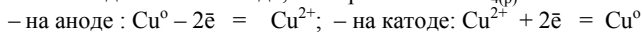


– пирометаллургическим способом(в промышленности):

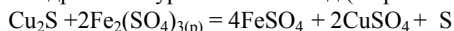


*Полученная медь используется в качестве анода при электрорафинировке,

а в качестве катода – чистая медь, электролит – $\text{CuSO}_{4(\text{р})}$:



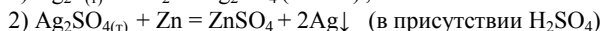
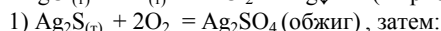
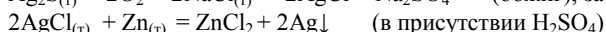
– гидрометаллургический метод (в промышленности):



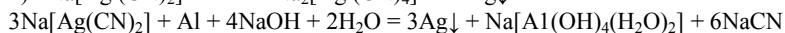
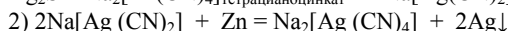
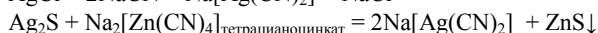
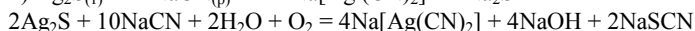
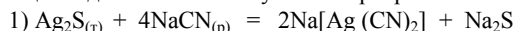
– в лаборатории:



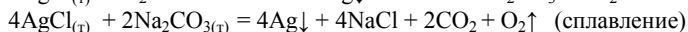
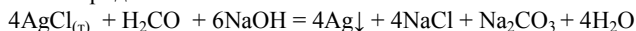
– в промышленности – из сульфидных руд



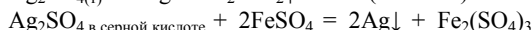
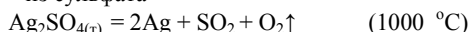
– цианидный способ получения серебра:



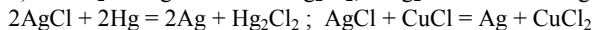
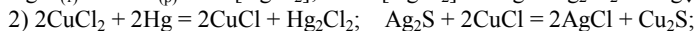
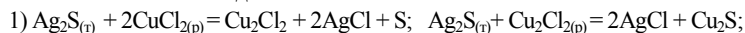
– из хлорида:



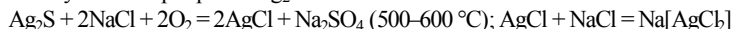
– из сульфата



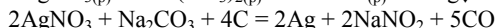
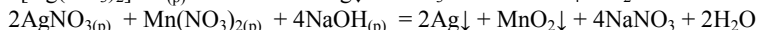
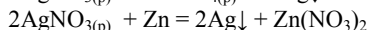
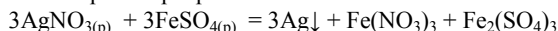
– мексиканский «холодный» способ:



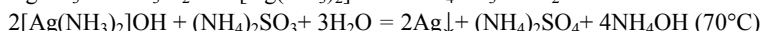
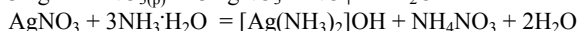
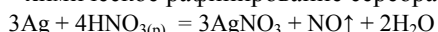
– получение серебра из Ag_2S :



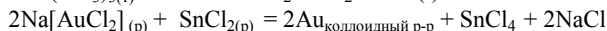
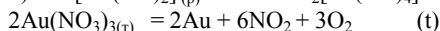
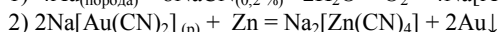
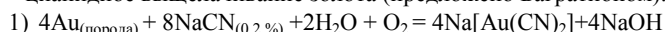
– из нитрата серебра:



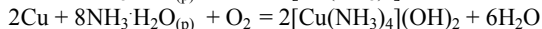
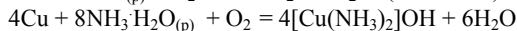
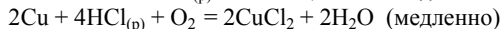
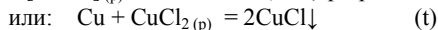
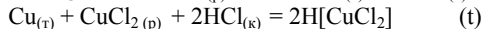
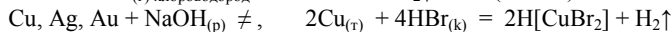
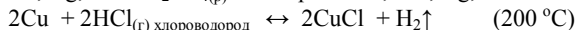
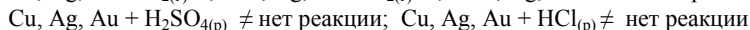
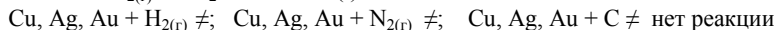
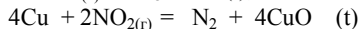
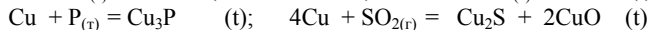
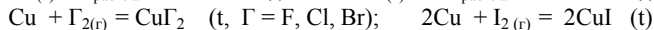
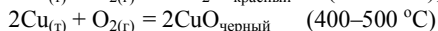
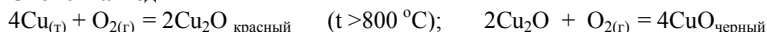
– химическое рафинирование серебра:

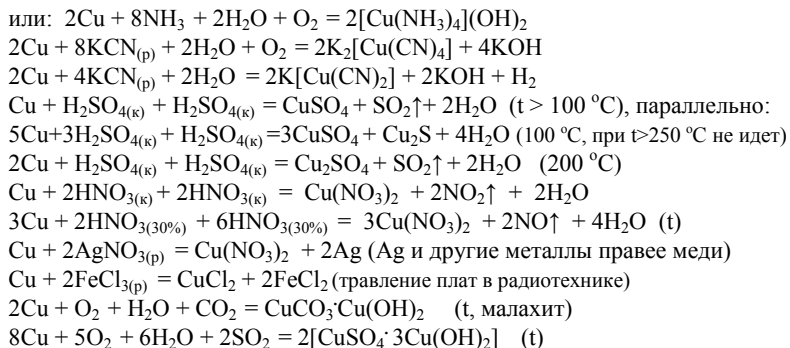


– цианидное выщелачивание золота (предложено Багратионом):

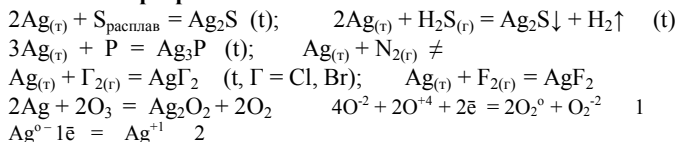


Свойства меди



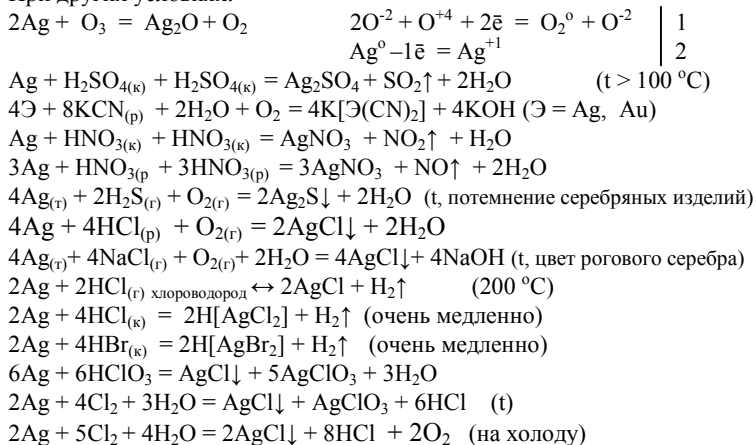


Свойства серебра

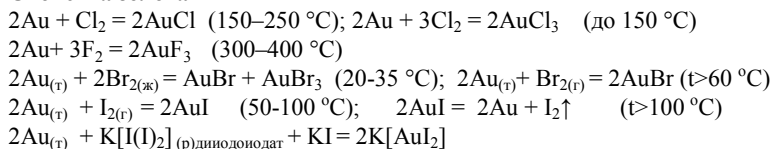


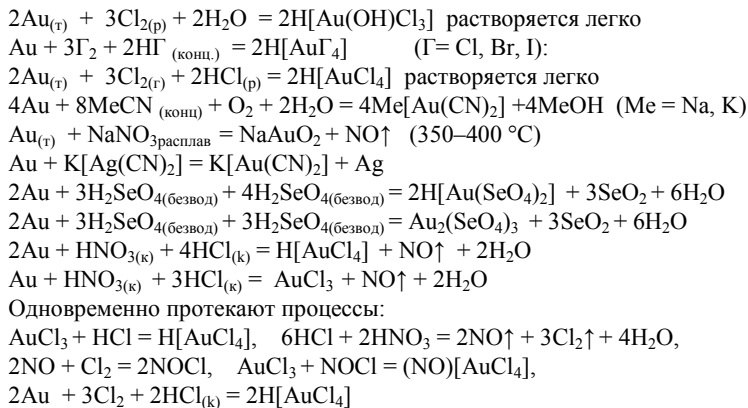
*атомные частицы O^{2-} окисляются до O_2^0 , а атомные частицы O^{+4} восстанавливаются до пероксид-ионов O_2^{-2} .

При других условиях:



Свойства золота



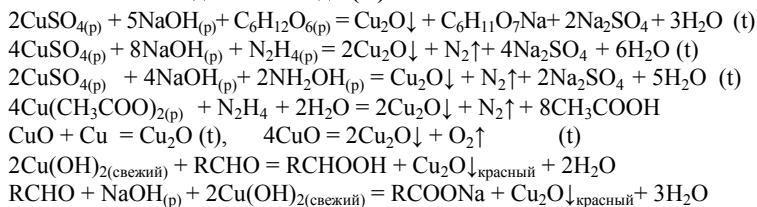


Оксиды

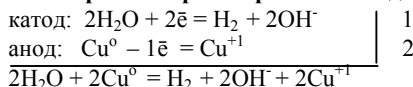
Cu_2O – красный, Ag_2O – темно-бурый, Au_2O – серо-фиолетовый – основные свойства преобладают; Cu_2O , Ag_2O и Au_2O – слабо выраженный амфотерный характер, в воде не растворяются, но при суспензировании Ag_2O создается щелочная среда; MeOH – основания средней силы; CuO – черный основной оксид со слабо выраженным амфотерным характером, Au_2O_3 – темно-коричневый амфотерный оксид.

Получение оксидов меди (I), серебра (I) и золота (I)

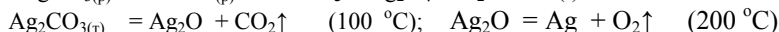
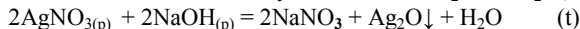
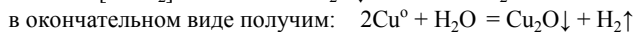
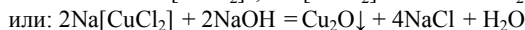
– окислением соединений меди (II):



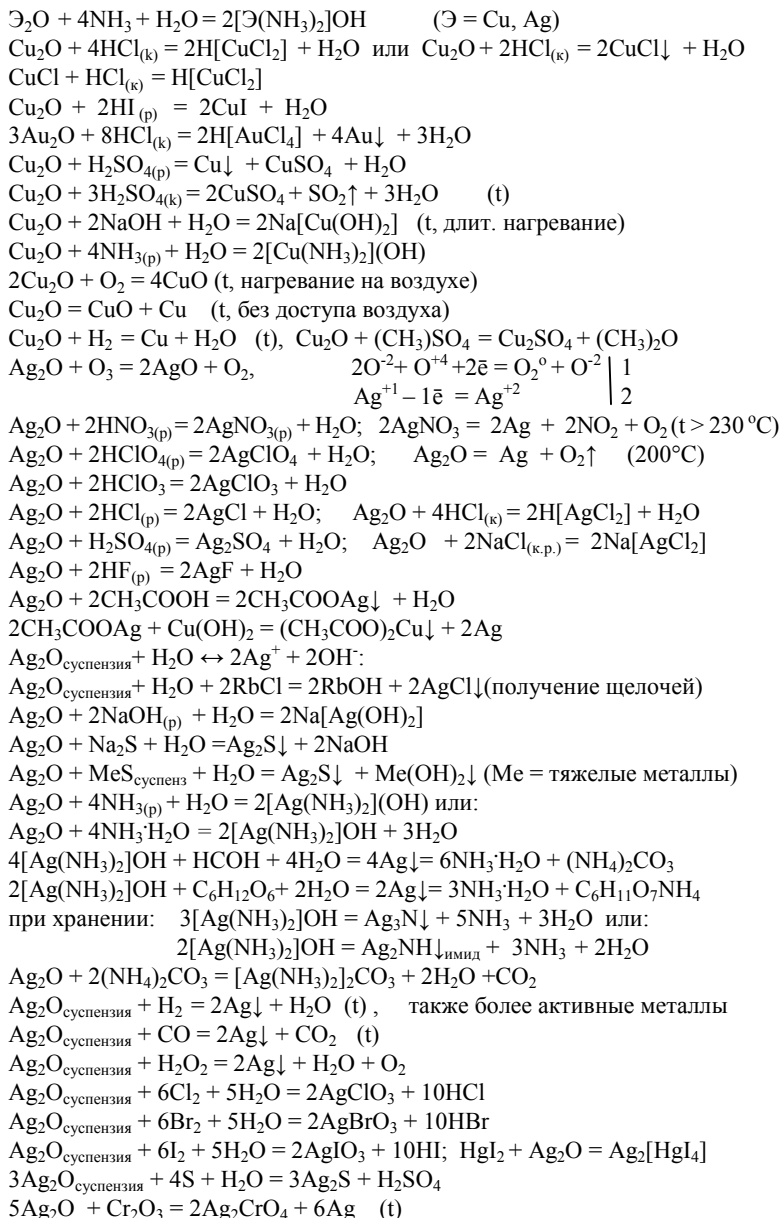
– электролизом раствора NaCl с медным анодом:

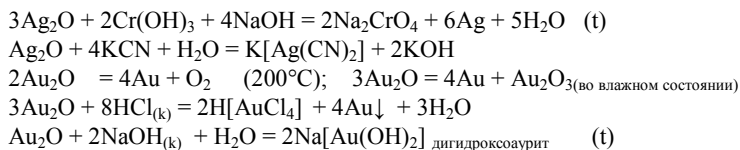


далее в электролите:



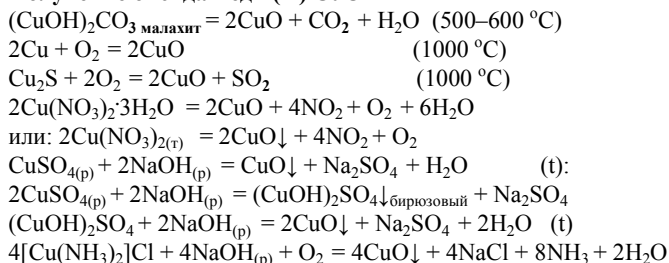
Свойства оксидов меди (I), серебра(I) и золота(I)



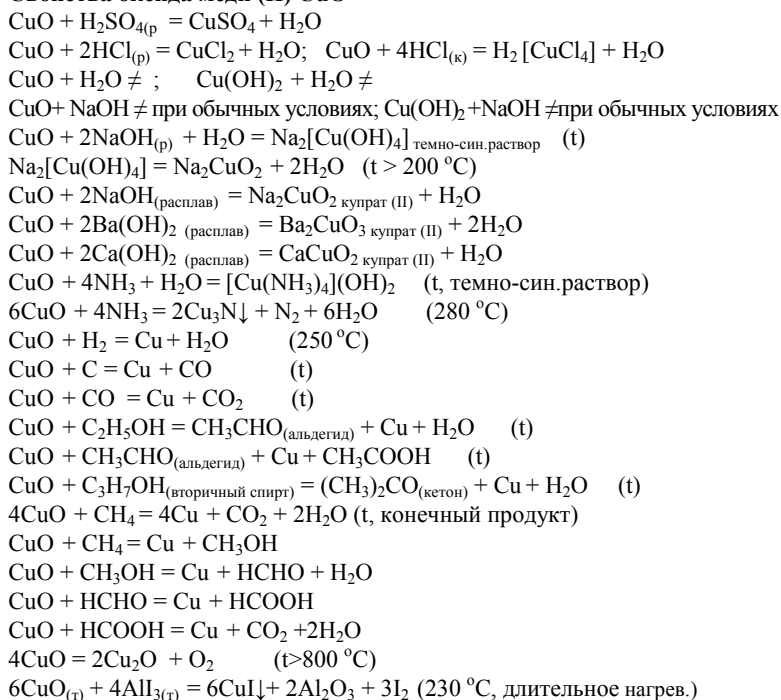


Оксиды ЭО

Получение оксида меди (II) CuO

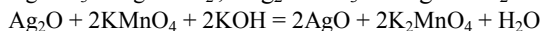
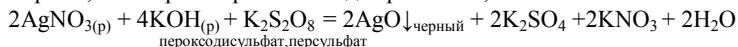


Свойства оксида меди (II) CuO



Получение оксида серебра (II) AgO

Черные, плохо растворимые в воде кристаллы, сильный окислитель



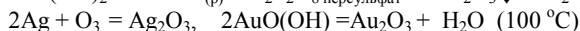
Свойства оксида серебра (II) AgO



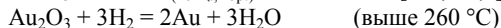
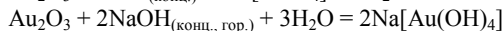
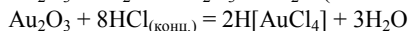
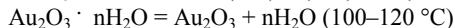
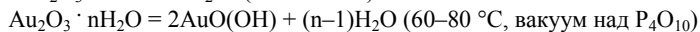
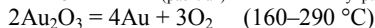
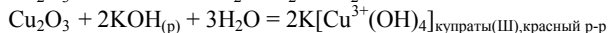
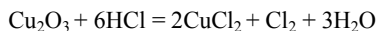
Оксиды Au_2O_3

Твердые вещества: Cu_2O_3 – красного(амфотерный), Ag_2O_3 – черного и Au_2O_3 – коричневого цветов, Cu_2O_3 Ag_2O_3 $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow$ устойчивость увеличивается, сильные окислители.

Получение Au_2O_3



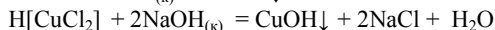
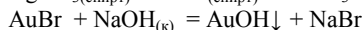
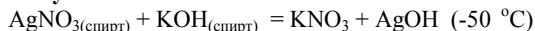
Свойства



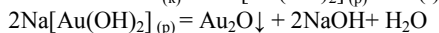
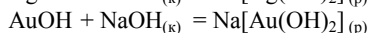
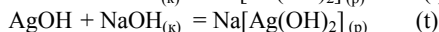
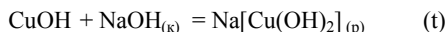
Гидроксиды ЭОН

CuOH – осаждается в виде желтого осадка, слабое основание, слабая амфотерность; AgOH – образует бесцветный раствор, существует только в растворе, синтезирован в твердом виде только при -50°C , сильное основание, очень слабая амфотерность; AuOH – осаждается в виде темно-фиолетового осадка, неустойчивое вещество с основными свойствами, очень слабая амфотерность.

Получение ЭОН



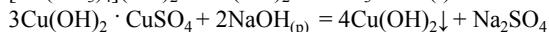
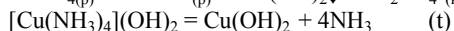
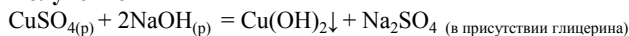
Свойства ЭОН



Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и метагидроксид

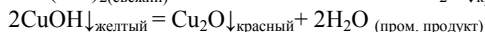
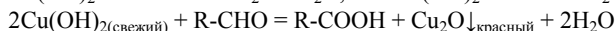
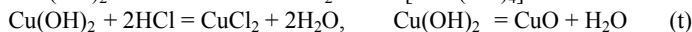
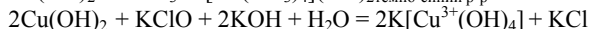
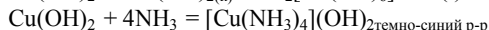
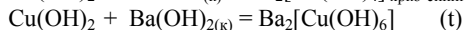
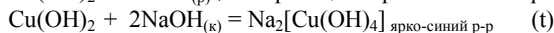
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – неустойчивый, плохо растворимый в воде амфотерный гидроксид, вещество синего цвета, окислительно-восстановительные свойства, $\text{Ag}(\text{OH})_2$ и $\text{Ag}(\text{OH})_2$ неизвестны.

Получение



Свойства

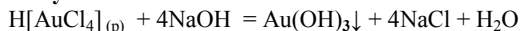
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}_{(\text{р})} \neq$ нет реакции в разбавленных растворах



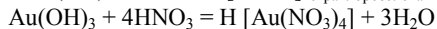
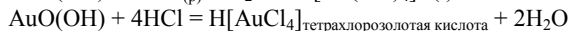
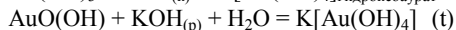
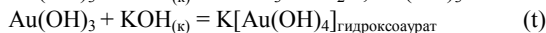
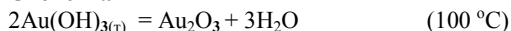
Гидроксид золота (III)

Коричневое, мало растворимое амфотерное вещество, с преобладанием кислотных свойств, $\text{Cu}(\text{OH})_3$ и $\text{Ag}(\text{OH})_3$ неизвестны.

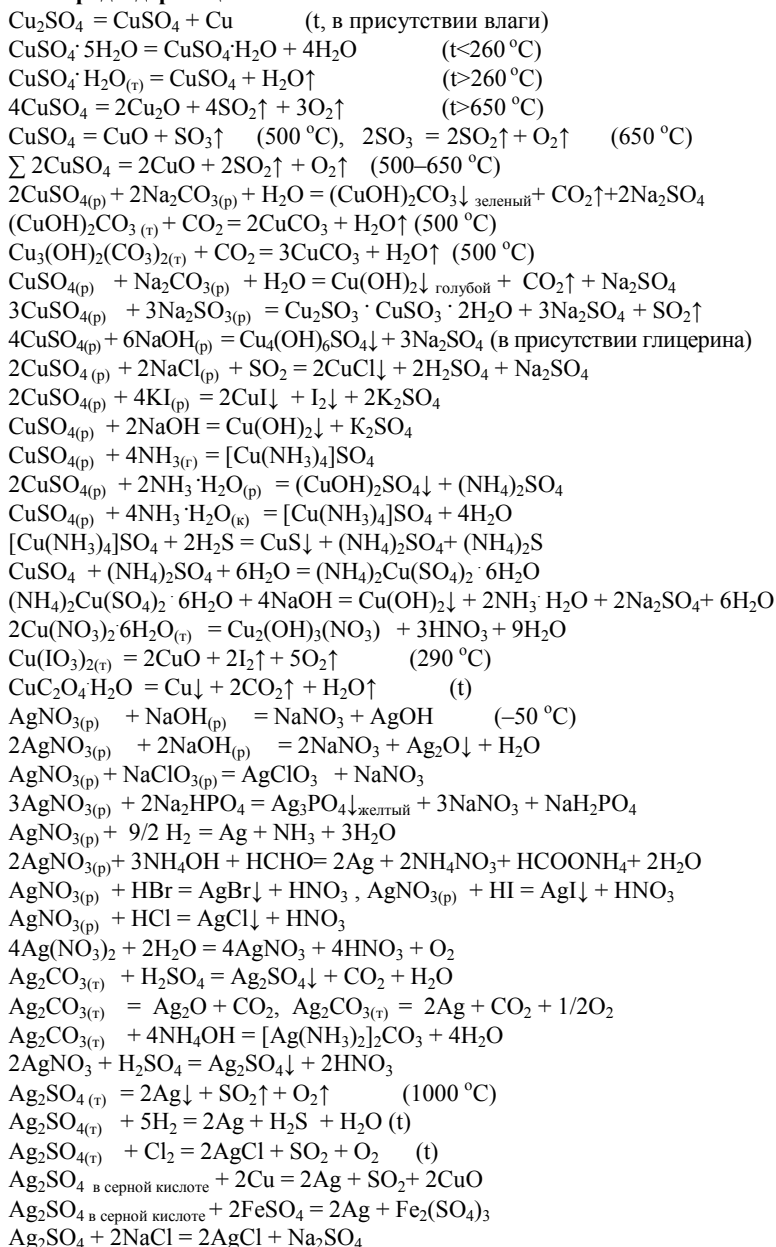
Получение

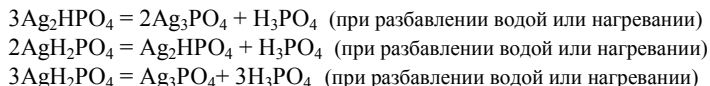


Свойства

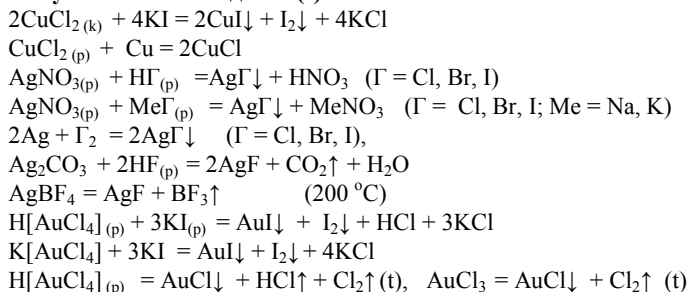


Кислородсодержащие соли

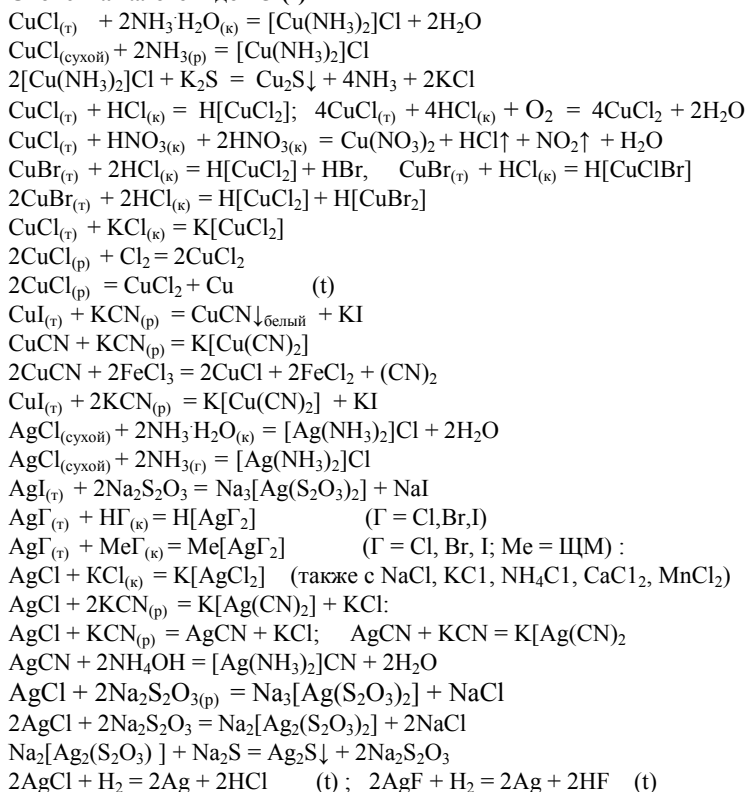


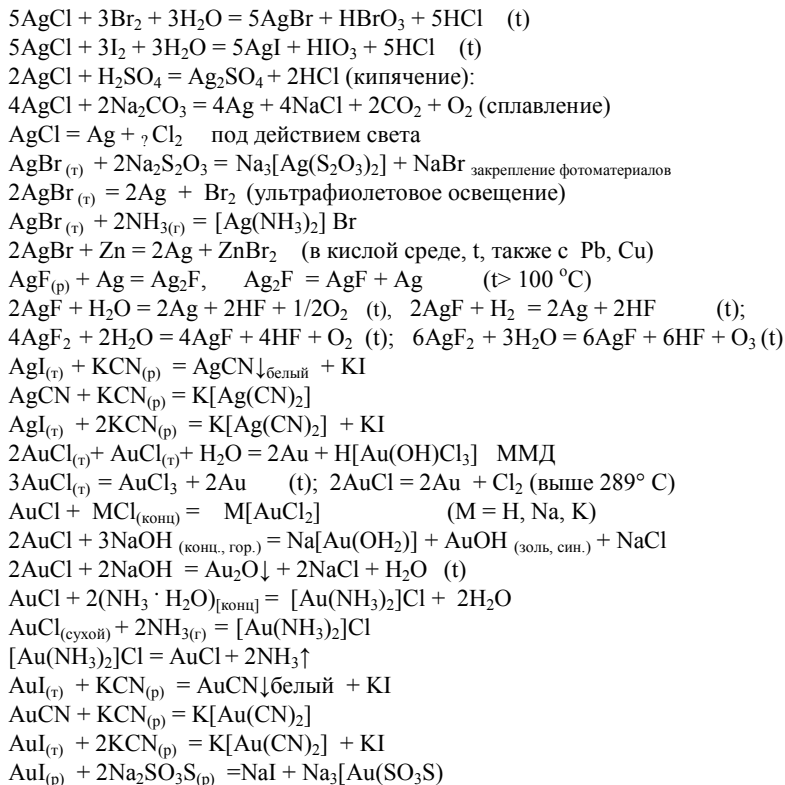


Получение галогенидов Э (I)

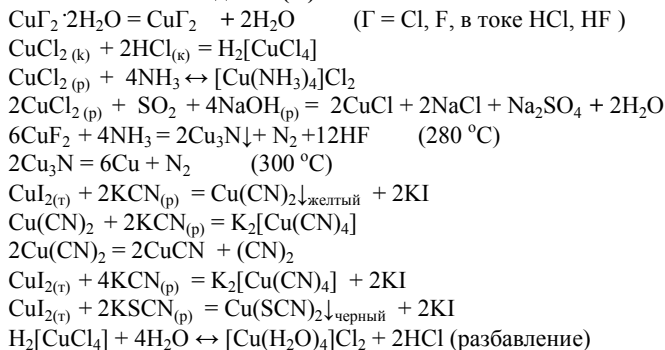


Свойства галогенидов Э (I)

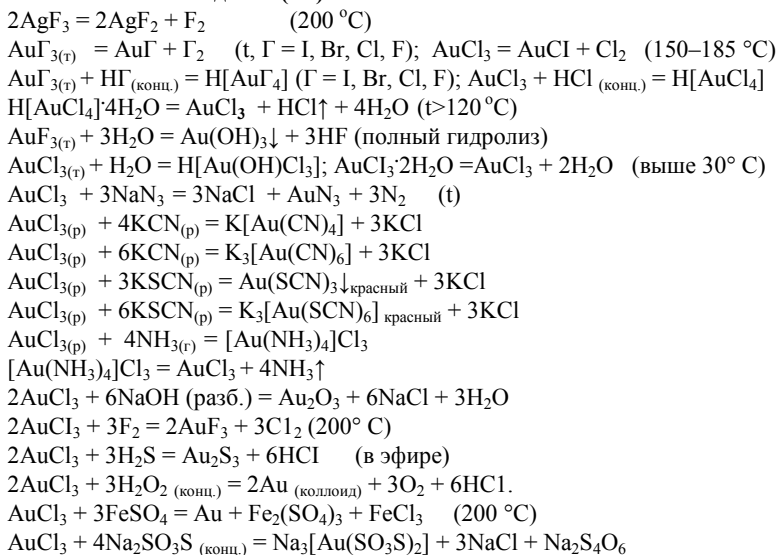




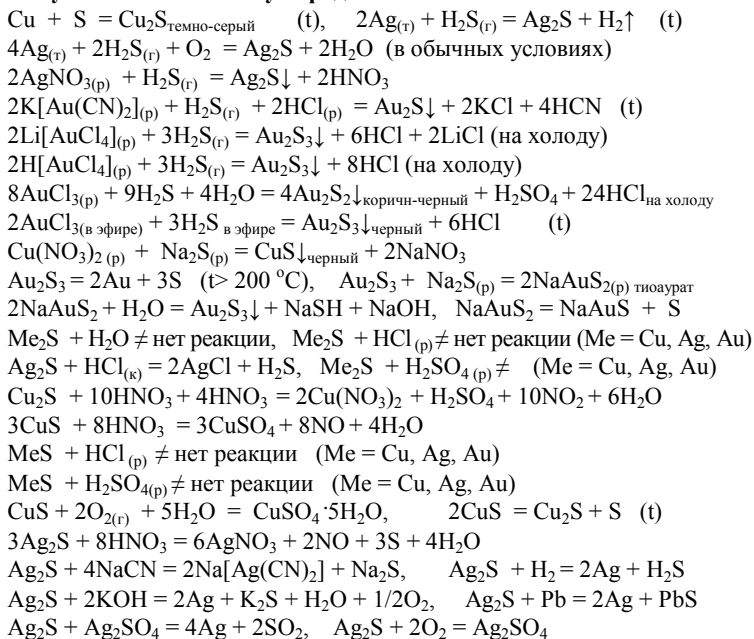
Свойства галогенидов Э (II)



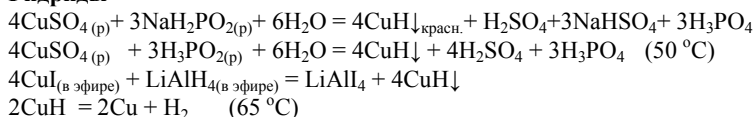
Свойства галогенидов Э (III)



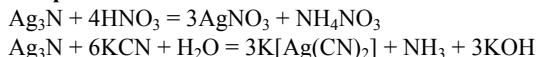
Получение и свойства сульфидов



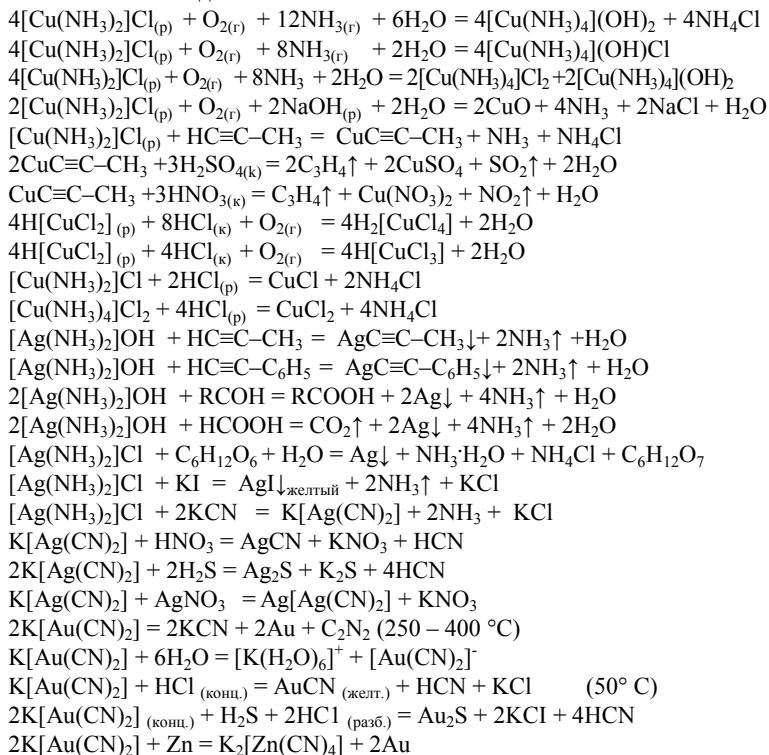
Гидриды



Нитриды

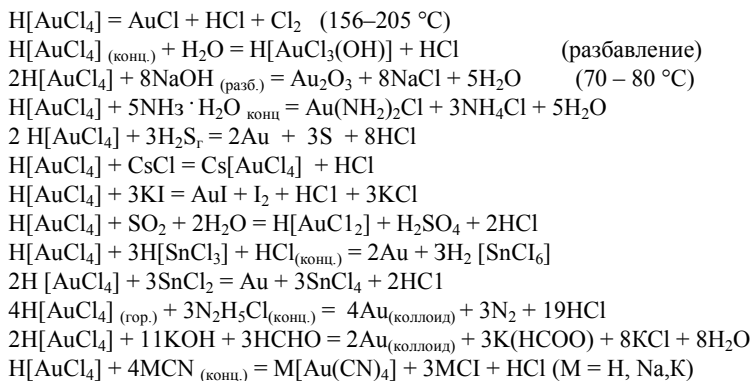


Комплексные соединения

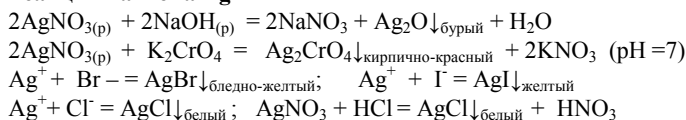


Тетрахлораурат водорода (тетрахлорозолотая кислота)

Светло-желтый, гигроскопичный, хорошо растворяется в малом количестве воды, концентрированной хлороводородной кислоте, при разбавлении изменяет состав.



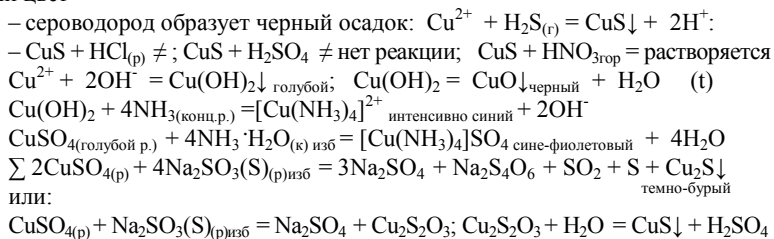
Реакция катиона Ag^+



* AgCl растворим в аммиаке, при подкислении HNO_3 аммиачного раствора снова выпадает белый осадок AgCl , $\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow_{\text{черный сульфид серебра}}$

Реакции катионов Cu^{2+}

– растворы солей Cu^{2+} окрашены в голубой цвет; Cu^{2+} окрашивает пламя в зеленый цвет



I.28. Химия платиновых металлов

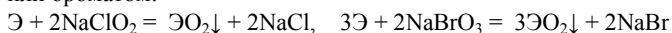
Ru , Rh , Pd и Os , Ir , Pt – блестящие серебристо-белые тугоплавкие металлы, Os – наиболее активный, Ir – более устойчив к действию хлора, Pt и Rh – более устойчивы к действию O_2 и F_2 , Pt – поглощает 100, а Pd – 900 объемов водорода, Ru и Os не растворяются даже в «царской водке», Rh и Ir в компактном виде не растворяются в «царской водке», наиболее реакционноспособны Pd и Pt : Pt растворяется в «царской водке», Pd – в азотной кислоте.

Получение

Переработка самородной платины, содержащей Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au:

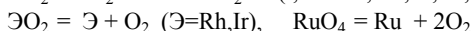
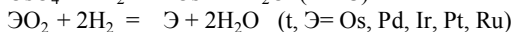
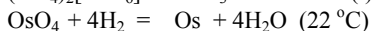
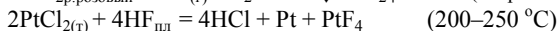
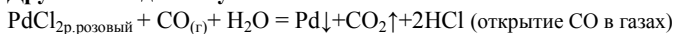
- 1) погружают в «царскую водку», при этом в раствор переходят: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})}$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]_{(\text{p})}$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{p})}$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(\text{p})}$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]_{(\text{p})}$; Ru и Os не растворяются;
- 2) раствор нагревают: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})}$ и $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{p})}$ не разрушаются, а $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]_{(\text{p})}$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(\text{p})}$ восстанавливаются: $\text{H}_2[\text{ЭCl}_6]_{(\text{p})} = \text{Э} \downarrow + 2\text{HCl} \uparrow + 2\text{Cl}_2 \uparrow$
- 3) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})}$ и $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{p})}$ выделяют в осадок:
 $\text{H}_2[\text{ЭCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2[\text{ЭCl}_6] \downarrow + 2\text{HCl}$;
- 4) осадок прокаливают: $(\text{NH}_4)_2[\text{ЭCl}_6] = 2\text{NH}_3 + 6\text{HCl} + \text{Э} \downarrow (\text{t})$;
- 5) проводят щелочную окислительную плавку Ru и Os:
 $\text{Э} + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{ЭO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} (\text{t})$ или
 $\text{Э} + \text{NaClO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ЭO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} (\text{t})$
 $\text{Э}_{(\text{r})} + 3\text{NaNO}_{3(\text{т})} + 2\text{NaOH}_{(\text{т})} = \text{Na}_2\text{ЭO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) в водном растворе восстанавливают рутенаты:
 $2\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{NaOH}$,
осматы остаются в растворе;
- 7) осматы осаждают из раствора:
 $\text{Na}_2\text{OsO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2\text{OsO}_4 + 2\text{NaCl}$ и подвергают термолизу:
 $(\text{NH}_4)_2\text{OsO}_4 = \text{N}_2 + \text{OsO}_4 + 4\text{H}_2$;
- 8) $\text{OsO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 9) раствор в «царской водке» обрабатывают сульфатом железа (II) и осаждают Au;

10) оставшиеся в растворе Rh, Pd, Ir отделяют окислением хлоритом или броматом:



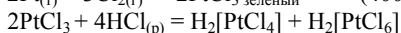
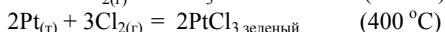
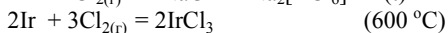
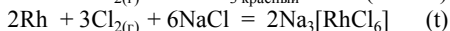
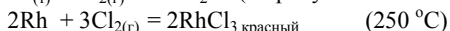
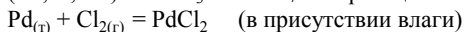
11) $\text{ЭO}_2 = \text{Э} + \text{O}_2$ ($\text{Э} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}$)

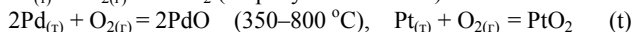
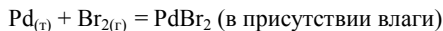
Другие методы получения



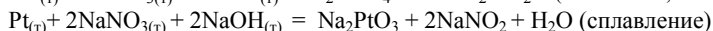
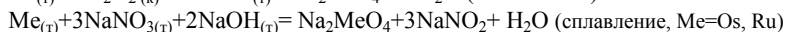
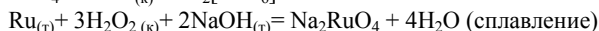
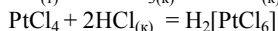
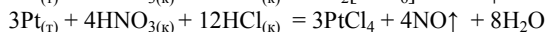
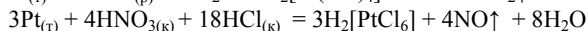
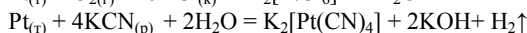
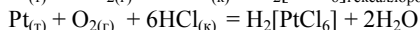
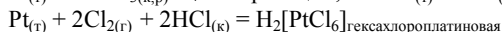
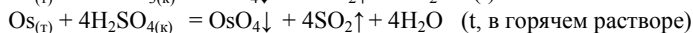
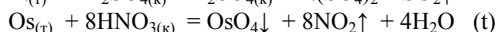
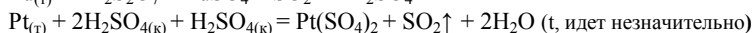
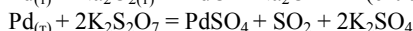
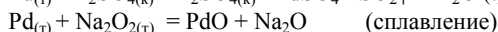
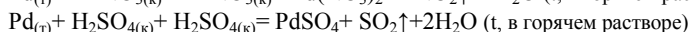
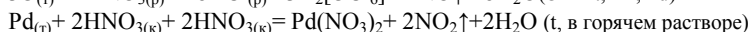
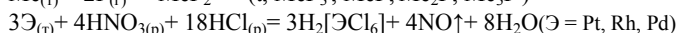
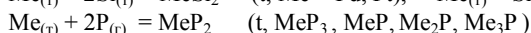
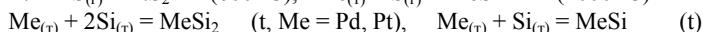
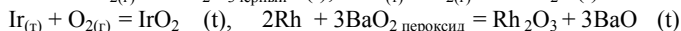
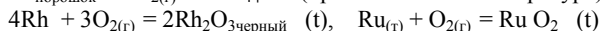
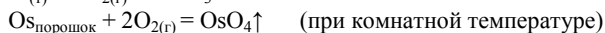
Свойства металлов

(Os, Ir, Ru) + $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \neq$ нет реакции





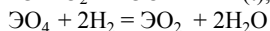
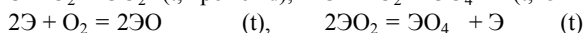
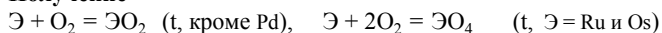
– в процессе использования Pt в качестве электродов при электролизе растворов щелочей: $2\text{Pt}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PtO}_3$



Оксиды металлов

$\text{RuO}_{2(\text{т})}$, $\text{RuO}_{4(\text{т})}$, $\text{PdO}_{(\text{т})}$, $\text{PdO}_{2(\text{т})}$, $\text{OsO}_{2(\text{т})}$, $\text{OsO}_{4(\text{т})}$, $\text{IrO}_{2(\text{т})}$, $\text{Ir}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, $\text{PtO}_{(\text{т})}$, $\text{PtO}_{2(\text{т})}$, $\text{PtO}_{3(\text{т})}$, только OsO_4 – бесцветное вещество, $\text{RuO}_{4(\text{т})}$ – оранжевого цвета, остальные черного цвета, большинство из них с водой не взаимодействуют, $\text{RuO}_{4(\text{т})}$ и $\text{OsO}_{4(\text{т})}$ в воде растворяются, оксиды родия не изучены.

Получение



Свойства оксидов металлов

PdO + кислоты \neq нет реакции, PtO \rightarrow растворяется только в «царской водке»

$2\text{Ir}_2\text{O}_3(\text{черный}) = 3\text{IrO}_2 + \text{Ir}$, ВМД

$\text{PtO}_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{p})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$

$\text{PtO}_2 + 6\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{\text{хлороплатиновая-сильная}} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{IrO}_{2(\text{т})}$, $\text{Ir}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, RhO_2 + кислоты \neq нет реакции

$\text{IrO}_{2(\text{т})}$, $\text{Ir}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, RhO_2 + щелочи \neq нет реакции

$2\text{RuO}_2 = \text{RuO}_4 + \text{Ru}$ ($t > 100^\circ\text{C}$)

2PtO_3 сильный окислитель $= 2\text{PtO}_2 + \text{O}_2$ (20°C)

$\text{PtO}_3 + 8\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$

$3\text{PtO}_3 + 2\text{NaOH}_{(\text{распл})} = \text{Na}_2\text{P}_3\text{tO}_{10} + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{RuO}_{4(\text{т})} + 4\text{NaOH}_{(\text{p})} = 2\text{Na}_2\text{RuO}_4_{\text{перрутенат}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

$2\text{RuO}_{4(\text{т})} + 4\text{NaOH}_{(\text{p})} = 2\text{Na}_2[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]_{\text{рутенат(VI)}} + \text{O}_2\uparrow$ (200°C)

$\text{RuO}_{4(\text{т})} + 10\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{H}_2[\text{RuCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2\uparrow$

$2\text{RuO}_{4(\text{т})} + 16\text{HCl}_{(\text{p})} = 2\text{RuCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2\uparrow$

$\text{RuO}_{4(\text{т})} = \text{RuO}_2 + \text{O}_2$ (200°C), $\text{RuO}_4 = \text{Ru} + 2\text{O}_2$ ($t > 200^\circ\text{C}$)

RuO_4 - в спирте взрывается, $\text{OsO}_{4(\text{т})} \rightarrow$ плавится без разложения

$\text{RuO}_{4(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2[\text{RuO}_4(\text{OH})_2] \downarrow_{\text{нейтральная среда}}$

$\text{OsO}_{4(\text{т})} + 8\text{HCl}_{(\text{к})} = \text{OsCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2\uparrow$ (только с конц. $\text{HCl}_{(\text{к})}$)

$\text{OsO}_{4(\text{т})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{OsO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (медленно)

$\text{OsO}_{4(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] = \text{H}_4\text{OsO}_6$ (нейтральная среда)

$\text{OsO}_{4(\text{т})} + 2\text{NaOH}_{(\text{к})} = \text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] \downarrow_{\text{перосмат, красный}}$

Комплексные соли

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]_{(\text{p})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \downarrow_{\text{белый, слабая}} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] = \text{Pt} \downarrow_{\text{черный}} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]_{(\text{p})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \downarrow_{\text{белый}} + 2\text{NaOH}$

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{RbCl}_{(\text{p})} = \text{Rb}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow_{\text{желтый}} + 2\text{HCl}$ (реакция открытия Rb^+)

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{p})} = (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] \downarrow_{\text{желтый}} + 2\text{HCl}$ (реакция открытия NH_4^+)

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Pt} \downarrow_{\text{черный}} + 2\text{Cl}_2$

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{KCl}_{(\text{p})} = \text{K}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow_{\text{желтый}} + 2\text{HCl}$ (реакция открытия K^+)

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{CsCl}_{(\text{p})} = \text{Cs}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow_{\text{желтый}} + 2\text{HCl}$ (реакция открытия Cs^+)

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 2\text{AgNO}_{3(\text{p})} = \text{Ag}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow_{\text{бурый}} + 2\text{HNO}_3$

$\text{H}_2[\text{PtCl}_4]_{(\text{p})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{т})} = \text{PtS} \downarrow_{\text{черный}} + 4\text{HCl}$

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{p})} + 8\text{NaOH}_{(\text{p})} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]_{(\text{p})} + 6\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Me}_2[\text{PdCl}_6]_{(\text{p})}(\text{красный}) + 4\text{MeOH}_{(\text{p})} = \text{Pd}(\text{OH})_4 \downarrow_{\text{красный}} + 6\text{MeCl}$ ($\text{Me} = \text{ЩМ}$)

$\text{MeCl}_{3(\text{p})} + 6\text{KCN}_{(\text{p})} = \text{K}_3[\text{Me}(\text{CN})_6]_{(\text{p})} + 3\text{KCl}$ ($\text{Me} = \text{Rh, Ir}$)

$2\text{KSCN}_{(\text{p})} + \text{K}_2[\text{PdCl}_4]_{(\text{p})} = \text{Pd}(\text{SCN})_2 \downarrow_{\text{красный}} + 4\text{KCl}$

$\text{Pd}(\text{SCN})_2 + 2\text{KSCN}_{(\text{p})} = \text{K}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$

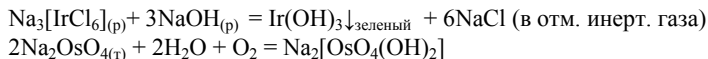
$2\text{KSCN}_{(\text{p})} + \text{K}_2[\text{PtCl}_4]_{(\text{p})} = \text{Pt}(\text{SCN})_2 \downarrow_{\text{коричневый}} + 4\text{KCl}$

$\text{Pt}(\text{SCN})_2 + 2\text{KSCN}_{(\text{p})} = \text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$

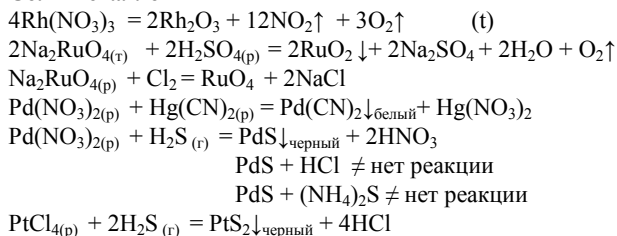
$\text{MeCl}_{3(\text{p})} + 6\text{KSCN}_{(\text{p})} = \text{K}_3[\text{Me}(\text{SCN})_6]_{(\text{p})} + 3\text{KCl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}$)

$\text{MeCl}_{3(\text{p})} + 6\text{NH}_3 = [\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ($\text{Me} = \text{Rh, Ir, Ru}$)

$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = 6\text{NH}_3 + \text{MeCl}_3$ (t)

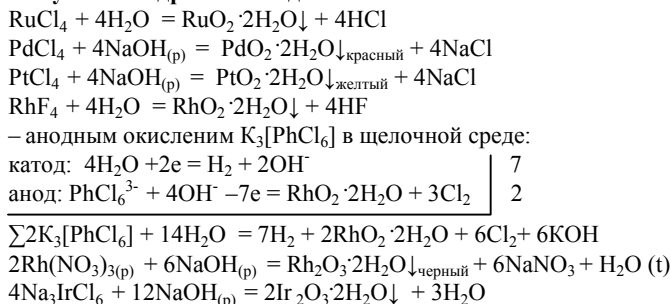


Соли металлов

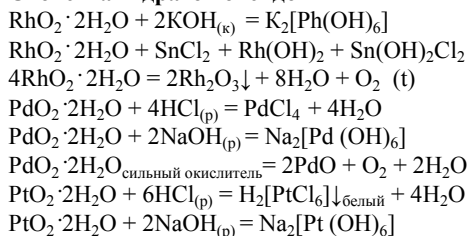


Гидраты оксидов и гидроксиды металлов

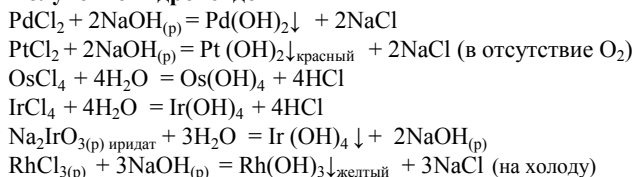
Получение гидратов оксидов

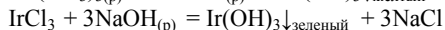


Свойства гидратов оксидов

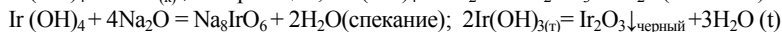
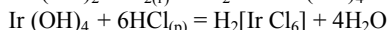
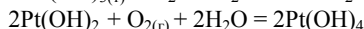
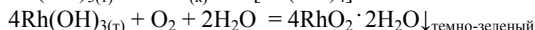
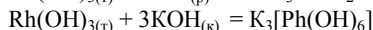
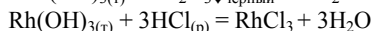
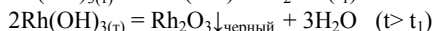
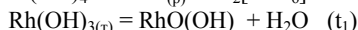
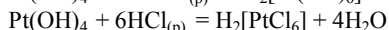
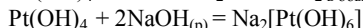
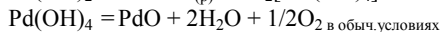
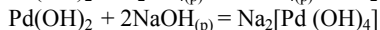
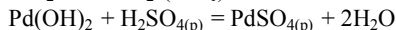
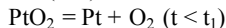
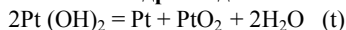


Получение гидроксидов



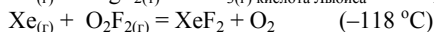
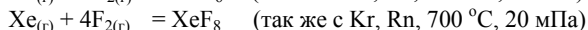
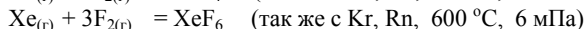
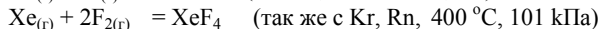
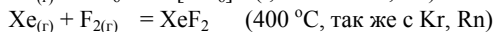


Свойства гидроксидов

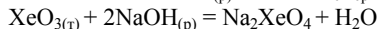
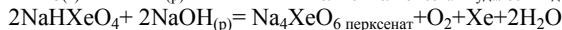
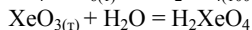
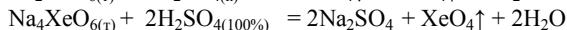
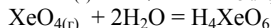
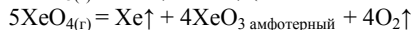
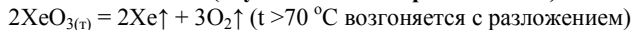


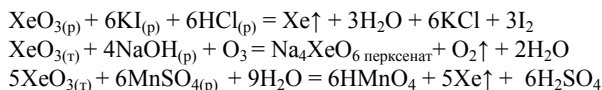
1.29. Химия благородных газов

Свойства ксенона:



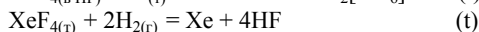
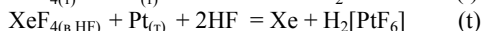
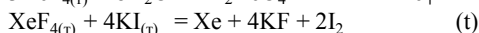
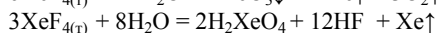
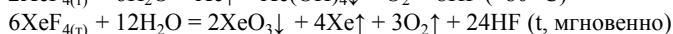
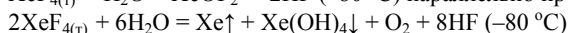
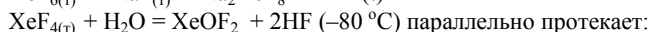
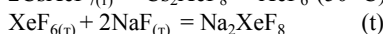
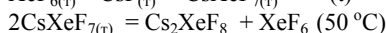
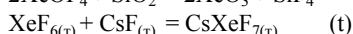
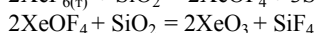
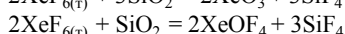
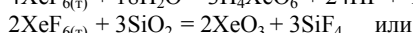
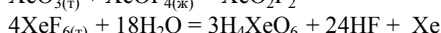
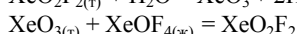
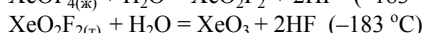
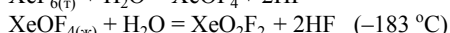
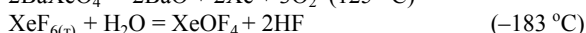
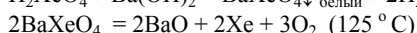
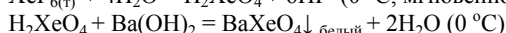
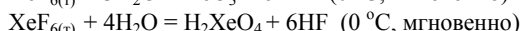
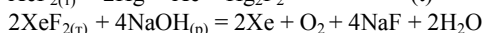
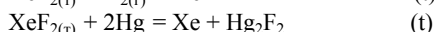
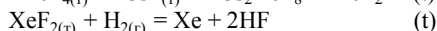
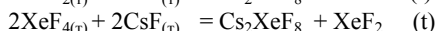
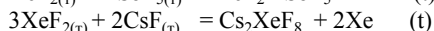
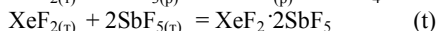
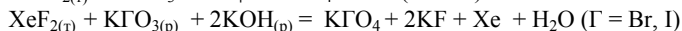
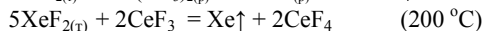
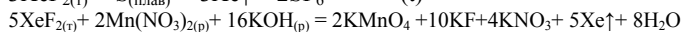
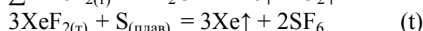
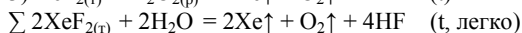
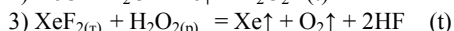
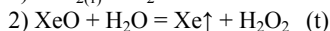
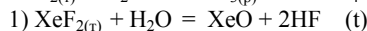
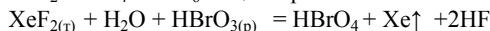
Свойства оксидов (неустойчивы и взрывоопасны):

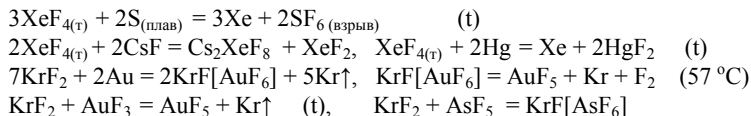




Свойства фторидов

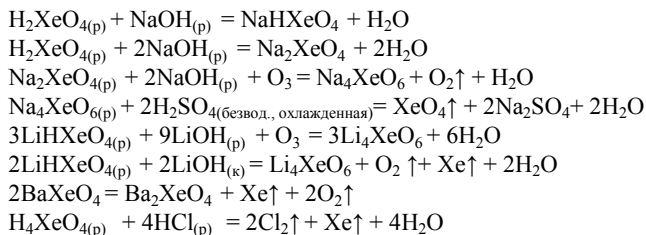
$\text{XeF}_2 < \text{XeF}_4 < \text{XeF}_6$ акцепторные свойства





Ксеноновые кислоты H_2XeO_4 и H_4XeO_6

Кислоты средней силы, существуют свободно только при низких температурах, соли – ксенаты и перксенаты соответственно.



II. РЕАКЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Главная задача химии – изучение свойств веществ и их реакционной способности по отношению к другим веществам. Эта реакционная способность может быть выражена не только качественно, но и количественно, что не всегда осуществляется в обучении в должной мере.

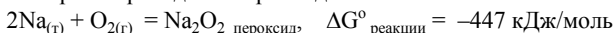
Важнейшей количественной характеристикой реакционной способности веществ является изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$), которую в ряде случаев можно считать соответствующей стандартной ($\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$).

При горении щелочных металлов в атмосфере кислорода обычно образуются различные продукты.

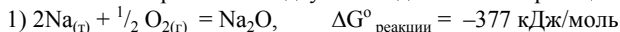
- Литий образует нормальный оксид:



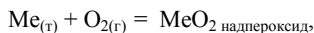
- Натрий переходит в пероксид:



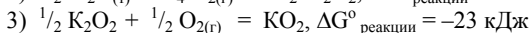
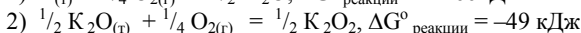
что связано с протеканием двух последовательных реакций:



- Калий, рубидий и цезий при этих условиях образуют надпероксиды (супероксиды)



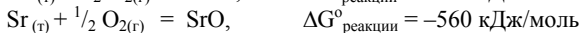
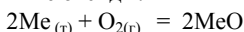
что связано с протеканием трех последовательных реакций (в расчете на 1 моль эквивалентов калия):



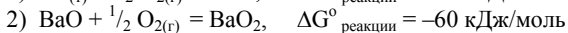
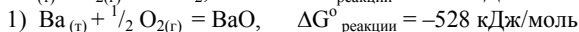
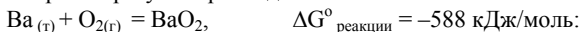
Отсюда в соответствии с законом Гесса получим:



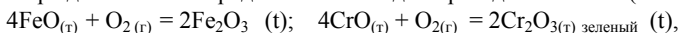
- Магний, бериллий и щелочноземельные металлы, кроме бария, образуют нормальные оксиды:



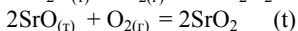
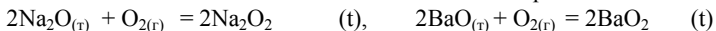
- Барий образует пероксид:



- При действии кислорода низшие оксиды переходят в высшие (окисляются):

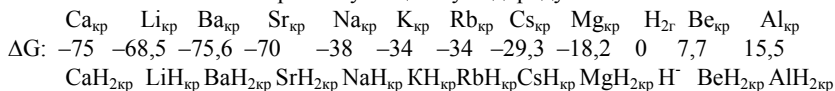


а оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов – в пероксиды:

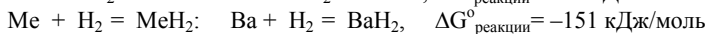
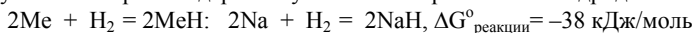


Синтезом из простых веществ можно получить только те гидриды металлов, образование которых сопровождается выделением большого количества теплоты, так как для этих реакций $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} < 0$.

В представленном нами ряду реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу водороду



металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления в гидриде. Металлы, стоящие в данном ряду до водорода, непосредственно взаимодействуют с ним при стандартных условиях с образованием гидридов:



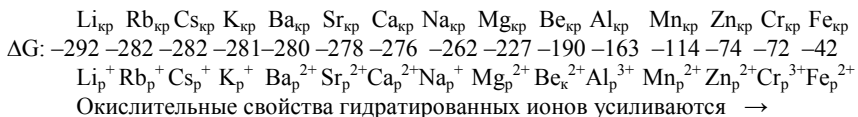
Впереди стоящий металл вытесняет (восстанавливает) последующие металлы из их гидридов в твердофазных реакциях:



Металлы, стоящие после водорода, не взаимодействуют с ним.

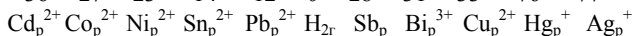
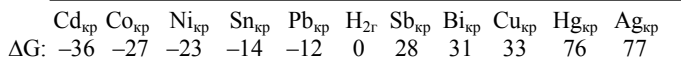
В ряду реакционной способности простых веществ металлов (соответствует классическому ряду стандартных электродных потенциалов):

Восстановительные свойства простых веществ понижаются \rightarrow



Окислительные свойства гидратированных ионов усиливаются \rightarrow

Восстановительные свойства простых веществ понижаются \rightarrow



Окислительные свойства гидратированных ионов усиливаются \rightarrow

металлы расположены по возрастанию значения ΔG° перехода простого вещества металла в гидратированный ион и сопоставлены со значением ΔG° перехода иона водорода в простое вещество водород. Для удобства сравнения расчеты ΔG° перехода выполнены на единицу степени окисления. Например, если ΔG° перехода $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{3+}$ составляет $-200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то на единицу степени окисления получим: $-200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / 3 = -66,67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

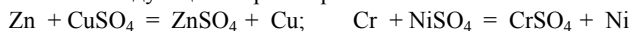
В представленном ряду простые вещества металлы делятся на две группы:

1. Простые вещества металлы, расположенные до простого вещества водорода, для которых характерна самопроизвольная реакция окисления гидратированными ионами водорода (кислотами) и $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} < 0$.

2. Простые вещества металлы, расположенные после простого вещества водорода, для которых не осуществляется самопроизвольная реакция окисления гидратированными ионами водорода и $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$.

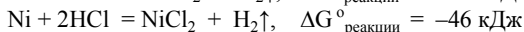
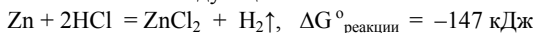
Из этого ряда легко определить возможность осуществления реакций между металлами в верхней строчке и ионами в нижней строчке, а также реакционную способность металлов по отношению к одному и тому же веществу:

- Каждый предыдущий металл, не реагирующий при обычных условиях с водой, вытесняет последующий из растворов его солей:



- Чем дальше друг от друга удалены металл (восстановитель) и ион металла (окислитель), тем полнее идет реакция. При близком их расположении взаимодействие до конца не осуществляется и устанавливается химическое равновесие.

- Реакционная способность (восстановительная активность) впереди стоящего металла выше последующего:



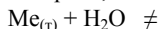
Видно, что простое вещество цинк более реакционноспособно, чем простое вещество никель.

Помните: Mg не вытесняет Zn из растворов его солей, Al не вытесняет Cu из раствора CuSO_4 .

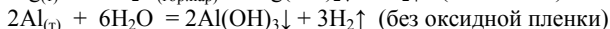
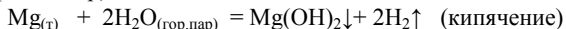
- Металлы до Mg при обычных условиях вытесняют водород из воды, поэтому они не вытесняют последующие металлы из водных растворов их солей:



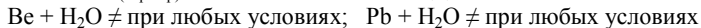
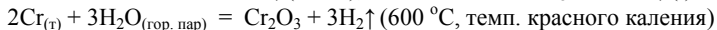
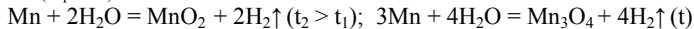
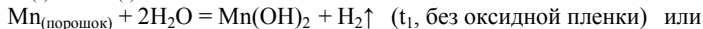
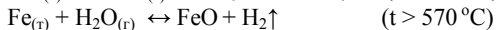
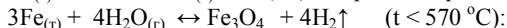
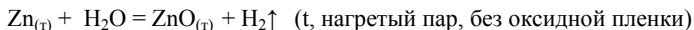
- Металлы, стоящие после водорода, с водой не реагируют:



- Металлы от Mg до H_2 взаимодействуют с водой только при нагревании (перегретый пар) и снятии оксидной пленки:



При еще более жестких условиях основные и амфотерные гидроксиды разрушаются:



- Металлы до водорода вытесняют водород из разбавленных растворов кислот-неокислителей и образуют соответствующие соли металлов в низших степенях окисления:



так как гидратированные ионы водорода проявляют слабо выраженные окислительные свойства и имеет место реакция: $\text{MeCl}_3 + \text{H}^0 = \text{MeCl}_2 + \text{HCl}$

Указанный ряд реакционной способности простых веществ металлов отражает закономерности, присущие металлам по отношению к водным растворам кислот и солей, когда концентрации ионов в растворах составляют 1 моль/л.

Представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к кислороду и воде, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в оксиде (он отличается от ряда стандартных электродных потенциалов):

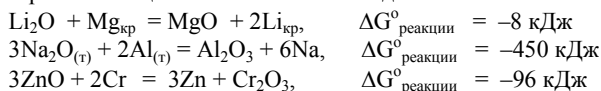
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow													
ΔG° :	$\text{Ca}_{\text{кр}}$	$\text{Be}_{\text{кр}}$	$\text{Mg}_{\text{кр}}$	$\text{Li}_{\text{кр}}$	$\text{Sr}_{\text{кр}}$	$\text{Ba}_{\text{кр}}$	$\text{Al}_{\text{кр}}$	$\text{Na}_{\text{кр}}$	$\text{K}_{\text{кр}}$	$\text{Zn}_{\text{кр}}$	$\text{Rb}_{\text{кр}}$	$\text{Cs}_{\text{кр}}$	
	-302	-291	-285	-281	-280	-264	-264	-189	-166	-160	-147	-137	
	$\text{CaO}_{\text{кр}}$	$\text{BeO}_{\text{кр}}$	$\text{MgO}_{\text{кр}}$	$\text{Li}_2\text{O}_{\text{кр}}$	$\text{SrO}_{\text{кр}}$	$\text{BaO}_{\text{кр}}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{кр}}$	$\text{K}_2\text{O}_{\text{кр}}$	ZnO	Rb_2O	Cs_2O	
Окислительные свойства оксидов усиливаются \rightarrow													

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow										
ΔG° :	$\text{Sn}_{\text{кр}}$	$\text{H}_{2\text{г}}$	$\text{Cd}_{\text{кр}}$	$\text{Co}_{\text{кр}}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}$	$\text{Pb}_{\text{кр}}$	$\text{Cu}_{\text{кр}}$	$\text{Hg}_{\text{кр}}$	$\text{Au}_{\text{кр}}$	$\text{Ag}_{\text{кр}}$
	-129	-119	-115	-107	-106	-95	-65	-29,3	-13	-6
	SnO	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$\text{CdO}_{\text{кр}}$	$\text{CoO}_{\text{кр}}$	$\text{NiO}_{\text{кр}}$	$\text{PbO}_{\text{кр}}$	$\text{CuO}_{\text{кр}}$	$\text{HgO}_{\text{кр}}$	$\text{Au}_2\text{O}_{3\text{кр}}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{\text{кр}}$
Окислительные свойства оксидов усиливаются \rightarrow										

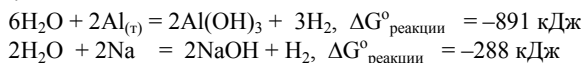
Слева направо происходит уменьшение реакционной способности простых веществ по отношению к кислороду и воде.

В этом ряду активные металлы –восстановители $\text{Na}_{\text{кр}}$, $\text{K}_{\text{кр}}$, $\text{Rb}_{\text{кр}}$, $\text{Cs}_{\text{кр}}$ оказались значительно правее, что связано с образованием этими металлами преимущественно пероксидов и надпероксидов.

●Металл, стоящий в этом ряду левее любого другого металла, может вытеснять правее стоящие металлы из их оксидов:

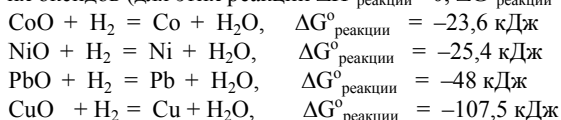


●Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, могут вытеснять водород из воды:



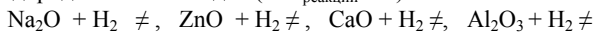
Однако $\text{Mg}_{\text{кр}}$, $\text{Mn}_{\text{кр}}$, $\text{Cr}_{\text{кр}}$, $\text{Zn}_{\text{кр}}$, $\text{Sn}_{\text{кр}}$, $\text{Fe}_{\text{кр}}$ при обычных условиях не реагируют с водой. Эти реакции возможны только при жестких условиях (см. с. 202).

●Металлы, стоящие правее водорода, могут быть восстановлены водородом из их оксидов (для этих реакций $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} < 0$, $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} < 0$):

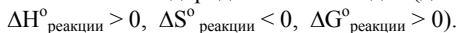


●Металлы, стоящие в представленном ряду правее водорода, не вытесняют водород из воды при стандартных условиях (для этих реакций $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$).

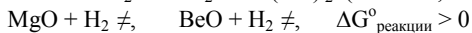
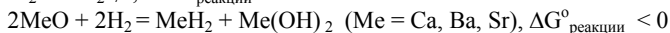
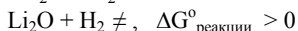
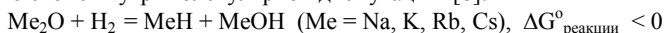
●Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, не могут быть восстановлены водородом из их оксидов ($\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$):



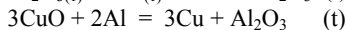
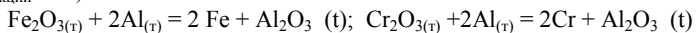
Отсюда следует, что щелочные и щелочноземельные металлы не могут быть восстановлены водородом из их оксидов (для этих реакций



●Однако эти оксиды могут реагировать с водородом с образованием гидридов по схеме внутримолекулярной дисмутации [8]:



Из представленного ряда также следует, что алюминотермией могут быть получены только те металлы, которые стоят правее алюминия (для этих реакций $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} < 0$):

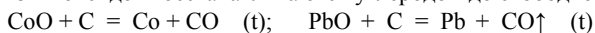


●Алюминотермией не получают металлы, стоящие до алюминия (для этих реакций $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$):



При высокой температуре С или СО восстанавливают оксиды металлов частично или полностью.

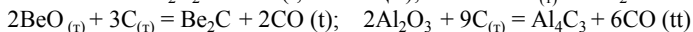
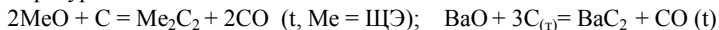
●Металлы правее цинка в ряду стандартных электродных потенциалов (СЭП) из их оксидов восстанавливаются углеродом до свободного состояния:



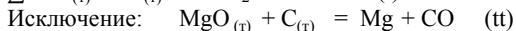
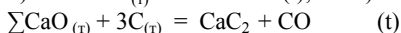
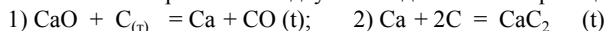
Эти реакции эндотермичны и не протекают при стандартных условиях ($\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$). Однако энтропия каждой системы сильно возрастает, так что энтропийное слагаемое энергии Гиббса имеет отрицательный знак. С увеличением температуры это слагаемое начинает преобладать над энтальпийным членом, в результате чего $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$ и реакция становится возможной.

Оксид цинка восстанавливается при очень сильном нагревании.

●Оксиды активных металлов до цинка в ряду СЭП не выделяют свободный металл при действии углерода, а образуют соответствующие карбиды при высоких температурах:

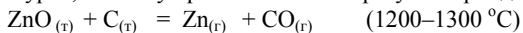


Связано это с протеканием двух последовательных реакций:

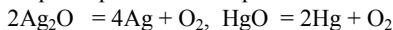


Эти реакции эндотермичны, и при стандартных условиях для них $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$, однако $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$, поэтому при высоких температурах $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, и реакции образования карбидов возможны.

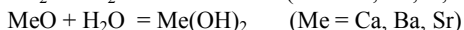
● Металлы правее цинка взаимодействуют с углеродом при более высоких температурах, поэтому практически не образуют карбиды:



● При нагревании легче разлагаются оксиды благородных металлов и ртути:

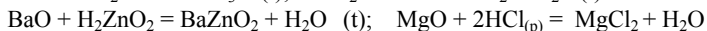
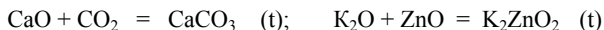


● Основные оксиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, растворяются в воде с образованием щелочей:

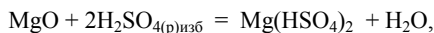


Все другие основные оксиды в воде в обычных условиях нерастворимы.

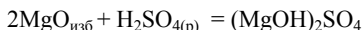
● Основные оксиды реагируют с кислотами в обычных условиях, с кислотными и амфотерными оксидами, а также с амфотерными гидроксидами – при нагревании или плавлении:



● В реакциях основных оксидов с многоосновными кислотами (избыток) образуются кислые соли:

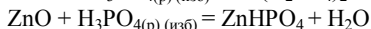
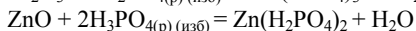
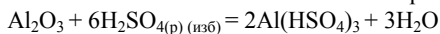


а в избытке оксида многокислотного основания – основные соли:

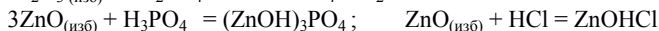
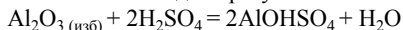


Амфотерные оксиды (Al_2O_3 , ZnO , BeO , PbO , SnO и т.д.) реагируют с кислотами и щелочами, основными и кислотными оксидами (при нагревании или сплавлении). В реакциях с кислотами они ведут себя как основные оксиды, а в реакциях с основаниями – как кислотные оксиды:

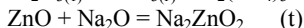
● в избытке многоосновной кислоты образуются кислые соли:



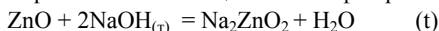
● в избытке оксида образуются основные соли:



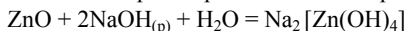
● с кислотными и основными оксидами они образуют средние соли:



● при сплавлении со щелочами амфотерные оксиды образуют средние соли:

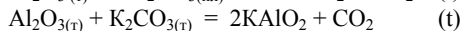
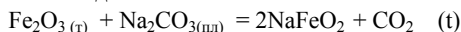


● с водными растворами щелочей образуют комплексные соли:



● с нерастворимыми основаниями амфотерные оксиды не взаимодействуют в обычных условиях

• при сплавлении с солями летучих кислот амфотерные оксиды вытесняют кислотные оксиды:

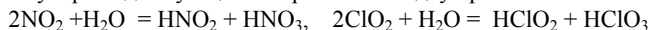


• амфотерные оксиды с водой не реагируют, что объясняется большой прочностью кристаллической структуры, преимущественно ионного типа.

• двойные оксиды (смешанно-валентные оксиды) с кислотами образуют две соли:



Кислотные оксиды (ангидриды кислот – продукт отщепления воды от соответствующей кислоты) в воде в различной степени растворимы и с ней реагируют, кроме SiO_2 . При этом образуются кислотные гидроксиды, в которых сохраняется степень окисления атомной частицы неметалла. У оксидов NO_2 и ClO_2 нет соответствующих кислотных гидроксидов, при их растворении в воде происходит межмолекулярная дисмутация с образованием двух различных кислот:



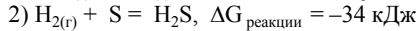
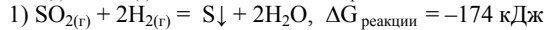
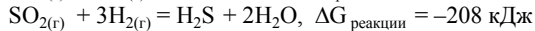
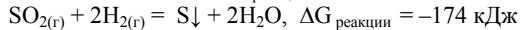
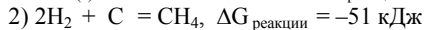
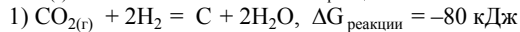
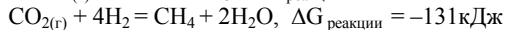
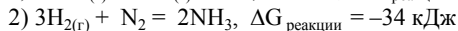
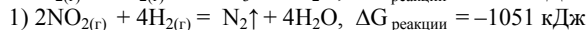
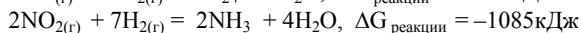
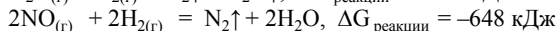
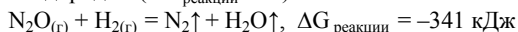
Представлен ряд реакционной способности простых веществ неметаллов по отношению к простому веществу кислороду и сложному веществу воде, в котором неметаллы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления неметалла в оксиде:

Восстановительные свойства простых веществ понижаются \rightarrow

	Si	B	P ₄	H ₂	C	S	C	S	N ₂	N ₂	N ₂	Cl ₂	N ₂	Cl ₂	N ₂	Cl ₂
ΔG° :	-213	-199	-135	-114	-98,5	-75	-68,5	-62	11,4	13	23	30	43	46	52	57
	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₄ O ₁₀	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	CO	SO ₃	N ₂ O ₅	NO ₂	N ₂ O ₃	ClO ₂	NO	Cl ₂ ON ₂ O	Cl ₂ O ₇	

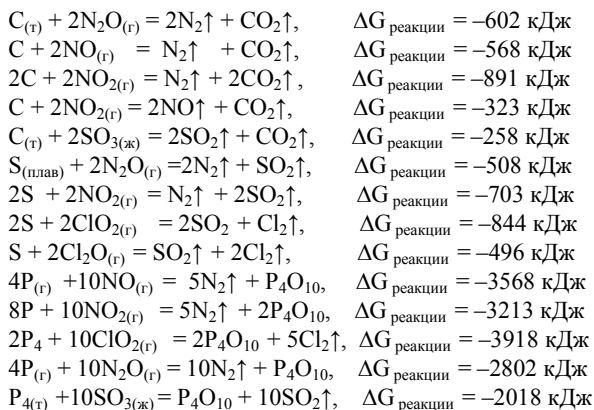
Окислительные свойства оксидов усиливаются \rightarrow

• В этом ряду неметаллы правее водорода могут быть восстановлены из их оксидов водородом ($\Delta G_{\text{реакции}} < 0$):



• В этом ряду впереди стоящий неметалл восстанавливает последующие из их оксидов:





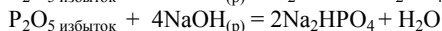
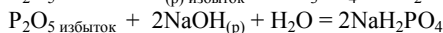
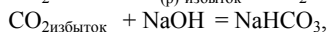
● В этом ряду неметаллы до водорода не могут быть восстановлены водородом из их оксидов при стандартных условиях.

Химические реакции

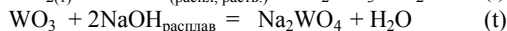
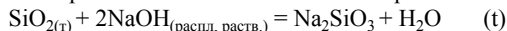


для которых $\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$, могут протекать только при очень высоких температурах, так как $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$ и энтропийное слагаемое энергии Гиббса имеет отрицательный знак. При определенных высоких значениях температуры это слагаемое начинает преобладать над энтальпийным членом.

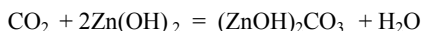
● Растворимые кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями в обычных условиях с образованием кислых или средних солей:



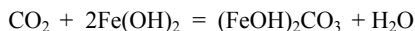
● Большинство нерастворимых кислотных оксидов взаимодействуют с основаниями при сплавлении или сильном нагревании:



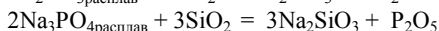
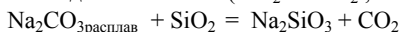
● CO_2 реагирует при нагревании с некоторыми амфотерными гидроксидами ($Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$) с образованием нерастворимых основных солей: $((BeOH)_2CO_3$, $(CuOH)_2CO_3$, $(PbOH)_2CO_3$, $(ZnOH)_2CO_3$:



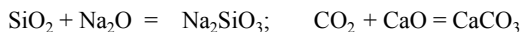
Такие же основные соли образуются в избытке многокислотного основания при умеренном нагревании:



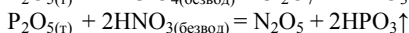
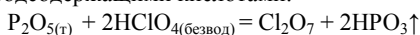
● Нелетучие кислотные оксиды вытесняют при сплавлении летучие кислотные оксиды из их солей ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$):



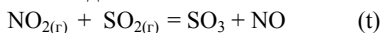
● Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами при нагревании:



● Кислотные оксиды не взаимодействуют друг с другом или с кислотами, но сильный дегидратирующий кислотный оксид взаимодействует с безводными кислородсодержащими кислотами:



● Имеют место также окислительно-восстановительные реакции между кислотными оксидами:

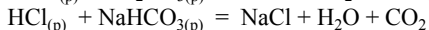
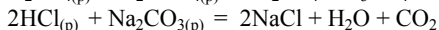
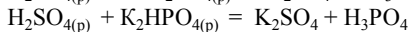
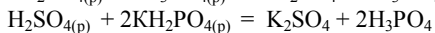
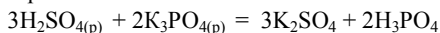


● Кислотные оксиды образованы не только неметаллами, но также металлами (в основном d-элементами) в высших степенях окисления (V_2O_5 , CrO_3 , WO_3 , MoO_3 , Mn_2O_7 , OsO_4):

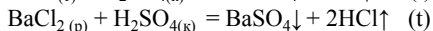
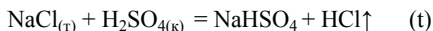


Большинство кислотных оксидов неметаллов имеет молекулярную кристаллическую решетку: $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{NO}_{2(\text{г})}$, $\text{SO}_{3(\text{лж})}$, $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{лж})}$, $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{тл})}$, $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{тл})}$, $\text{SeO}_{2(\text{тл})}$, $\text{TeO}_{2(\text{тл})}$ (лж – летучая жидкость, тл – твердое летучее вещество), $\text{SiO}_{2(\text{т})}$ – вещество с атомной кристаллической решеткой.

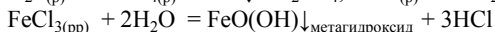
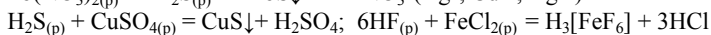
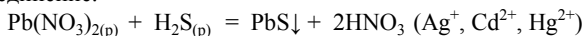
Сильные кислоты взаимодействуют с растворами средних и кислых солей более слабых или летучих кислот по принципу «сильные кислоты вытесняют из растворов солей более слабые кислоты»:



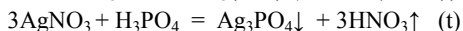
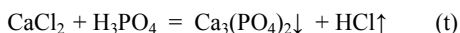
Сильные кислоты взаимодействуют с солями или растворами солей других сильных кислот, если при этом образуется нерастворимая соль или летучая кислота:



В нарушение общеизвестного правила – «сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей» – можно осуществить противоположный процесс, если в результате реакции образуется малорастворимое или устойчивое комплексное соединение:



Аналогично нелетучая кислота средней силы (H_3PO_4) вытесняет сильные летучие кислоты (HCl , HNO_3) из их солей при условии образования нерастворимой соли:

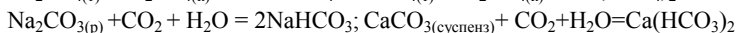
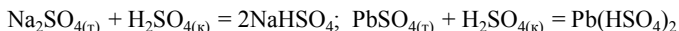


Кислоты взаимодействуют с основными солями с образованием средних солей:

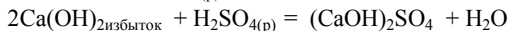
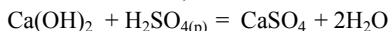


за счет реакции нейтрализации: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$

При действии многоосновной кислоты на среднюю соль той же кислоты образуется кислая соль:

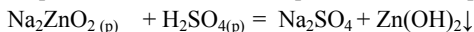


При взаимодействии кислоты с основанием образуется средняя или кислая соль (в избытке многоосновной кислоты), или основная соль (в избытке многокислотного основания):

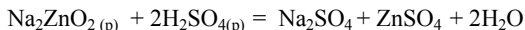


При действии кислоты на среднюю соль, анион которой содержит атомную частицу амфотерного металла (Na_2ZnO_2), образуется:

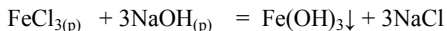
- при недостатке кислоты – средняя соль и гидроксид амфотерного металла:



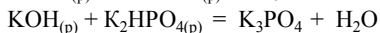
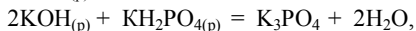
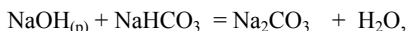
- в избытке кислоты – две средние соли и вода:



Более сильные основания вытесняют слабые основания из растворов солей:

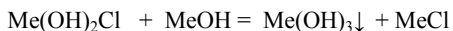


Сильные основания взаимодействуют с кислыми солями с образованием средних солей

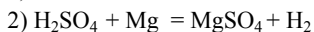
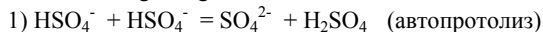


за счет реакции нейтрализации: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$

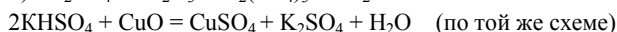
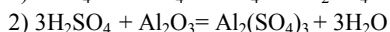
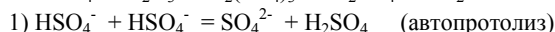
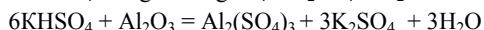
Сильные основания вытесняют слабые основания из растворов основных солей:



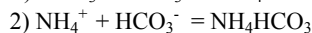
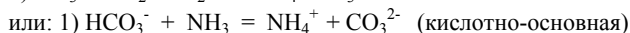
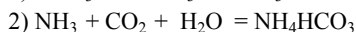
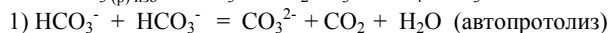
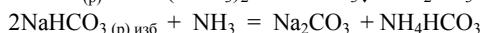
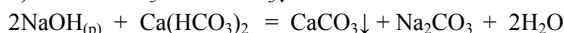
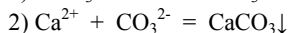
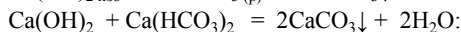
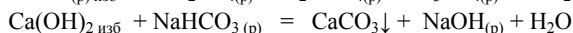
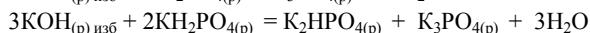
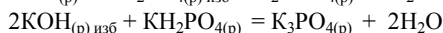
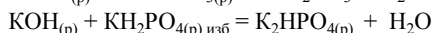
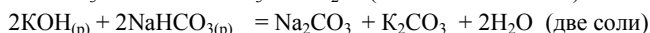
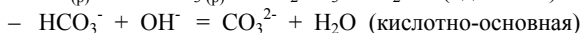
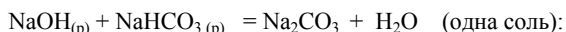
Кислые соли сильных кислот взаимодействуют с металлами до водорода:



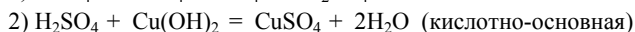
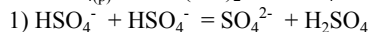
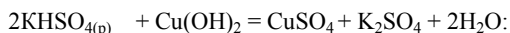
Кислые соли сильных кислот взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами:



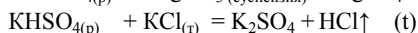
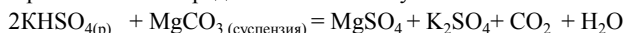
Кислые соли взаимодействуют со щелочами, аммиаком и водным раствором аммиака:



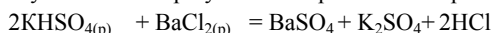
Кислые соли сильных кислот взаимодействуют с нерастворимыми основаниями:



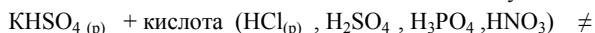
Кислые соли сильных кислот взаимодействуют с солями слабых кислот, а при нагревании – и со средними солями летучих сильных кислот:



Кислые соли сильных нелетучих кислот взаимодействуют с растворами солей летучих кислот при условии образования нерастворимого осадка:

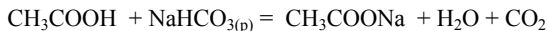


Кислые соли сильных кислот не взаимодействуют с кислотами:

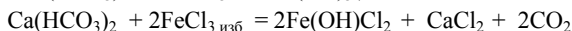
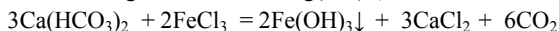
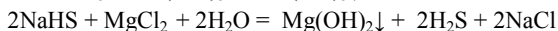
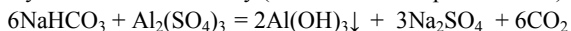


Кислые соли слабых кислот взаимодействуют с более сильными кислотами (сильная кислота вытесняет слабую):

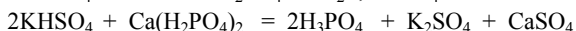
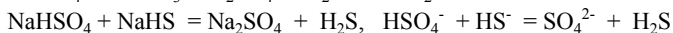
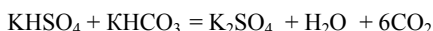




Кислые соли, гидролизующиеся по аниону, взаимодействуют с солями, гидролизующимися по катиону (совместный гидролиз солей):



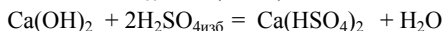
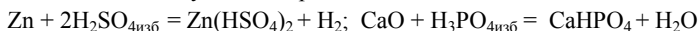
Кислые соли сильных кислот взаимодействуют с кислыми солями слабых кислот:



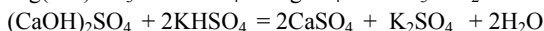
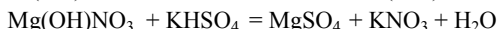
Кислые соли взаимодействуют с солями более слабых кислот:



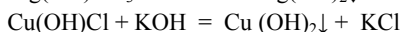
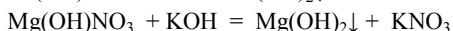
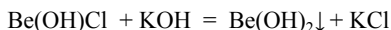
Кислые соли получают в реакциях с избыточным количеством кислоты:



Основные соли взаимодействуют с сильными кислотами и кислыми солями сильных кислот:



Основные соли, образованные слабыми основаниями, взаимодействуют с сильными основаниями:



Представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу хлору, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в хлориде:

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow

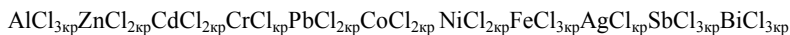
	K _{кр}	Rb _{кр}	Ba _{кр}	Cs _{кр}	Sr _{кр}	Na _{кр}	Li _{кр}	Ca _{кр}	Mg _{кр}	Be _{кр}	Mn _{кр}
ΔG°	-408	-406	-406	-404	-390,5	-384	-381	-375	-296	-234	-220

KCl_{кр} RbCl_{кр} BaCl_{2кр} CsCl_{кр} SrCl_{2кр} NaCl_{кр} LiCl_{кр} CaCl_{2кр} MgCl_{2кр} BeCl_{2кр} MnCl_{2кр}

Окислительные свойства хлоридов усиливаются \rightarrow

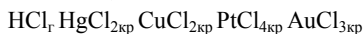
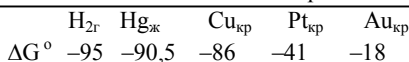
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow

	Al _{кр}	Zn _{кр}	Cd _{кр}	Cr _{кр}	Pb _{кр}	Co _{кр}	Ni _{кр}	Fe _{кр}	Ag _{кр}	Sb _{кр}	Bi _{кр}
ΔG°	-210	-185	-171,5	-167	-157	-141	-129	-113	-110	-107,5	-104



Окислительные свойства хлоридов усиливаются →

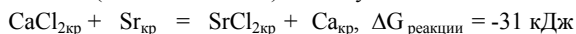
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →



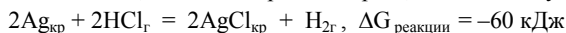
Окислительные свойства хлоридов усиливаются →

Отсюда следует:

• самопроизвольно протекают реакции, в которых впереди стоящий металл вытесняет (восстанавливает) последующие металлы из их хлоридов:



• все металлы, стоящие впереди водорода, взаимодействуют с хлороводородом:



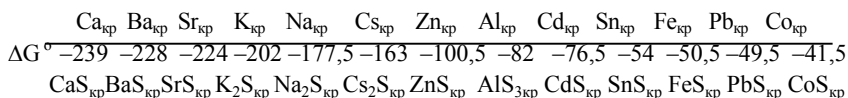
(известно, что с соляной кислотой не взаимодействуют $\text{Ag}_{\text{кр}}$, $\text{Sb}_{\text{кр}}$, $\text{Bi}_{\text{кр}}$)

• металлы после водорода не могут быть окислены хлороводородом:



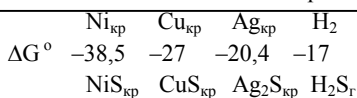
Представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу сере, в котором металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в сульфиде:

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →



Окислительные свойства сульфидов усиливаются →

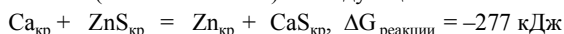
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →



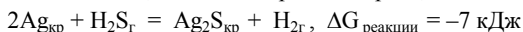
Окислительные свойства хлоридов усиливаются →

Отсюда следует:

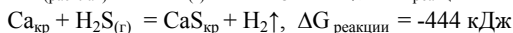
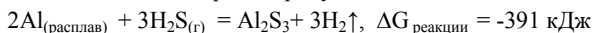
• самопроизвольно протекают реакции, в которых впереди стоящий металл вытесняет (восстанавливает) последующие металлы из их сульфидов:



- все металлы, стоящие впереди водорода, взаимодействуют с сероводородом:

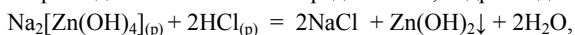


- чем левее находится металл в данном ряду, тем более реакционноспособным по отношению к сероводороду он является:



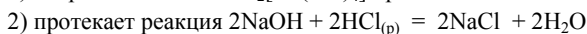
Гидроксокомплексы: 1. При действии сильной кислоты на комплексную соль образуется:

- при недостатке кислоты – средняя соль, гидроксид металла и вода:

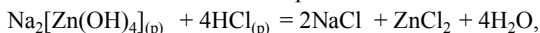


при этом происходит частичная нейтрализация $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$:

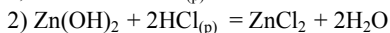
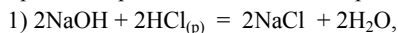
1) гидроксокомплекс $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ представим в виде $2\text{NaOH} \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$;



- в избытке кислоты – две средние соли и вода:

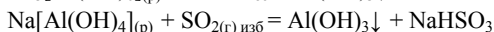
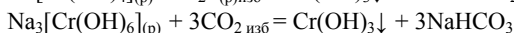
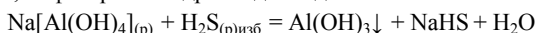


при этом происходит полная нейтрализация $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$:

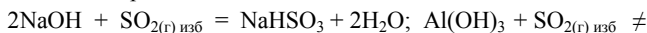


2. При действии слабой кислоты на комплексную соль образуется:

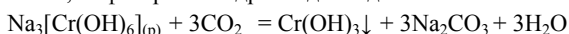
- в избытке слабой кислоты (кислотного оксида) – кислая соль активного металла, амфотерный гидроксид и вода:



за счет нейтрализации $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$:



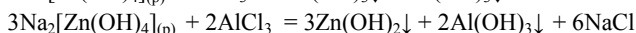
- в недостатке слабой кислоты (кислотного оксида) – средняя соль активного металла, амфотерный гидроксид и вода:



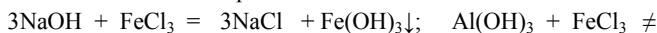
за счет нейтрализации $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$:



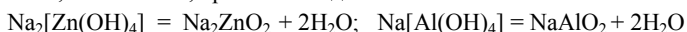
3. При действии растворов солей, образованных слабыми основаниями, на комплексную соль образуются соответствующие слабые основания и соль:



за счет щелочного гидролиза соли:

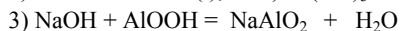
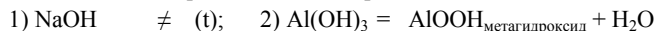


4. При термическом разложении гидроксокомплексов образуются бериллаты, цинкаты, алюминаты, хроматы и т.д.:





Механизмы этих реакций можно представить так:



5. При разбавлении гидроксокомплексов водой выпадает в осадок слабое основание за счет гидролиза:



III. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

III.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций в неорганической химии [11, 12]

По традиционной классификации все окислительно-восстановительные реакции делятся на три типа: 1) межмолекулярные, 2) внутримолекулярные, 3) диспропорционирования.

Однако, в зависимости от характера переноса электрона, все окислительно-восстановительные реакции можно дифференцировать на два типа: межчастичные и внутривчастичные (схема 1, табл. 1). Нами здесь под «частичками» подразумеваются: нейтральные атомы, атомы в различных степенях окисления, ионы и молекулы.

Межчастичные окислительно-восстановительные реакции, в свою очередь, можно разделить на:

- 1) межмолекулярные (межионные, ионно-молекулярные),
- 2) межатомные,
- 3) атомно-молекулярные (атомно-ионные).

Внутривчастичные окислительно-восстановительные реакции также можно разделить на: 1) внутримолекулярные и 2) внутривионные.

Далее для лучшего восприятия материала будем представлять упрощенный вариант классификации (схема 2), в соответствии с которым все окислительно-восстановительные реакции делятся на два типа: межмолекулярные и внутримолекулярные. Реакции диспропорционирования (дисмутация) и конмутации (сопропорционирования) входят в состав двух выделенных типов и являются их частными случаями.

Покажем, что реакции диспропорционирования являются межмолекулярными или внутримолекулярными и противоположны реакциям конмутации.

Классификация химических реакций в неорганической химии

Признаки классификации	Типы окислительно-восстановительных реакций
Реакции с переносом электрона – окислительно-восстановительные реакции	<p>I. Межчастичное окисление – восстановление</p> <p>1. Межмолекулярное (межионное и ионно-молекулярное):</p> <p>а) с конмутацией,</p> <p>в) с дисмутацией,</p> <p>с) без конмутации и дисмутации.</p> <p>2. Межатомное:</p> <p>а) с дисмутацией,</p> <p>в) без дисмутации.</p> <p>3. Атомно-молекулярное (атомно-ионное):</p> <p>а) с конмутацией,</p> <p>в) без конмутации.</p> <p>II. Внутривчастичное окисление – восстановление</p> <p>1. Внутримолекулярное</p> <p>а) с конмутацией;</p> <p>в) с дисмутацией</p> <p>с) без конмутации и дисмутации.</p> <p>2. Внутрионное</p> <p>а) с конмутацией;</p> <p>в) с дисмутацией</p> <p>с) без конмутации и дисмутации</p>

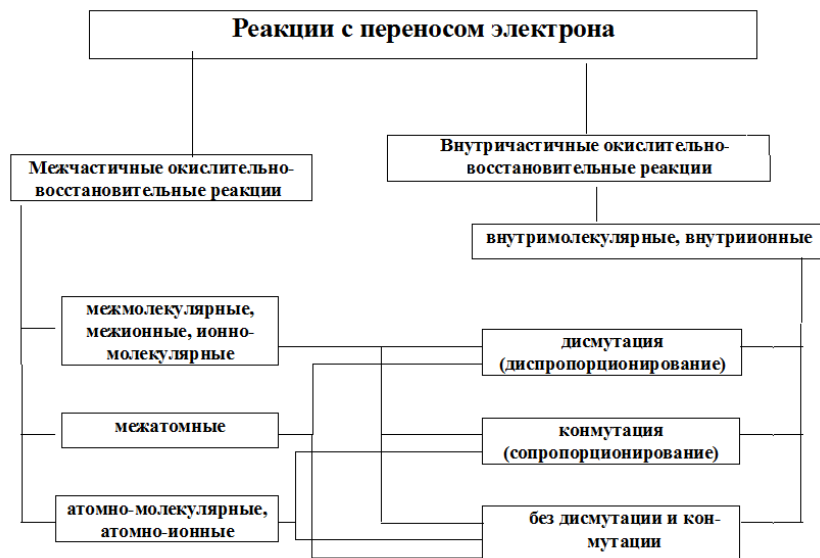


Схема 1. Схема предполагаемой классификации окислительно-восстановительных реакций



Схема 2. Упрощенная схема предлагаемой классификации окислительно-восстановительных реакций

Конмутация (компропорционирования, сопропорционирования) – это окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой степени окисления атомных частиц одного химического элемента выравниваются (схема 3).

В соответствии с предложенной классификацией конмутация может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.

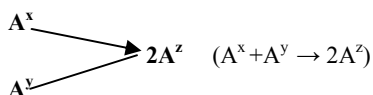
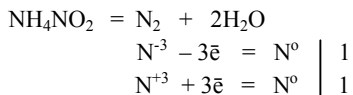
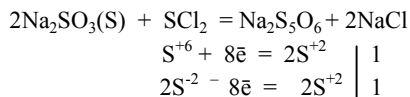
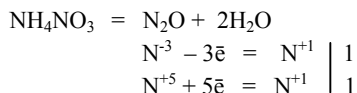


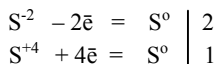
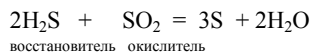
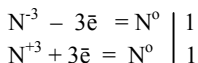
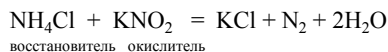
Схема 3. Внутримолекулярная и межмолекулярная конмутация: (A^x, A^y) – атомные частицы химического элемента (A) в исходном (исходных) веществе (веществах); A^z – атомные частицы химического элемента (A) в продукте реакции; x, y и z – степени окисления атомных частиц.

В реакциях внутримолекулярной конмутации (схемы 2, 3) выравнивание степеней окисления происходит за счет переноса электрона между атомными частицами, входящими в состав молекулярной частицы вещества:

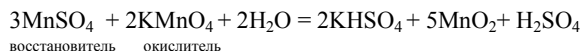
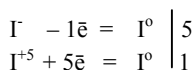
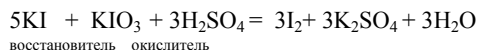
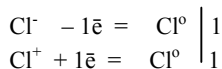
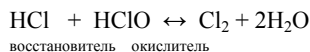
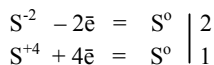
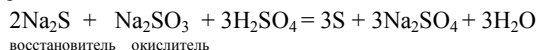


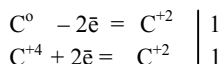
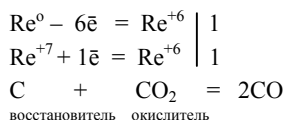
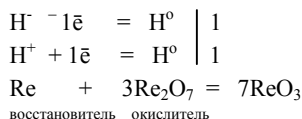
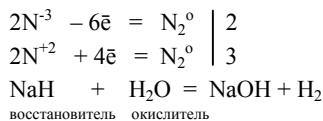
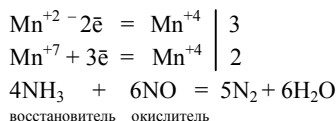


В реакциях межмолекулярной конмутации (схемы 2, 3) выравнивание степеней окисления происходит за счет переноса электрона между атомными частицами, входящими в состав молекулярных частиц различных реагирующих веществ*:



*в данном случае для наших рассуждений несущественно, переходят ли электроны с одной атомной частицы на другую полностью (ионная связь) или же только более или менее оттягиваются (полярная связь), поэтому при разборе материала мы будем говорить о переносе электронов независимо от действительного типа химической связи





Дисмутация – это окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомные частицы одного химического элемента в промежуточной степени окисления окисляются и восстанавливаются (схема 4):

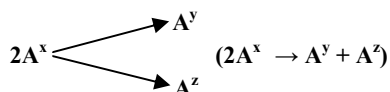
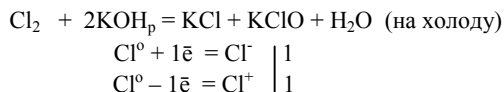
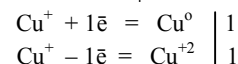
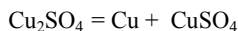
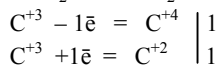
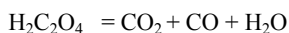
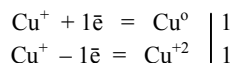
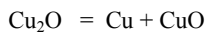
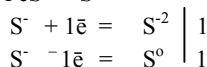
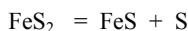
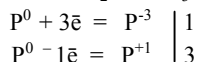
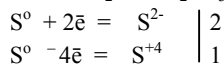
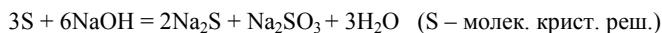
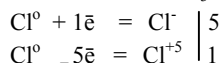
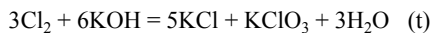


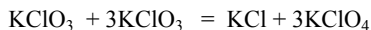
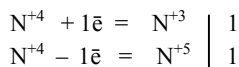
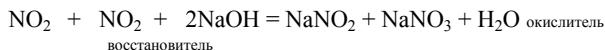
Схема 4. Внутримолекулярная и межмолекулярная дисмутация: (A^x) – атомные частицы химического элемента (A) в промежуточной степени окисленности (x) в молекулярной (ионной) частице исходного вещества; (A^y , A^z) – атомные частицы химического элемента (A) в молекулярных частицах образовавшихся веществ, (z и y) – степени окисления атомных частиц в продуктах реакции.

В реакциях **внутримолекулярной дисмутации** (схемы 2, 4) перенос электрона происходит между атомными частицами одного химического элемента в промежуточной степени окисления, входящими в состав одного вещества:

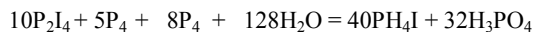
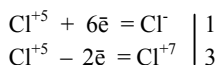




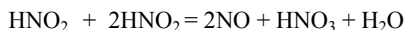
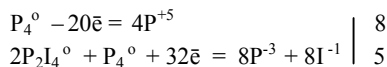
В реакциях межмолекулярной дисмутации (схемы 2, 4) перенос электрона происходит между молекулярными частицами одного вещества, в результате чего атомные частицы одного химического элемента в промежуточной степени окисления окисляются и восстанавливаются:



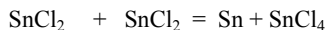
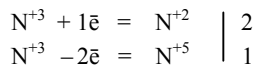
окислитель восстановитель



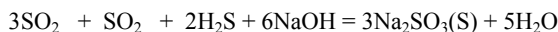
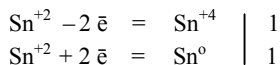
окислители восстановитель



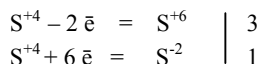
восстановитель окислитель



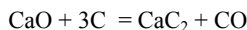
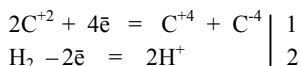
восстановитель окислитель



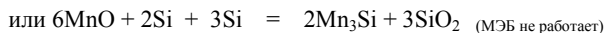
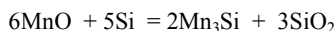
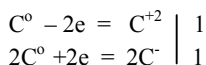
восстановитель окислитель



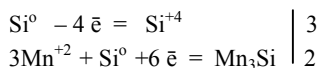
ОК-ль ВОСС-ль ВОСС-ль



ОКИС-ль ВОСС-ль

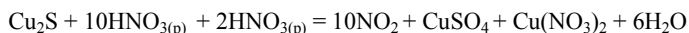


окислители восстановитель

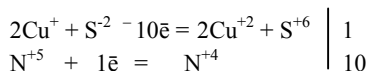


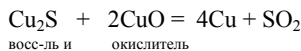
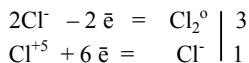
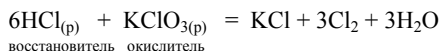
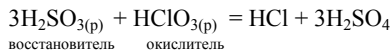
Таким образом, реакции конмутации противоположны реакциям дисмутации.

В реакциях **межмолекулярного окисления – восстановления без конмутации и дисмутации** перенос электрона происходит между молекулярными частицами различных реагирующих веществ:

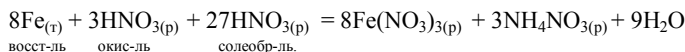
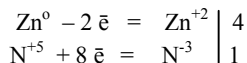
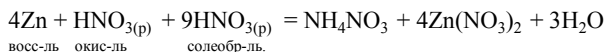
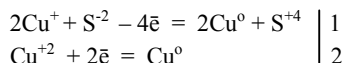


восс-ль окислитель солеобразователь



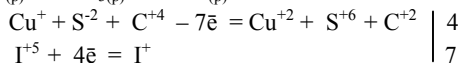
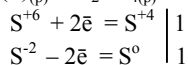
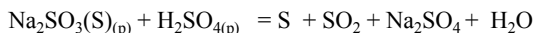
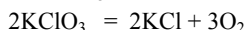
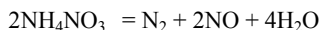
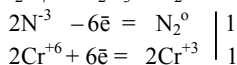
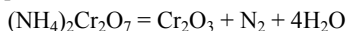


окислитель



В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления (ВМОВ)

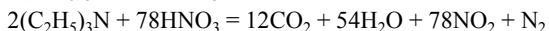
без дисмутации и конмутации перенос электрона происходит между атомными частицами различных химических элементов, входящими в состав одного вещества:



III.2. Протонно-кислородный баланс как перспективный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций [11, 12]

Метод электронного баланса легко реализуется при составлении уравнений реакций, когда степени окисления атомных частиц в сложных веществах легко определяются. Но во многих случаях трудности возникают при определении степеней окисления атомных частиц, как в исходных веществах, так и в продуктах реакции.

Метод подбора через подсчет количества атомов в правой и левой частях не всегда дает правильно определенные коэффициенты. Так, в уравнениях реакции



верным является только один из вариантов. Какой?

Нами был разработан и реализован метод «**протонно-кислородного баланса**» (МПКБ), который значительно упрощает процедуру составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Метод не требует определения степеней окисления атомных частиц (допускается молекулярная или ионная запись, когда степени окисления атомных частиц трудно определить), исключает «многоэтажную» запись электронного баланса.

В соответствии с алгоритмом предложенного метода:

1. В уравнениях полуреакций окисления и восстановления исходные вещества и продукты реакции записывают в молекулярной (если степени окисления атомных частиц в них сложно определить) или ионной формах.

2. Устанавливают материальный баланс в каждом уравнении полуреакции окисления и восстановления. При этом недостаток кислорода в правой или левой частях электронных уравнений восполняют за счет атомных частиц кислорода (O^{2-}), а недостаток водорода – за счет атомных частиц водорода (H^+).

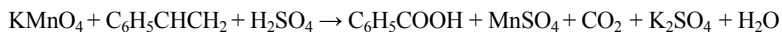
3. Балансируют заряды в каждом уравнении полуреакции окисления и восстановления за счет электронов.

4. Составляют электронный баланс, выравнивая число потерянных восстановителем и присоединенных окислителем электронов.

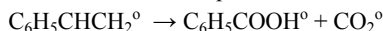
5. Найденные коэффициенты ставят перед соответствующими молекулярными частицами и подбирают коэффициенты перед остальными участниками реакции.

В рамках предлагаемого алгоритма проанализируем различные типы реакций с переносом электрона.

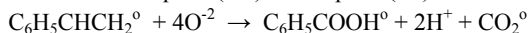
Применение метода протонно-кислородного баланса в органической химии Окисление стирола



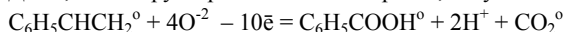
В соответствии с алгоритмом запишем для данной реакции следующий переход:



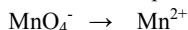
Составим ионно-электронное уравнение. Для этого недостаток кислородных частиц в левой части и водородных частиц в правой части восполним за счет атомных частиц кислорода (O^{2-}) и водорода (H^+) соответственно:



Далее, балансируя заряды за счет электронов, получим полуреакцию окисления:



Запишем теперь следующую схему трансформации:



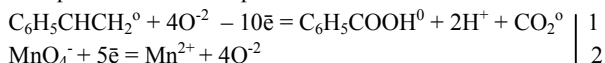
Составим ионно-электронное уравнение. Для этого недостаток кислородных частиц в правой части восполним за счет атомных частиц кислорода (O^{2-}):



Далее составим баланс зарядов ионных и атомных частиц за счет электронов:



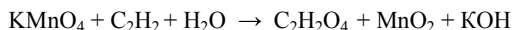
Теперь составим электронный баланс:



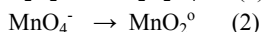
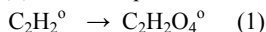
Запишем теперь уравнение реакции:



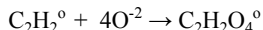
Окисление ацетилена до щавелевой кислоты:



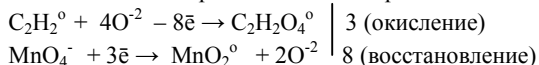
Для данной реакции запишем следующие схемы трансформации:



Недостаток кислорода в левой и правой частях полуреакций (1) и (2) восполним за счет атомных частиц кислорода (O^{2-}):

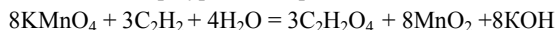


Составим баланс зарядов за счет электронов и запишем электронный баланс:

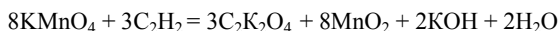


Видно, что первая полуреакция отражает процесс окисления ацетилена, а вторая – процесс восстановления перманганат-ионов.

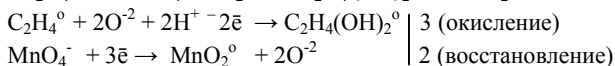
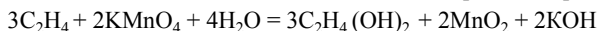
Составим теперь уравнение реакции:



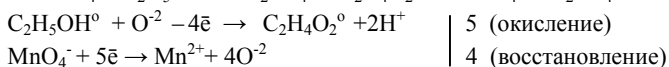
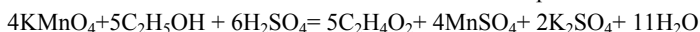
Так как имеет место реакция нейтрализации щавелевой кислоты щелочью, окончательно можно записать:



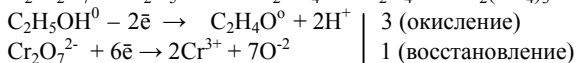
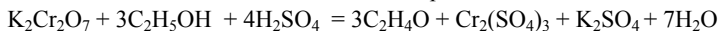
Окисление этилена до этандиола –1,2 в нейтральной среде:



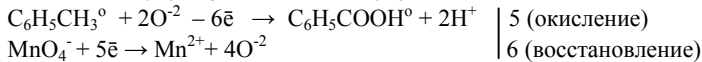
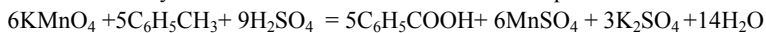
Окисление этанола до этановой кислоты в кислой среде:



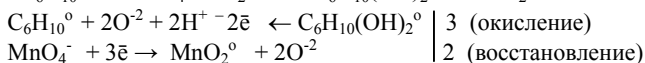
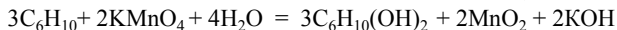
Окисление этанола до этанала в кислой среде:



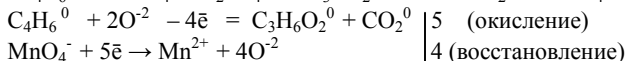
Окисление толуола до бензойной кислоты в кислой среде:



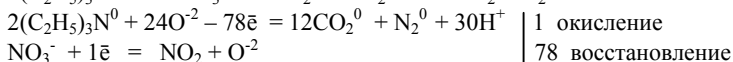
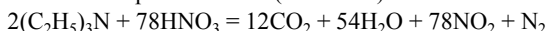
Окисление циклогексена до циклогександиола – 1,2:



Окисление бутина-1 до пропановой кислоты:



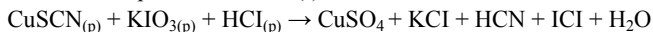
Окисление триэтиламина (см. выше):



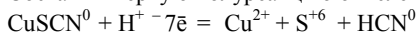
Методом электронного баланса не уравнивается.

Применение метода протонно-кислородного баланса в неорганической химии

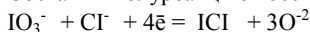
– окисление роданида меди (I):



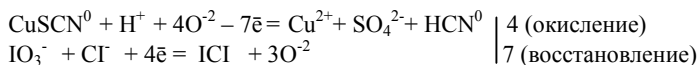
Составим первую полуреакцию окисления:



Составим полуреакцию восстановления:



Составим электронный баланс:

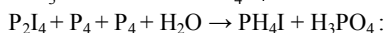
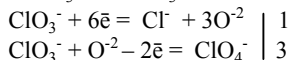
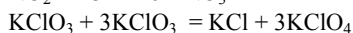
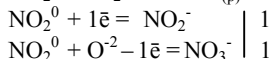
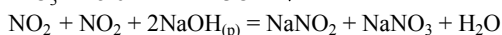
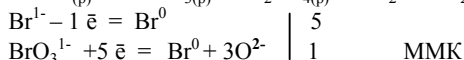
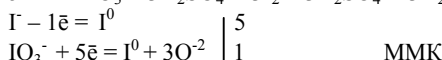
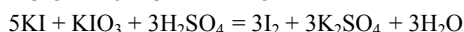
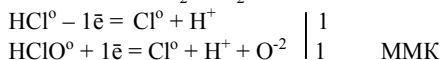
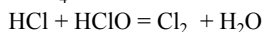
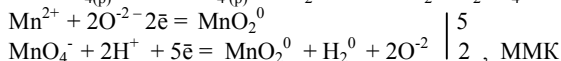
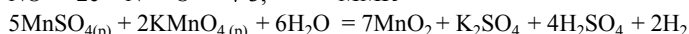
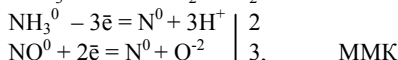
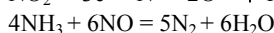
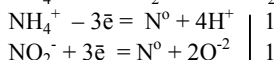
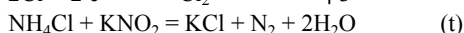
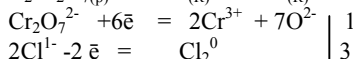
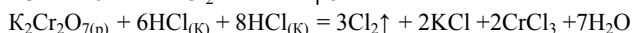
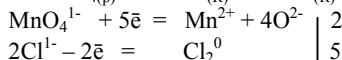
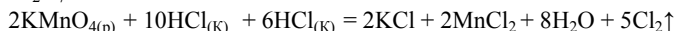
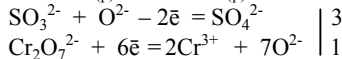
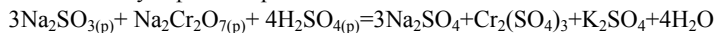


Составим уравнение реакции:

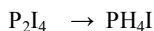


Методом электронного баланса не уравнивается

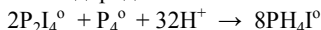
Окисление сульфита натрия



– запишем для данной реакции первую схему трансформации:



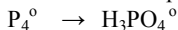
– составим материальный баланс. Для этого к левой части прибавим P_4 , а недостаток водорода в левой части восполним за счет ионов водорода:



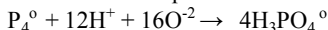
– составим баланс зарядов за счет электронов:



– запишем теперь схему следующего перехода:



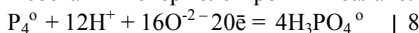
– составим материальный баланс за счет частиц (H^+) и (O^{2-}):



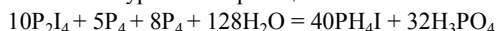
– составим баланс зарядов за счет электронов:



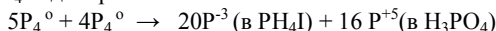
– составим теперь электронный баланс:



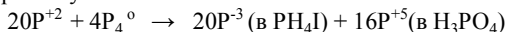
– составим уравнение реакции:



Как видно из полуреакций восстановления и окисления, молекулярные частицы P_4^0 одновременно окисляются и восстанавливаются:



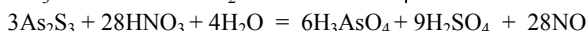
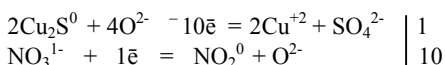
Следовательно, имеет место межмолекулярная дисмутация. Но одновременно реализуется схема:



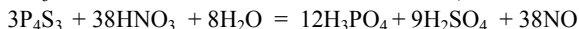
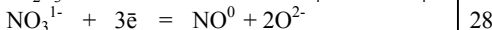
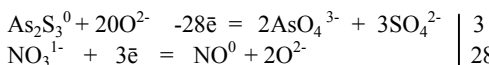
Следовательно, имеет место еще и межмолекулярное окисление-восстановление.



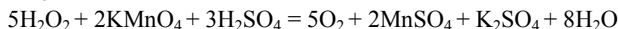
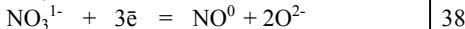
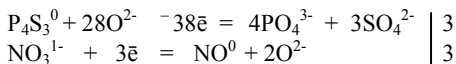
восст-ль окис-ль солеобр.



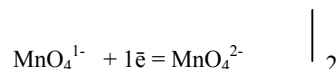
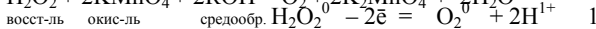
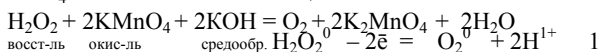
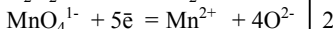
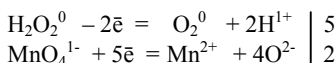
восст-ль окис-ль средообр.

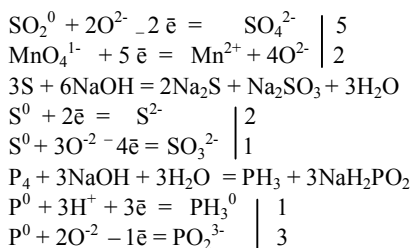
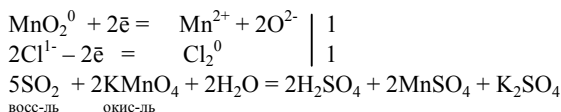
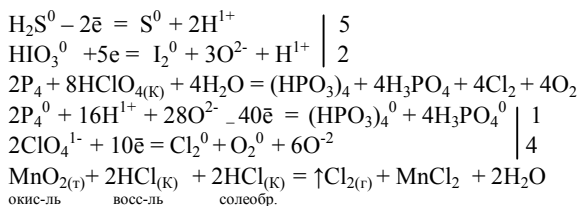
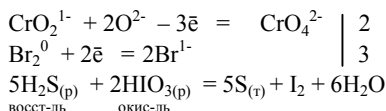
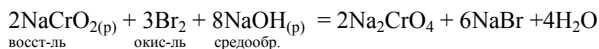


восст-ль окис-ль средообр.



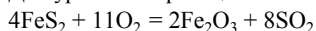
восст-ль окис-ль солеобр.



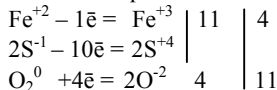


Метод протонно-кислородного баланса исключает «многоэтажную» запись

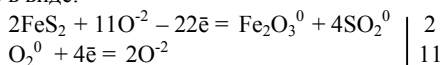
Для уравнения реакции



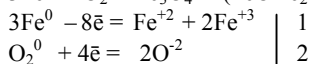
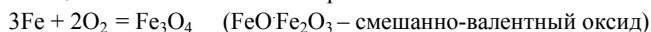
метод электронного баланса допускает следующую запись:



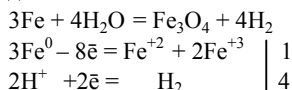
Метод протонно-кислородного баланса позволяет записать электронный баланс в виде:



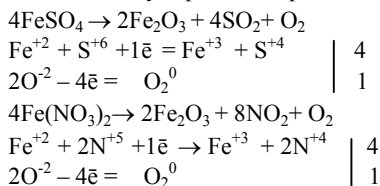
Реакция окисления железа с образованием железной окалины:



Раскаленное железо реагирует с водой с образованием смешанновалентного оксида:

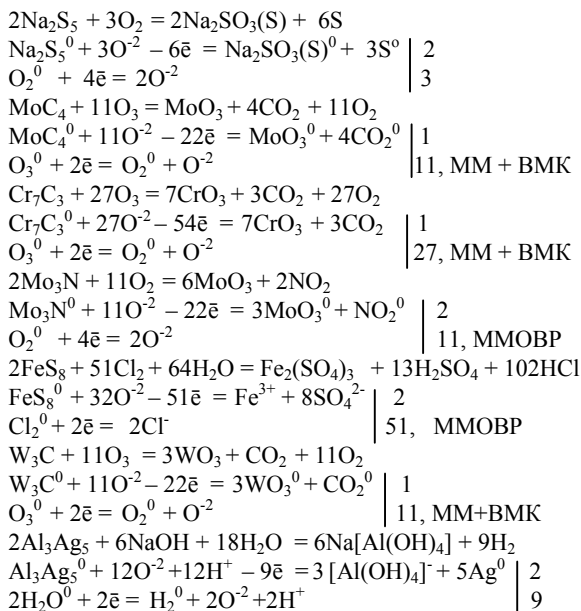


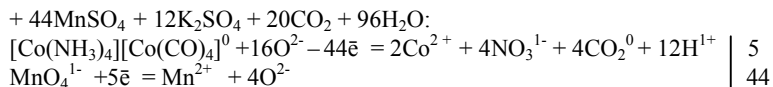
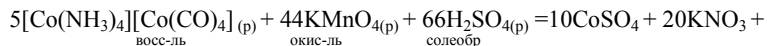
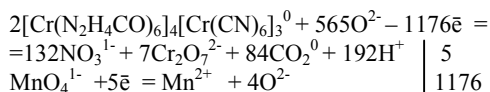
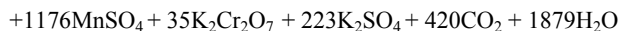
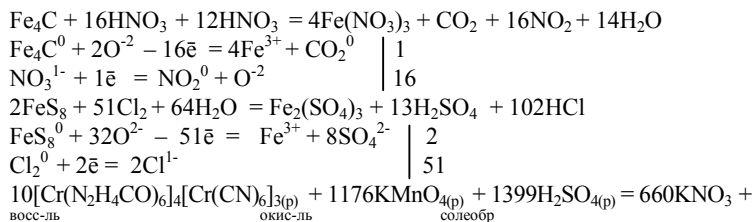
Разложение сульфата и нитрата железа (II):



Применение метода протонно-кислородного баланса к реакциям с участием нестехиометрических и комплексных соединений

Метод протонно-кислородного баланса применим к реакциям с участием нестехиометрических соединений, к которым метод электронного баланса не может быть применен, поскольку не могут быть определены степени окисления атомных частиц:

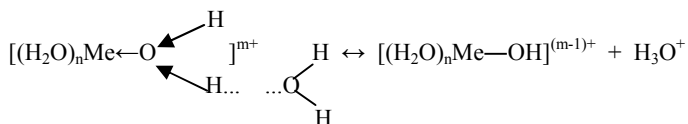




IV. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ПРОТОЛИЗ

IV.1. Поляризующее влияние ионов на протолиз (гидролиз) солей [13–16]

Гидратированные ионы металлов ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и т.д.) проявляют свойства слабых кислот. В таких аква-комплексах катион металла координирует вокруг себя молекулы воды за счет донорно-акцепторного взаимодействия (донором является атомная частица кислорода воды, а акцептором – ион металла) и оттягивает к себе электронную плотность сигма-связи от атомной частицы кислорода. Кислород, в свою очередь, смещает электронную плотность связи О–Н к себе. Поляризация связи О–Н усиливает прочность водородной связи между координированными молекулами воды и молекулами воды во внешней сфере, что и приводит к разрыву связи О–Н. При этом водородная связь $\text{H}\cdots\text{OH}_2$ превращается в ковалентную с образованием иона оксония H_3O^+ :



В связи с этим состояние координационной воды (ее кислотно-основные свойства) сильно зависит от поляризующей способности катиона. А именно, чем больше ПД катиона, тем сильнее выражены кислотные свойства координационной воды и тем более сильной кислотой является его гидратированный ион (сильный акцептор электронных пар). Поляризующее влияние катиона таково, что в гидратированном ионе энергия связи $\text{Me} \leftarrow \text{OH}$ увеличивается, а связь $\text{O} \leftarrow \text{H}$ ослабляется. В связи с этим степень гидролиза солей зависит от ПД катиона, так как с его увеличением усиливаются кислотные свойства акваиона, увеличивается энергия связи $\text{Э}-(\text{OH})$ в гидроксиде и уменьшается константа диссоциации по типу основание. Таким образом, степень гидролиза по катиону возрастает по мере усиления ПД катиона.

Известно, что поляризация координационной воды сильно зависит от заряда и радиуса катиона. Нетрудно заметить (табл. 1–3), что при одинаковом строении внешнего электронного слоя ПД ионов (отношение Z^2/r) возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса. В том же направлении ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства их гидроксидов. Например, в ряду $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ПД катионов увеличивается, энергия связи $\text{Э}-(\text{OH})$ усиливается, а сила соответствующих оснований уменьшается. В том же направлении усиливается гидролиз по катиону.

На поляризационные свойства катионов также оказывает влияние характер их внешней электронной оболочки. Поляризационные свойства катионов, с одинаковым зарядом и близкими радиусами, растут от катионов с заполненной оболочкой к катионам с незаконченной внешней и 18-электронной оболочками. Например, в ряду катионов $\text{Mg}^{2+}(2s^22p^6)$, $\text{Ni}^{2+}(3s^23p^63d^8)$, $\text{Zn}^{2+}(3s^23p^63d^{10})$ ПД усиливается.

Таким образом, в начале каждого ряда находится сильное основание, а в конце – сильная кислота. Соответственно, гидролиз по катиону усиливается, а по аниону ослабевает.

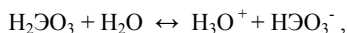
В группах однозарядных катионов по мере увеличения их радиусов ПД уменьшается (табл. 1, 2). С убыванием ПД катиона связь Э-ОН в гидроксиде ослабевает, что приводит к усилению основных и ослаблению кислотных свойств их гидроксидов (диссоциация по типу «основание» усиливается, а по типу «кислота» уменьшается). В связи с этим гидролиз по катиону ослабевает, а по аниону усиливается.

По мере увеличения ПД катионов в малых периодах (табл. 3) происходит переход от основных через амфотерные к кислотным гидроксидам, что обусловлено усилением связи Э-О и ослаблением связи О-Н в гидроксидах. В том же направлении вначале усиливается гидролиз по катиону (ослабление основных свойств). После амфотерных гидроксидов, по мере усиления кислотных свойств, ослабляется гидролиз по аниону.

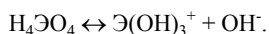
Поляризующее действие гипотетических катионов в ряду $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+} \rightarrow \text{S}^{6+}$ усиливается (табл. 3), следовательно, серная кислота – более сильная, чем фосфорная, а фосфорная сильнее, чем кремниевая. Поэтому среди солей Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и Na_2SO_4 протолиз силиката натрия идет наиболее полно, а Na_2SO_4 протолизу практически не подвергается.

В подгруппе $\text{C}^{4+}-\text{Si}^{4+}-\text{Ge}^{4+}-\text{Sn}^{4+}-\text{Pb}^{4+}$ (табл. 3) по мере увеличения радиуса катионов ПД ослабевает, в том же направлении падает сила соответствующих кислот.

Это можно объяснить тем, что с увеличением ПД катиона энергия связи Э-О в гидроксиде растет. Поэтому протолиз (диссоциация) молекул гидроксидов H_2CO_3 и H_2SiO_3 идет с большей вероятностью по типу «кислота»:



протолиз (диссоциация) же гидроксидов олова и свинца идет по типу основание:



Соответственно, усиливается протолиз (гидролиз) их растворимых солей по аниону. Например, силикаты сильнее подвержены протолизу, чем карбонаты.

Поляризующее действие гипотетических катионов в ряду $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ослабевает (табл. 2). Следовательно, H_2CrO_4 – более сильная кислота, чем H_2MoO_4 и H_2WO_4 . Действительно, H_2CrO_4 – средняя кислота ($K_a \approx 10^{-1}$), а H_2MoO_4 и H_2WO_4 – слабые кислоты. Поэтому хроматы гидролизуются значительно слабее, чем молибдаты и вольфраматы.

Можно заключить, что сила кислот в периодах и группах с возрастанием ПД катиона увеличивается (табл. 2, 3). Потеря валентных электронов атомами Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al обнажает «жесткую» электронную оболочку типа инертного газа s^2 и s^2p^6 (табл. 2, 3). При этом восьмиэлектронная устойчивая структура более эффективно экранирует заряд ядра, чем восемнадцатиэлектронная, и лишь незначительно ослабляет ПД катионов в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$. Следовательно, они не оказывают заметного поляризующего действия на гидратную оболочку и не влияют на кислотно-основные свойства воды. Поэтому все их гидроксиды – сильные основания.

Таблица 1

Изменение свойств элементов четвертого периода

Катионы	Заряд/Тип	Радиус	Z/r	Гидро-кислоты	Заряд/Тип	Радиус	Z/r	Гидро-кислоты	Заряд/Тип	Радиус	Z/r	Гидро-кислоты
Ca	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6$	1,0	4,0	Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
Sc	-	-	-	+++ S ² P ⁶	0,74	12,2	Sc(OH) ₃	-	-	-	-	-
Ti	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^2$	0,78	5,13	+++ S ² P ⁶ d ¹	0,69	13,0	+++ S ² P ⁶	0,60	26,7	H ₄ TiO ₄ H ₃ TiO ₃		
V	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^3$	0,72	5,55	+++ S ² P ⁶ d ²	0,67	13,4	+++ S ² P ⁶ d ¹	0,58	27,6			
Cr	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^4$	0,83	4,81	+++ S ² P ⁶ d ³	0,64	14,0	Cr(OH) ₃	-	-	-	-	-
Mn	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^5$	0,91	4,4	Mn(OH) ₂ +++ S ² P ⁶ d ⁴	0,7	12,86	Mn(OH) ₃ +++ S ² P ⁶ d ³	0,54	29,6	Mn(OH) ₄ H ₄ MnO ₄ *		
Fe	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^6$	0,78	5,1	Fe(OH) ₂ +++ S ² P ⁶ d ⁵	0,64	14	Fe(OH) ₃ +++ *	0,58	27,6	-		
Co	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^7$	0,74	5,4	Co(OH) ₂ +++ S ² P ⁶ d ⁶	0,61	14,7	Co(OH) ₃ -	-	-	-	-	-
Ni	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^8$	0,69	5,8	Ni(OH) ₂ +++ S ² P ⁶ d ⁷	0,56	16	Ni(OH) ₃ -	-	-	-	-	-
Cu	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^9$	0,73	5,5	Cu(OH) ₂ -	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^{10}$	0,74	5,4	Zn(OH) ₂ -	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	-	-	-	+++ S ² P ⁶ d ¹⁰	0,62	14,5	Ga(OH) ₃ -	-	-	-	-	-
Ge	$^{++}\text{S}^2\text{P}^6\text{d}^{10}\text{S}^2$	0,73	5,5	Ge(OH) ₂ -	-	-	+++ S ² P ⁶ d ¹⁰	0,53	30,2	H ₄ GeO ₄ H ₃ GeO ₃		
As	-	-	-	+++ S ² P ⁶ d ¹⁰ S ³	0,58	15,5	As(OH) ₃ - H ₃ AsO ₃	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	+++ S ² P ⁶ d ¹⁰ S ³	0,50	32	H ₂ SeO ₃		

Таблица 2

Изменение свойств элементов в периодах и группах

Катион	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,72	4	12,2	26,7	46,3	138,5	188,5
радиус	1,38	1	0,74	0,6	0,54	0,26	0,26
тип	s^2p^6						
гидроксид	KOH	Ca(OH) ₂	Sc(OH) ₃	H ₄ TiO ₄	HVO ₃	H ₂ CrO ₄	HMnO ₄
Катион	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,67	3,4	10	22,2	39,0	87,8	132
радиус	1,52	1,18	0,9	0,72	0,64	0,41	0,37
тип	s^2p^6						
гидроксид	RbOH	Sr(OH) ₂	Y(OH) ₃	H ₄ ZrO ₄	HNbO ₃	H ₂ MoO ₄	HTeO ₄
Катион	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,6	3	8,7	22,5	39,0	85,7	122,5
радиус	1,67	1,35	1,03	0,71	0,64	0,42	0,4
тип	s^2p^6						
гидроксид	CsOH	Ba(OH) ₂	La(OH) ₃	H ₄ HfO ₄	H ₃ TaO ₄	H ₂ WO ₄	HReO ₄

Таблица 3

Изменение свойств элементов в периодах и группах

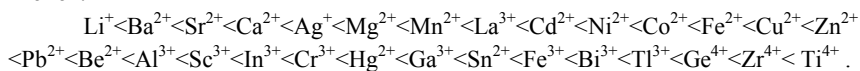
Катион	Li	Be	B	C	N	O	F
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	1,32	8,9	33,3	100	192	-	-
радиус	0,76	0,45	0,27	0,16	0,13	-	-
тип	s^2						
гидроксид	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	-	-
Катион	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,98	5,6	17	40	71,4	124	181,5
радиус	1,02	0,72	0,53	0,4	0,38	0,29	0,27
тип	s^2p^6						
гидроксид	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄ HPO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Катион	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,72	4	14,5	30,2	54,3	85,7	125,6
радиус	1,38	1	0,62	0,53	0,46	0,42	0,39
тип	s^2p^6						
гидроксид	KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃ *	H ₂ GeO ₃ H ₂ GeO ₃	H ₃ AsO ₄ HAsO ₃	H ₂ SeO ₄	HBrO ₄
Катион	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,67	3,4	11,25	23,2	41,7	64,3	92,5
радиус	1,52	1,18	0,8	0,69	0,6	0,56	0,53
тип	s^2p^6						
гидроксид	RbOH	Sr(OH) ₂	In(OH) ₃	Sn(OH) ₄ H ₂ SnO ₄	H ₃ SbO ₄ HSbO ₃	H ₂ TeO ₄	H ₂ IO ₆ HIO ₄
Катион	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
заряд	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Z^2/r	0,6	3	10,22	20,8	33	53,7	79
радиус	1,67	1,35	0,88	0,77	0,76	0,67	0,62
тип	s^2p^6						
гидроксид	CsOH	Ba(OH) ₂	In(OH) ₃	H ₂ PbO ₄ H ₂ PbO ₃	H ₃ BiO ₄ H ₂ BiO ₃	H ₂ PoO ₄	-

В то же время двухзарядные катионы Be^{2+} и Mg^{2+} в ряду $\text{Be}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ оказывают заметное ПД на гидратную оболочку. Особенно заметно поляризующее действие Be^{+2} . Обладая малым радиусом, Be^{+2} сильно поляризует координационную воду и превращает ее в сильную кислоту (табл. 3). Закономерно изменяются и свойства их гидроксидов: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – очень слабое снование, амфотерное вещество; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, остальные – щелочи. Таким образом, в гидроксиде связь $\text{Э}-(\text{OH})$ с увеличением ПД катиона усиливается и разрушается труднее, а с уменьшением ПД катиона сила оснований растёт, а гидролиз по катиону ослабевает (соли бериллия гидролизуются сильнее).

Потеряв наружные $3s^2 3p^1$ -электроны, алюминий также приобретает устойчивую структуру инертного газа $2s^2 2p^6$. Благодаря большому заряду и малым размерам катион Al^{+3} обладает сильным поляризующим действием (табл. 3). Поэтому его соли сильно гидролизуются ($\text{pH} \approx 3$). Однако, ПД увеличивается в ряду $\text{Al}^{+3} < \text{In}^{3+} < \text{Ga}^{3+} < \text{Tl}^{3+}$. Это объясняется тем, что атомы элементов подгруппы галлия имеют предвнешнюю 18-электронную оболочку $s^2 p^6 d^{10}$, а у таллия еще и 32-электронная оболочка, которые легко деформируются (эффект дополнительной поляризации).

Закономерно изменяются и свойства их гидроксидов, которые являются слабыми основаниями и проявляют амфотерные свойства. В ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3$ по мере увеличения размера иона Э^{3+} происходит усиление основных и ослабление кислотных свойств, так как усиливается и разрушается труднее связь $\text{Э}-(\text{OH})$ в их гидроксидах. В $\text{Al}(\text{OH})_3$ преобладают основные свойства, в $\text{Ga}(\text{OH})_3$ кислотные и основные свойства выражены в равной степени. Его кислотные свойства выражены сильнее, чем в $\text{Al}(\text{OH})_3$. В гидроксиде $\text{In}(\text{OH})_3$ преобладают основные свойства, а $\text{Tl}(\text{OH})_3$ – основание. В связи с этим в указанном ряду степень гидролиза соответствующих солей по катиону увеличивается ($\text{pH} \approx 3-2$).

Можно сказать, что протолиз акваиона протекает тем сильнее, чем выше константа устойчивости гидроксокомплекса, которая возрастает с ростом ПД катионов:



В ряду $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ радиусы катионов растут, резко возрастает эффект дополнительной поляризации. Поляризующее действие Cd^{2+} минимально вследствие наложения двух противоположных тенденций:

1) в ряду $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ ПД увеличивается, так как увеличивается деформируемость электронных оболочек;

2) в ряду $\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{Cd}^{2+} \leftarrow \text{Hg}^{2+}$ ПД увеличивается вследствие уменьшения атомных радиусов.

Рост катионных радиусов (Э^{2+}) и уменьшение их ПД на координационную воду обуславливает ослабление гидролизуемости их солей по катиону от Zn^{2+} к Cd^{2+} .

Усиление ПД катиона Hg^{2+} объясняется тем, что с увеличением радиуса объемного малозарядного катиона увеличивается его деформируемость, что приводит к появлению дополнительного поляризующего эффекта. В данном случае катион Hg^{2+} имеет самый большой радиус, следовательно, и самую большую деформируемость. Этим же объясняется неустойчивость его гидроксида.

Закономерно изменяется и степень гидролиза солей в соответствии с ПД катионов: она минимальна у солей кадмия и максимальна у солей ртути.

В соответствии с теорией гидролиза акваионы $\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ в растворе будут гидролизованы существенно сильнее, чем $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$. Действительно, вода в акваионе $\text{Lu}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ сильнее поляризована катионами Lu^{3+} ($Z^2/r = 11,3$; $r = 0,8\text{\AA}$), чем в $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($Z^2/r = 8,6$; $r = 1,04\text{\AA}$), и поэтому является более сильной кислотой. Следовательно, гидролиз акваионов создает более кислую среду в случае РЗЭ с меньшим ионным радиусом. Раствор соли лютеция имеет вследствие гидролиза $\text{pH} = 6,5$, а раствор соли лантана – $\text{pH} = 7,5$. В обоих случаях среда близка к нейтральной, что указывает на слабую гидролизуемость солей РЗЭ.

Действительно, ионный радиус всех РЗЭ велик и близок к 1\AA . Меньшие по размеру трехзарядные катионы Al^{3+} и Fe^{3+} гидролизуются значительно сильнее.

Высокое ПД катиона Cr^{3+} связано с малыми его размерами по сравнению с соседями по периоду (табл. 1, 2). Гидролиз солей хрома ($\text{pH} \approx 3$) является результатом поляризационного воздействия маленького по размеру трехзарядного катиона Cr^{3+} (табл.1) на координационную воду, которая в этом случае становится довольно сильной кислотой (сильнее уксусной).

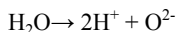
Напротив, большой радиус и слабое ПД иона Cr^{2+} (табл. 2) обуславливают малую склонность его солей к гидролизу.

Слабое ПД иона Mn^{2+} (табл. 1) на молекулы H_2O в акваионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приводит к слабо выраженному гидролизу его солей, основному характеру его гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (среднее основание) и отсутствию амфотерности.

Сильное ПД иона Mn^{3+} на молекулы H_2O в акваионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ имеет следствием сильно выраженный гидролиз его солей. Этим же объясняется и то, что гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_3$ является более слабым основанием, чем $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Еще более сильное ПД оказывает Mn^{4+} на координационную воду, что приводит к амфотерности гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Можно предположить, что сильное ПД гипотетических катионов Mn^{7+} и Cr^{6+} (из-за очень малых размеров) на воду с отщеплением всех ионов водорода приведет к образованию частиц MnO_4^- и CrO_4^{2-} . В связи с этим существование гидратированных ионов Mn^{7+} и Cr^{6+} в растворе становится невозможным.

Аналогично можно предположить, что гипотетические многозарядные ионы Cl^{7+} , Br^{7+} , I^{7+} имели бы очень малые размеры и оказывали бы сильное ПД на координационную воду с отщеплением всех ионов водорода от воды



и образованием оксоанионов ClO_4^- , BrO_4^- и IO_4^- .

В ряду $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (табл. 1) ПД катионов усиливается, что связано с уменьшением их радиусов. В той же последовательности ослабевает сила оснований их гидроксидов ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ – среднее основание, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – слабые основания) и усиливается протолиз (гидролиз) по катиону.

Соли катиона Fe^{3+} гидролизуются сильнее, чем соли катиона Fe^{2+} (табл. 1), что связано с более сильным ПД иона Fe^{3+} на гидратную воду. Вода, входящая в координационную сферу Fe^{3+} , представляет собой довольно сильную кислоту ($\text{pH} \approx 2-3$), а вода в координационной сфере Fe^{2+} – слабая кислота.

Аналогично соли Co^{3+} гидролизуются сильнее, чем соли Co^{2+} , что связано с уменьшением радиуса трехзарядного катиона и усилением его ПД на гидратную воду.

Таким образом, катионы по поляризующей способности можно разделить на группы с учетом их электронной конфигурации:

1. Катионы с внешней электронной структурой инертного газа («жесткие» катионы) s^2 и s^2p^6 . К ним можно отнести катионы большинства s- и некоторых p-элементов (табл. 3): Li^+ , $\text{Be}^{+2}(s^2)$; Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Ca^{+2} , Rb^+ , Sr^{+2} , Cs^+ , $\text{Ba}^{+2}(s^2p^6)$.

2. Катионы с незавершенной внешней 18-электронной структурой $s^2p^6d^{1-9}$. К данной группе можно отнести катионы некоторых d-элементов: Cr^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+4} .

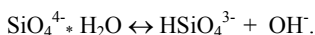
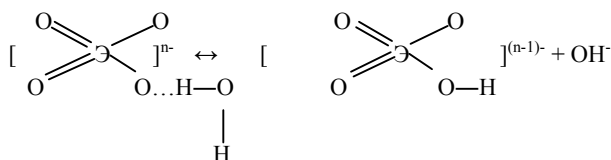
3. Катионы с внешней 18-электронной структурой $s^2p^6d^{10}$ («мягкие» катионы). Это катионы некоторых d- и p-элементов: Cu^+ , Ag^+ , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ga^{+3} , In^{+3} , Sn^{+4} , Ge^{+4} . Они имеют 18-электронную оболочку, что определяет их легкую деформируемость и дополнительный эффект поляризации.

4. Катионы с внешней электронной структурой $n-1f^{14}ns^2p^6d^{10}$ («мягкие» катионы). К ним можно отнести катионы, у которых имеются легко деформируемые 18-электронная внешняя и 32-электронная предвнешняя оболочки (Au^+ , Hg^{+2} , Tl^{+3} и Pb^{+4}).

В пределах каждой группы катионов поляризующая способность увеличивается с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона. При одинаковых зарядах поляризующая способность катиона увеличивается с уменьшением его радиуса.

Для катионов одинакового заряда поляризующая способность увеличивается от первой группы катионов к четвертой, что связано с ростом числа электронов, значительной деформируемостью катиона и появлением дополнительного поляризующего эффекта, который тем больше, чем значительнее деформируется катион.

Гидратация анионов осуществляется за счет водородных связей. В результате поляризационного взаимодействия между анионом и молекулами воды водородная связь может перейти в ковалентную с отрывом протона от молекулы воды и образованием гидроксид-ионов:



Чем меньше размер и больше отрицательный заряд оксоаниона, тем более сильным донором электронных пар он является, и тем он легче отрывает протон от молекулы воды, тем прочнее водородная связь, тем легче осуществляется протолит, тем сильнее основность анионов.

По убыванию ПД и прочности водородной связи оксоанионы р-элементов III и IV периодов располагаются в ряд (табл. 2, 3): $\text{SiO}_4^{4-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$; $\text{TiO}_4^{4-} > \text{VO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{MnO}_4^-$; $\text{GeO}_4^{4-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{SeO}_4^{2-} > \text{BrO}_4^-$. В этом же направлении (как было сказано выше) сила соответствующих кислот возрастает. Такое изменение кислотно-основных свойств можно объяснить ростом ПД гипотетических катионов Э^{n+} (по мере повышения заряда и уменьшения радиуса катионов), уменьшением ионной и увеличением ковалентной составляющей связи Э-ОН.

Таким образом, в периодах по мере ослабления ПД оксоанионов степень протолита (гидролиза) соответствующих солей уменьшается.

В группах сверху вниз ПД оксоанионов элементов одинакового заряда увеличивается (табл. 2, 3): $\text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-} < \text{GeO}_3^{2-} < \text{SnO}_3^{2-} < \text{PbO}_3^{2-}$; $\text{SO}_4^{2-} < \text{SeO}_4^{2-} < \text{TeO}_4^{2-}$; $\text{NO}_3^- < \text{PO}_3^- < \text{AsO}_3^- < \text{SbO}_3^- < \text{BiO}_3^-$; $\text{PO}_4^{3-} < \text{AsO}_4^{3-} < \text{SbO}_4^{3-} < \text{BiO}_4^{3-}$; $\text{ClO}_4^- < \text{BrO}_4^- < \text{IO}_4^-$. В этом же направлении сила соответствующих кислот ослабевает, что также можно объяснить уменьшением ПД гипотетических катионов Э^{n+} по мере повышения их радиусов. В группах по мере повышения ПД оксоанионов усиливается и протолит (гидролиз) соответствующих солей.

Таким образом, анионы сильных кислот практически не подвергаются протолизу в водных растворах из-за их очень слабого поляризующего действия на гидратную оболочку (слабые доноры электронных пар). Анионы средних и слабых кислот подвергаются протолизу из-за их очень сильного ПД на гидратную оболочку (сильные доноры электронных пар).

В ряду анионов $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{HSO}_4^- < \text{ClO}_2^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{F}^- < \text{NO}_2^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{S}^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SiO}_4^{4-} < \text{HCO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{HS}^-$ поляризующее действие на гидратную оболочку усиливается. В этом же направлении увеличивается и степень протолиза (гидролиз) анионов соответствующих солей.

Основные выводы

1. С уменьшением радиуса катиона усиливаются как его поляризующее действие, так и кислотные свойства акваиона.

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, образующие сильные основания (щелочи), не оказывают заметного поляризующего действия на гидратную воду, являются очень слабыми акцепторами электронной пары, в водных растворах протолизу не подвергаются, являются непротолитами, так как радиусы этих катионов довольно велики.

2. С увеличением заряда катиона металла усиливаются как его поляризующее действие, так и кислотные свойства акваиона.

3. При равных условиях (одинаковый заряд катиона) катионы с внешней 18-электронной оболочкой (3 группа катионов) или с частично заполненной d-оболочкой (2 группа катионов) оказывают большее поляризующее действие, чем катионы с 8-электронной оболочкой (1 группа катионов).

4. В зависимости от структуры внешней электронной оболочки поляризующая способность катиона увеличивается при равных условиях от первой группы катионов к четвертой.

5. Чем сильнее поляризующее действие катионов, тем в большей степени протекает протолиз (гидролиз). Соли, образованные сильно поляризующими катионами (сильные акцепторы электронных пар), подвергаются протолизу (гидролизу) по катиону. Соли, образованные сильно поляризующими анионами (сильные доноры электронных пар), подвергаются протолизу (гидролизу) по аниону. Соли, образованные сильнополяризующими катионами и анионами, подвергаются протолизу (гидролизу) по катиону и аниону одновременно.

6. Протолиз акваиона протекает тем сильнее, чем выше константа устойчивости гидроксокомплекса, которая возрастает с ростом ПД катионов.

7. Анионы сильных кислот практически не подвергаются протолизу в водных растворах из-за очень слабого поляризующего действия на гидратную оболочку.

Анионы средних и слабых кислот подвергаются протолизу из-за очень сильного поляризующего действия на гидратную оболочку, являясь относительно сильными основаниями.

IV.2. Уравнения реакций протолиза (гидролиза) в рамках протолитической теории

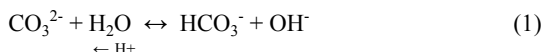
Рассмотрим механизмы протекания некоторых протолитических реакций в водных растворах. Здесь отметим, что непротолитами являются катионы сильных оснований и анионы сильных кислот, а протолитами – катионы слабых оснований и анионы средних и слабых кислот. Непротолиты не участвуют в протолизе.

Протолиз (гидролиз) соли Na_2CO_3

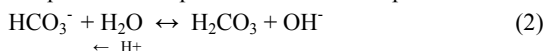
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (Na^+ – непротолит, CO_3^{2-} – основание).

В 0,1н растворе протолиз идет на 3,5 %, а в 0,01н растворе – на 12,5 %. При этом создается сильнощелочная среда ($\text{pH} > 10$).

Первая стадия протолиза состоит в протонизации аниона CO_3^{2-} :



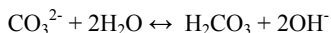
Вторая стадия протолиза состоит в протонизации аниона HCO_3^- :



Реакция (2) практически не протекает, так как полностью подавлена доминирующей реакцией (1) вследствие образования сильного основания OH^- .

Это объясняется тем, что в реакции (2) частицы HCO_3^- проявляют свойства основания, а это возможно в нейтральной или кислой средах (при гидролизе гидрокарбонатов создается среда, в которой $\text{pH} = 7-8$). В щелочной же среде анионы HCO_3^- способны проявлять только свойства кислоты, так как возможный протолиз частиц HCO_3^- (реакция 2) подавляется частицами OH^- . При этом частицы OH^- , как самое сильное основание в растворе, обладают большим сродством к протону, чем молекулы H_2O и частицы HCO_3^- .

Таким образом, реакция

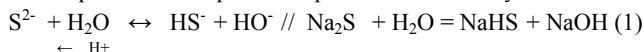


при обычных условиях практически не протекает из-за накопления в растворе ионов OH^- .

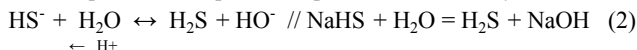
Протолиз (гидролиз) соли Na_2S

$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$ (Na^+ – непротолит, S^{2-} – основание), гидролиз идет по аниону.

2.1. Первая стадия процесса протолиза по аниону:



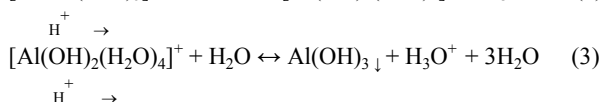
2.2. Вторая стадия процесса протолиза по аниону



маловероятна, так как в щелочной среде (см. реакцию 1) частицы HS^- будут проявлять только свойства кислоты. Поэтому равновесие реакции (1) сильно смещено влево.

Протолиз (гидролиз) соли $AlCl_3$

$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$ (гидратированные катионы Al^{3+} – протолиты; частицы Cl^- – непротолиты). Протолиз идет по катиону:



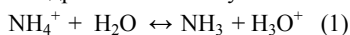
Протекание реакций (2) и (3) маловероятно, так как в кислотной среде (накопление ионов H_3O^+) частицы $[AlOH(H_2O)_5]^{2+}$ будут проявлять только свойства основания. Поэтому равновесие реакции (1) сильно смещено влево. Таким образом, реакции (2) и (3) полностью подавлены частицами оксония, их протекание возможно только в нейтральной или щелочной средах.

Протолиз (гидролиз) аммонийных солей.

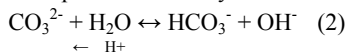
Рассмотрим гидролиз карбоната аммония:

$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$ (NH_4^+ – слабая кислота, CO_3^{2-} – основание, все ионы – протолиты). Протолиз протекает как по катиону, так и по аниону:

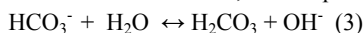
– гидролиз по катиону:



– гидролиз по аниону:



Необходимо отметить, что вторая стадия гидролиза по аниону:

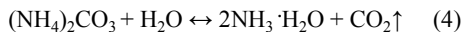


практически реализуется и протекает до конца, так как частицы OH^- , образуемые в реакции (2), нейтрализуются сильной кислотой H_3O^+ , образуемой по реакции (1):

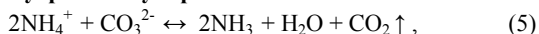


В связи с этим, равновесия реакций (1) и (2) полностью смещаются вправо.

Таким образом реакция протолиза $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ идет до образования углекислого газа:

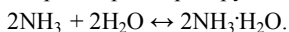


Следует отметить, что вместо реакций (1) и (2) более предпочтительна реакция **внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия**:

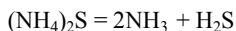
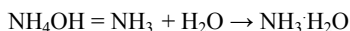


так как образуются слабая кислота и слабое основание одновременно в отличие от реакций (1) и (2), в которых образуются сильная кислота H_3O^+ и сильное основание OH^- соответственно. В конкуренции за связывания протона между частицами H_2O и CO_3^{2-} выигрывают последние, как более сильное основание. Поэтому перенос протона от частиц NH_4^+ , вероятнее всего, происходит не к частицам H_2O , а к частицам CO_3^{2-} .

Далее аммиак в водном растворе гидратируется:

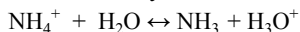


Существование молекулярных частиц NH_4OH , а также NH_4^+ и OH^- в водном растворе маловероятно. Мы исходим из того, что частицы, в состав которых входят кислота и основание ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4NO_2 и т.д.), в водных растворах (в твердой фазе тоже) будут разваливаться за счет **внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия**:



Для других аммонийных солей процесс гидролиза укладывается в классическую схему, например:

$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ (NH_4^+ – слабая кислота, NO_3^- – непротолит). Протолиз идет по катиону:

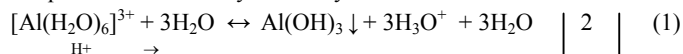


Совместный протолиз (гидролиз) солей

Совместный протолиз Na_2S и AlCl_3 :

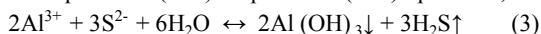
1. Ионизация: $\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$; $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ (Na^+ и Cl^- – непротолиты, аквакомплексы ионов Al^{3+} и S^{2-} – протолиты). Протолиз идет по катиону и аниону одновременно.

2. Протолиз по катиону и аниону:

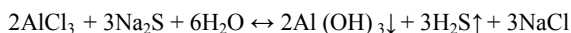


Реакции (1) и (2) практически идут до конца с образованием Al(OH)_3 и H_2S , так как имеет место процесс нейтрализации: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$.

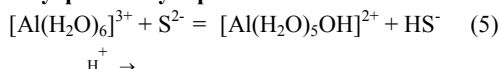
Составим суммарный процесс протолиза, балансируя протоны (уравниваем число оторванных (3H^+) и принятых (2H^+) протонов, см. реакции 1 и 2):



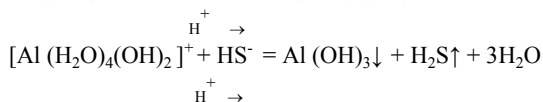
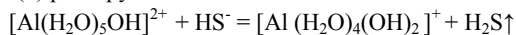
или



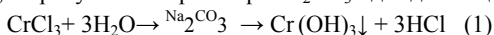
Но следует отметить, что вместо реакций (1) и (2) более предпочтительна реакция **внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия**:



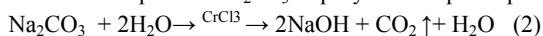
В конкуренции между частицами H_2O и S^{2-} за связывания протона выигрывают частицы S^{2-} , как более сильное основание. Поэтому перенос протона происходит, вероятнее всего, от частиц $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ к частицам S^{2-} . Далее продукты реакции (5) реагируют по схеме:



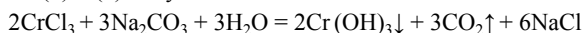
Протолиз CrCl_3 в присутствии в растворе Na_2CO_3 идет до конца:



Аналогично протолиз Na_2CO_3 в присутствии в растворе CrCl_3 протекает до конца:



Из (1) и (2) получим:



IV.3. Протолитические реакции разложения солей аммония и кристаллогидратов

Известно, что соли аммония легко разлагаются и характер их разложения зависит от кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств аниона. Если кислота является окислителем, происходит окисление аммиака. Если кислота окислителем не является, характер распада соли определяется ее летуче-

стью при температуре разложения. При термической диссоциации аммонийных солей летучих кислот выделяется аммиак и соответствующее вещество в газообразном виде. При тех же условиях из солей нелетучих многоосновных кислот выделяется только аммиак, а в остатке образуются кислые соли. При более высокой температуре кислые соли могут разлагаться до конца с образованием соответствующих кислот, которые тут же дегидратируются. Если образуемая при этом кислота проявляет окислительные свойства, происходит окисление аммиака.

Соли аммония при одинаковости структурного типа тем устойчивее по отношению к нагреванию, чем сильнее кислоты, их образующие (если кислота не является окислителем). Так, термическая устойчивость уменьшается в ряду:



Известно, что при разложении солей, образованных кислотами с высокой окислительной способностью, аммиак не выделяется из-за его окисления с образованием других продуктов.

Разложение большинства неорганических солей и их кристаллогидратов можно объяснить за счет внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия, т.е. внутримолекулярным протоллизом.

Соли, в состав которых входят одновременно акцепторы и доноры протонов, не могут быть термически устойчивыми, вследствие протекания внутримолекулярного протоллиза при обычных условиях. Внутримолекулярный протоллиз будет протекать и при хранении этих веществ без доступа воздуха и влаги.

Эти соли образованы катионами слабого основания и анионами слабой кислоты: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4ClO , NH_4NO_2 , NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и т.д. В состав каждой соли этого ряда входят ионы аммония – доноры протона и анионы слабых и средних кислот – акцепторы протона.

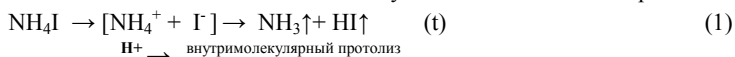
Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (отсутствуют доноры и акцепторы протонов), устойчивы и плавятся без разложения, если составляющие частицы не проявляют окислительно-восстановительные свойства, например, NaCl , KBr , K_2SO_4 и т.д.

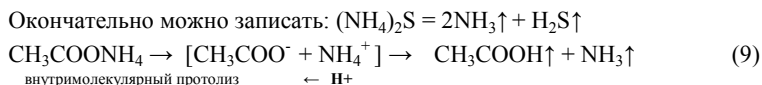
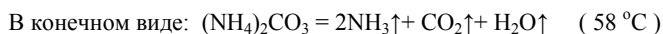
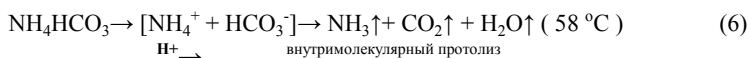
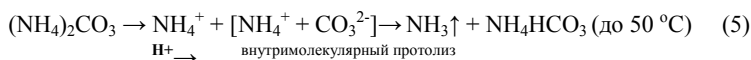
Соли, образованные анионами, способными проявлять донорные и акцепторные свойства (кислотно-основные свойства), неустойчивы:



Термическая диссоциация солей аммония, образованных анионами летучих кислот

Как было сказано выше, при термической диссоциации аммонийных солей летучих кислот выделяется аммиак и соответствующее вещество в газообразном виде.

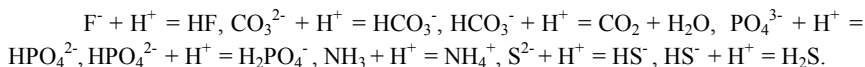




В этих реакциях ионы аммония являются донорами протона, т.е. проявляют свойства кислоты. Исходные соли в реакциях (1)–(3) образованы анионами сильных кислот. Но в этих высокотемпературных реакциях все же имеет место перенос протона от ионов аммония к анионам сильных кислот, так как это приводит к образованию летучих продуктов.

В реакциях (4)–(9) исходные соли образованы анионами слабых летучих кислот.

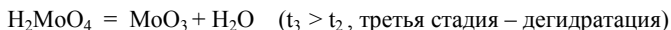
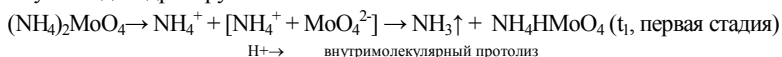
Таким образом, анионы слабых кислот (F^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , PO_4^{3-} , CN^- , S^{2-} , ClO^- , HCO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-} и т.д.) являются основаниями. Они способны присоединять к себе протон с образованием слабых кислот. И чем слабее кислота, образующаяся при этом, тем сильнее выражено сродство аниона к протону, тем более сильным основанием является анион:



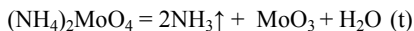
Сродство этих анионов к протону выражено сильнее, чем у воды. Донорные свойства ионов NH_4^+ также выражены сильнее, чем у воды. Поэтому даже в водных растворах будет иметь место внутримолекулярный протолиз.

Разложение солей аммония, образованных анионами нелетучих кислот

При тех же условиях из солей нелетучих многоосновных средних и слабых кислот выделяется только аммиак, а в остатке образуются кислые соли. При более высокой температуре кислые соли могут разлагаться до соответствующих кислот, которые тут же дегидратируются:

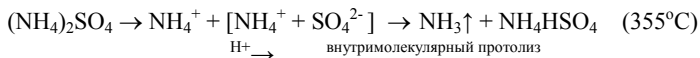


В итоге можно записать:



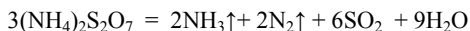
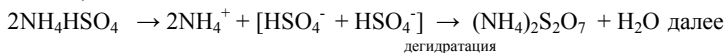
H_2MoO_4 – слабая кислота, поэтому анионы MoO_4^{2-} обладают большим сродством к протону и являются относительно сильными основаниями. По этой причине молибдат аммония термически неустойчив.

Если в состав соли аммония входит анион сильной нелетучей кислоты, то протолиз приводит к образованию кислой соли:

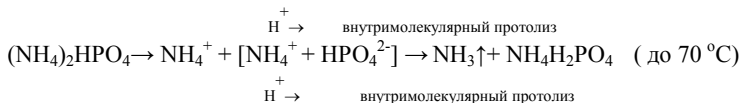
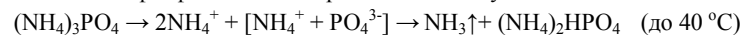


Вторая стадия процесса дальнейшего разложения NH_4HSO_4 с образованием серной кислоты маловероятна, так как перенос протона от NH_4^+ к более сильной кислоте HSO_4^- вряд ли возможен при этих условиях. Известно, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании до 355°C разлагается с частичным отщеплением аммиака, тогда как NH_4HSO_4 не только плавится, но и кипит без разложения.

При более сильном нагревании возможно образование пиросульфата за счет конденсации гидросульфат – ионов (т.е. перенос протона от NH_4^+ к HSO_4^- не происходит):



Разложение фосфатов можно представить следующими схемами:



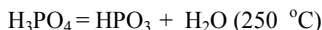
Третья стадия процесса дальнейшего разложения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с образованием H_3PO_4 в этих условиях маловероятна, так как перенос протона от NH_4^+ к более сильной кислоте H_2PO_4^- вряд ли возможен.

Известно, что при температуре выше 190°C $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ разлагается до образования NH_3 , H_2O и смеси полиметафосфатов и ортофосфорной кислоты, что связано с дальнейшим разложением $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:

– вначале протекает внутримолекулярный протолиз:

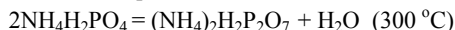


– далее H_3PO_4 подвергается дегидратации:

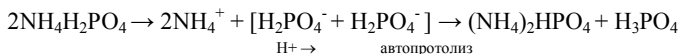


В конечном виде: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{NH}_3\uparrow + \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (250^\circ\text{C})$

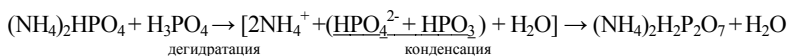
Известно, что $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ разлагается по схеме:



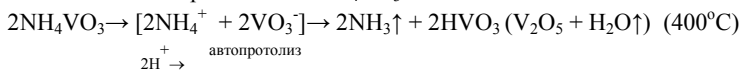
Аммиак при этом не выделяется, так как перенос протона от NH_4^+ к более сильной кислоте H_2PO_4^- не происходит. Но, видимо, имеет место автопротолиз ионов H_2PO_4^- :



Далее происходит дегидратация H_3PO_4 с одновременным связыванием частиц HPO_4^{2-} и HPO_3 в ион $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (конденсация):



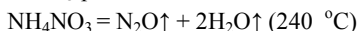
Аналогично идет разложение NH_4VO_3 :



или $2\text{NH}_4\text{VO}_3 = 2\text{NH}_3\uparrow + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}\uparrow \quad (400^\circ\text{C})$

Разложение солей аммония, образованных анионом-окислителем

Известно, что NH_4NO_3 разлагается по схеме БМК:

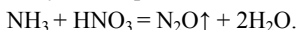


Но, по-видимому, это конечные продукты реакции, а вначале происходит внутримолекулярное кислотно-основное взаимодействие:

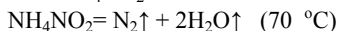


И здесь ион NO_3^- не является протолитом, так как является анионом сильной кислоты. Однако эта кислота – летучая, поэтому протолиз возможен.

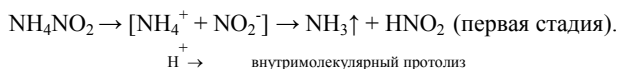
Затем продукты вступают в реакцию ММК:



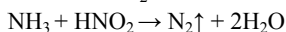
В литературе разложение NH_4NO_2 аналогично описывается схемой ВМК:



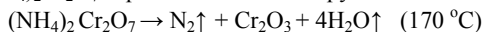
И здесь вначале происходит внутримолекулярное кислотно-основное взаимодействие с переносом протона от кислоты NH_4^+ к основанию NO_2^- (анион слабой кислоты):



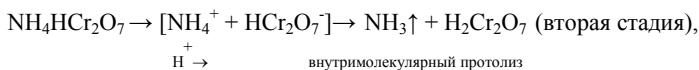
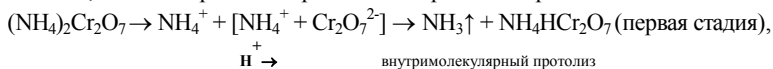
Затем аммиак окисляется HNO_2 по схеме ММК:



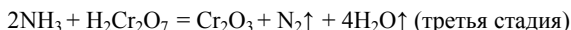
Известно, что $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ термически диссоциирует по схеме ВМ ОВР:



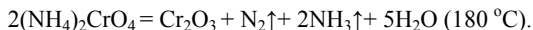
Видимо, вначале протекают реакции с переносом протона:



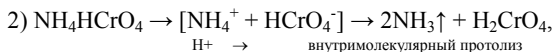
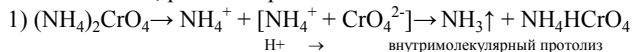
затем аммиак окисляется по схеме:



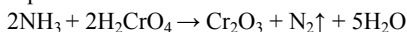
Известно, что разложение $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ при быстром нагревании происходит по схеме внутримолекулярной ОВР:



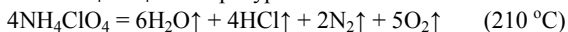
На наш взгляд, реакция протекает поэтапно:



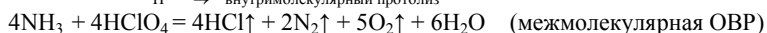
3) межмолекулярная ОВР:



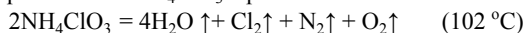
Разложение NH_4ClO_4 в литературе описывается схемой ВМ ОВР:



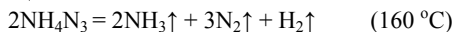
Реакция протекает поэтапно:



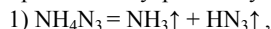
Аналогично разложение NH_4ClO_3 протекает по схеме ВМ ОВР:



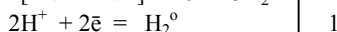
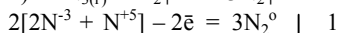
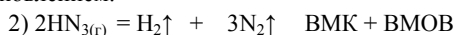
В случае реакции



протекает внутримолекулярный протолиз:

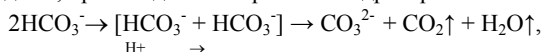


затем – внутримолекулярная конмутация с внутримолекулярным окислением-восстановлением:



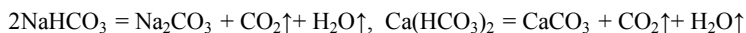
Разложение других кислых солей

При разложении гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, видимо, происходит автопротолиз гидрокарбонат-ионов:

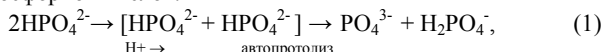


что можно объяснить наличием водородных связей между гидрокарбонат-ионами.

В соответствии с этой схемой можно записать:

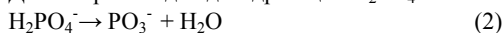


При разложении гидрофосфатов щелочных металлов происходит автопротолиз гидрофосфат-ионов с образованием средних и кислых солей фосфорной и пиррофосфорной кислот:

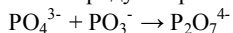


что также можно объяснить наличием водородных связей между гидрофосфат-ионами.

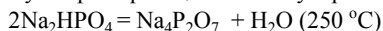
Далее происходит дегидратация H_2PO_4^- :



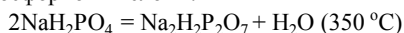
Затем продукты реакции (1) и (2) образуют пиррофосфат-ион:



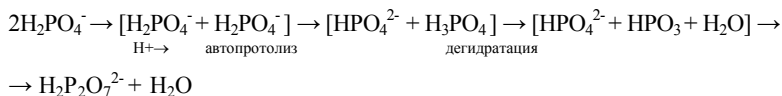
Суммарная реакция в молекулярной форме имеет вид:



Известно, что при разложении NaH_2PO_4 образуется двухзамещенная соль пиррофосфорной кислоты:

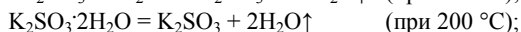
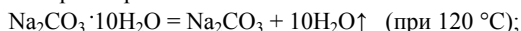


Образование $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ можно объяснить протеканием последовательных реакций:

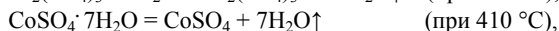
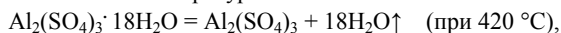


Разложение кристаллогидратов. Пирогидролит кристаллогидратов и способы его подавления

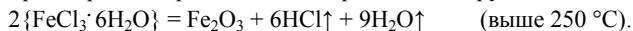
Кристаллизационная вода удерживается в кристаллогидрате слабыми межмолекулярными связями или за счет ион-дипольного взаимодействия, или же эти связи имеют химическую природу. В первом случае молекулы воды легко удаляются при нагревании:



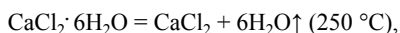
Если же в кристаллогидрате связи между молекулами воды и другими частицами имеют химическую природу, то такой кристаллогидрат или теряет воду при более высокой температуре:



или же при нагревании разлагается с образованием других веществ:



Кристаллогидраты, образованные непротолитами, распадаются при нагревании с образованием соответствующей соли и воды:

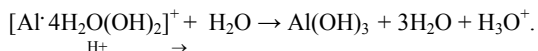
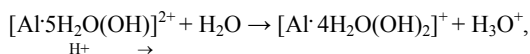
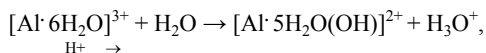


а сама соль при этом практически не разрушается.

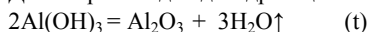
Многие кристаллогидраты при нагревании плавятся в своей кристаллизационной воде. При этом, в зависимости от природы кристаллогидрата, могут протекать различные процессы его разложения.

Если кристаллогидрат образован солью, содержащей протолиты, то процессы разложения могут сопровождаться не только высвобождением воды, но и разрушением самой соли.

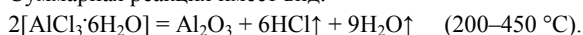
Разложение кристаллогидрата $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \rightarrow t^\circ\text{C}$ можно представить схематически в виде следующих поэтапно протекающих кислотно-основных реакций, в которых гидраты катионов слабых оснований выступают в роли слабой кислоты, а молекулы воды – в роли основания:



Далее происходит дегидратация:

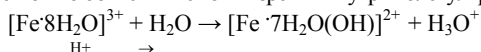


Суммарная реакция имеет вид:



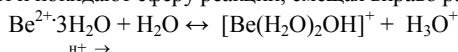
Реакция разложения идет до конца, так как при этом образуются газообразные продукты.

Аналогично $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ плавится в своей кристаллизационной воде при $47,2^\circ\text{C}$, при 50°C теряет часть HNO_3 , а при 125°C кипит с дальнейшим разложением. Эти процессы также можно объяснить с точки зрения внутримолекулярного протолиза:

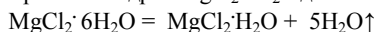


Основная соль $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ по мере удаления HNO_3 может перейти в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и далее – в Fe_2O_3 .

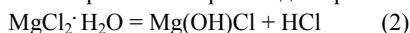
При нагревании $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ катионы Be^{2+} превращают гидратную воду в OH^- , а высвобождающиеся протоны образуют с ионами Cl^- хлороводород HCl и покидают сферу реакции, смещая вправо равновесие пиролизного гидролиза:



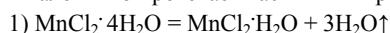
Кристаллогидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 250°C теряет воду с образованием моногидрата:



Затем при 300°C происходит протолиз моногидрата:

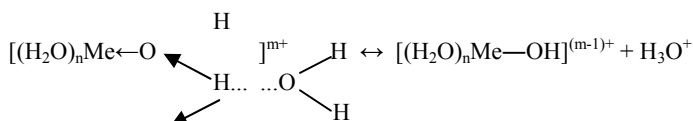


Аналогично протекает частичный протолиз моногидрата марганца:



Таким образом, простым нагреванием кристаллогидратов не всегда удается получить безводные соли. Это связано с тем, что гидратированные катионы слабых оснований (Mg^{2+} , Be^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} и т.д.) являются донорами протонов, что объясняется поляризующим действием (ПД) катиона на молекулы воды в акваионе. В таких аквакомплексах катион металла оттягивает к себе электронную плотность сигма-связи от атомной частицы кислорода.

Последняя, в свою очередь, смещает электронную плотность связи $\text{O}-\text{H}$ к себе. Поляризация связи $\text{O}-\text{H}$ усиливает прочность водородной связи между координированными молекулами воды, что и приводит к разрыву связи $\text{O}-\text{H}$. При этом водородная связь $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ превращается в ковалентную с образованием иона гидроксония H_3O^+ :



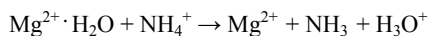
Способы подавления пирогидролита

1. Добавление к кристаллогидрату вещества, выделяющего HCl при термолитизе, например, NH_4Cl . При термолитизе NH_4Cl выделяется HCl, за счет внутримолекулярного переноса протона:



Увеличение концентрации HCl смещает равновесия реакций (1) и (2) влево. Это препятствует диссоциации гидратной воды и способствует отщеплению воды с образованием безводного хлорида магния.

Частицы $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляют собой слабую кислоту. Но ионы аммония – более сильная кислота. Поэтому при добавлении к кристаллогидрату хлорида аммония гидратированные ионы металла ведут себя уже не как кислота, а как основание. При этом происходит перенос протона от частиц NH_4^+ к частицам $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$:



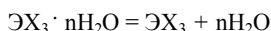
Вода высвобождается при этом в виде H_3O^+ . В молекулярной форме можно записать:



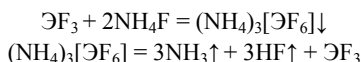
2. Термолитиз кристаллогидрата в токе безводного галогеноводорода, который препятствует отщеплению HCl по реакции (1).

На наш взгляд, галогеноводород в кристаллогидрате ведет себя как сильная кислота, меняя свойства гидратированного иона металла от кислоты к основанию.

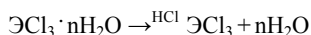
Получение безводных галогенидов РЗЭ из их кристаллогидратов при нагревании возможно только в случае фторидов:



При этом фториды в наименьшей степени подвергаются протолизу. Для получения очень чистых безводных фторидов РЗЭ их переводят во фтораммонийные комплексы с последующим их термическим разложением в инертной атмосфере при 400–450 °C:



А гидратированные хлориды, бромиды и иодиды РЗЭ(III) при нагревании сильно гидролизуются. Поэтому их обезвоживание проводят в атмосфере галогеноводорода или в присутствии NH_4Cl :



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. – М.: Химия, Книга 1, 2001. – 472 с. – Кн. 2. – 2001. – 583 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: ВШ, 2001. – 743 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1972–1973. – Т. 1, 2 и 3.
4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: МГУ, 1991, 1994. – Ч. 1, 2.
5. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – 588 с.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: ВШ, 1997. – 526 с.
7. Хью Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционные свойства веществ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.

Дополнительная

8. Кочкаров Ж.А., Черкесов Б.Х.. Р-элементы VIA-группы Периодической системы Д.И. Менделеева. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 46 с.
9. Черкесов Б.Х., Кочкаров Ж.А. Р-элементы VIIA-группы Периодической системы Д.И. Менделеева. – Нальчик: КБГУ, 2006. – 35 с.
10. Кочкаров Ж.А. Протонно-ионный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций // Химия/Методика преподавания. – 2005. – № 7. – С. 48–50.
11. Кочкаров Ж.А. Уравнения окислительно-восстановительных реакций: Метод протонно-кислородного баланса и классификация ОВР // Науч-метод. // Химия в школе. – 2007. – № 9. – С. 44–47.
12. Кочкаров Ж.А. Классификация окислительно-восстановительных реакций в неорганической химии. Материалы международной науч-прак. конф. «Инновационные технологии в производстве, науке и образовании». – Грозный, 2010. – С. 35–40.
13. Кочкаров Ж.А. Формирование знаний о реакциях ионного обмена в водных растворах // Химия в школе. – 2005. – № 10. – С. 16–22.
14. Кочкаров Ж.А. Реакции ионного обмена в водных растворах // Химия в школе. – 2007. – № 2. – С. 35–37.
15. Кочкаров Ж.А. Реакции ионного обмена в водных растворах. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 60 с.
16. Кочкаров Ж.А. Реакции кислот и оснований в неорганической химии с позиции теории Бренстеда – Лоури. – Нальчик: КБГУ, 2006. – 50 с.
17. Кочкаров Ж.А. Электролиз растворов и расплавов солей и окислительно-восстановительные реакции. – Нальчик: КБГУ, 2010. – 46 с.

Условные обозначения, используемые в тексте

р – водный раствор или разбавленный водный раствор

pp – сильно разбавленный водный раствор

к – концентрированный водный раствор

kk – очень концентрированный водный раствор

т – твердое вещество или осадок

г – газ

t – нагревание

tt – сильное нагревание

кат. – катализатор

СЭП – стандартный электродный потенциал

ММК – межмолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ВМК – внутримолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ВИК – внутриионная конмутация

МИК – межионная конмутация (сопропорционирование)

ММД – межмолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

МИД – межионная дисмутация (диспропорционирование)

ВИД – внутриионная дисмутация (диспропорционирование)

ВМД – внутримолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

ВМОВ – внутримолекулярное окисление–восстановление

ММОВ – межмолекулярное окисление–восстановление

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Кочкаров Жамал Ахматович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В УРАВНЕНИЯХ РЕАКЦИЙ

**Допущено УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 020100.62 Химия**

Редактор *Е.А. Балова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 19.09.2011. Формат 60х84 $\frac{1}{16}$.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 17.67 усл.п.л. 17.5 уч.-изд.л.
Тираж 100 экз. Заказ №
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Полиграфический участок ИПЦ КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.



Кочкаров Жамал Ахматович,
доктор химических наук, профессор
кафедры неорганической и физической химии
Кабардино-Балкарского Государственного университета.
Специалист в области физико-химического анализа
многокомпонентных систем.
Автор 124 научных публикаций,
10 авторских свидетельств на изобретения,
ряда учебно-методических статей в журналах
"Химия в школе" и "Химия. Методика преподавания химии",
принципиально новой классификации
окислительно-восстановительных реакций
и метода составления уравнений реакций
с переносом электрона

ISBN 9785-91832-003-3



9 785918 320033