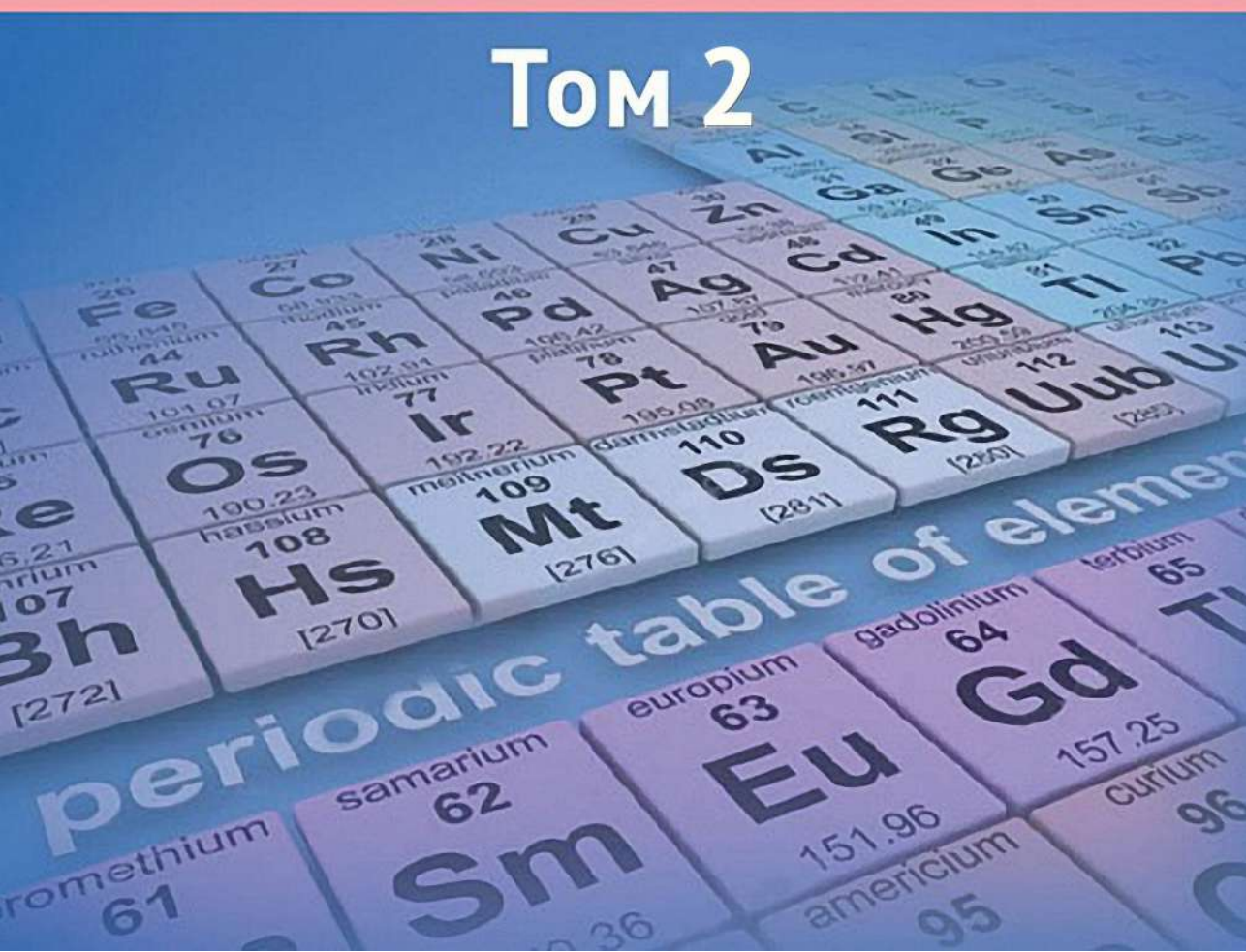


Н.А. Скорик, Л.П. Борило, Н.М. Коротченко

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 2



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.А. Скорик, Л.П. Борило, Н.М. Коротченко

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лабораторные, семинарские
и практические занятия**

Учебное пособие для вузов

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Том 2

Томск 2018

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

С44

Скорик Н.А., Бороило Л.П., Коротченко Н.М.

**С44 Неорганическая химия : лабораторные, семинарские и практические занятия : учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – Т. 2. – 284 с.
ISBN 978-5-94621-682-1**

Учебное пособие состоит из двух томов. В первый том включены общие указания к выполнению лабораторных работ, правила оформления отчетов к ним, описание применения рейтинговой системы в курсе неорганической химии, вопросы деятельностно-компетентностного подхода в обучении химии, рабочая программа по химии элементов, номенклатура неорганических соединений и химия неметаллов – элементов главных подгрупп 7–3-й групп периодической системы. Во втором томе рассматривается химия металлов, а также обсуждаются закономерности в изменении свойств соединений элементов, связанные с их положением в периодической системе. В химии элементов используется материал по физико-химическим основам неорганической химии, изученный студентами в первом семестре.

Каждая тема пособия содержит краткую теоретическую часть, план семинарского занятия с упражнениями, задания и образец теста для подготовки к лабораторной работе, содержание лабораторной работы, компетентностно-ориентированные задания по теме, описания дополнительных опытов и синтезов некоторых соединений изучаемого элемента. Тема заканчивается набором упражнений для самостоятельной работы.

Второе издание учебного пособия подготовлено в соответствии с новым федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования на основе издания 1997 г., которому присвоен гриф «Рекомендовано Советом по химии УМО университетов для студентов химического факультета Томского университета по специальности 01 1000 – Химия», и дополнено новым материалом.

Для студентов первого курса химических факультетов университетов.

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

Рецензенты:

Н.А. Колпакова, доктор химических наук, профессор;

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, профессор

ISBN 978-5-94621-682-1

© Н.А. Скорик, Л.П. Бороило, Н.М. Коротченко, 2018

© Томский государственный университет, 2018

**МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ.
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

Тема 7. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

7.1. Теоретическая часть

Из всех известных элементов периодической системы в виде простых веществ свыше 80 являются металлами. В современной металлургии получают более 60 металлов и более 5 000 сплавов на их основе.

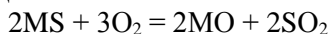
В природе металлы встречаются в самородном состоянии (Au, Pt, Ag, Cu, Hg, Ir, Pd), в виде оксидов (Fe, Al, Sn, Cr, Mn, W, Cu), сульфидов (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Ag, Hg, Bi, Co, Mo), карбонатов (Fe, Zn, Cu, Mg, Mn, Pb), силикатов (Ni, Cu, Mn), хлоридов (Ag, Cu, Mg, K, Na) и других соединений. Природные ископаемые, в которых металлы содержатся в экономически выгодных концентрациях, называются рудами, а присутствующие в рудах посторонние вещества, не содержащие данный элемент, – пустой породой. Область науки и техники, отрасль промышленности, связанные с извлечением металлов из руд и получением их в свободном состоянии, называются металлургией. Металлургический процесс состоит из этапов обогащения руд (флотация, магнитная сепарация, взмучивание, выщелачивание), восстановления металлов (электролитическое, высокотемпературное химическое) или термического разложения соединений до металлов (карбонильный процесс, процесс Ван Аркеля и Де Бура), рафинирования технических металлов (электрохимическое, иодидное, химическое, зонная плавка и др.).

Для получения свободных металлов практическое значение имеют следующие методы: пирометаллургия, гидрометаллургия, электрометаллургия.

Пирометаллургия – восстановление металлов из их соединений при высоких температурах:

- восстановление из оксидов углеродом или водородом;
- восстановление из оксидов активными металлами (металлотермия);
- восстановление галогенидов или сульфидов водородом или металлами.

Сульфидные руды перед восстановлением обжигают:



Затем оксиды восстанавливают при высоких температурах. Выбор восстановителя оксида металла в металлургии определяется сопоставлением значений энергии Гиббса образования соответствующих оксидов металлов. Металл, образующий более термодинамически стабильный оксид, является потенциальным восстановителем для менее термодинамически стабильного оксида металла. При металлотермии в качестве восстановителей используют металлы (Mg, Ca, Al), оксиды которых даже при высоких температурах обладают наиболее отрицательной величиной энергии Гиббса образования ΔG_f° . Восстановительная способность углерода с увеличением температуры резко возрастает (ΔG_f° монооксида углерода становится более отрицательным), поэтому углерод используется при высоких температурах в качестве восстановителя из оксидов почти всех металлов, кроме тех, с которыми углерод дает карбиды, загрязняющие свободный металл. Из температурной зависимости изменения ΔG_f° оксида металла и

монооксида углерода (рис. 1) определяют область температур, в которой возможно восстановление металла. Так, углерод может восстановить TiO_2 и H_2O при температурах выше 1 600 и 750 °С соответственно, т.е. когда значение ΔG_f° для CO становится более отрицательным, чем для TiO_2 и H_2O . Такое же сопоставление можно проводить при восстановлении оксидов водородом. Водородом можно восстанавливать из оксидов свинец, медь, ртуть, цинк. Диаграммы в координатах $\Delta G_f^\circ - T$ можно построить для систем металл–сульфид, металл–хлорид металла.

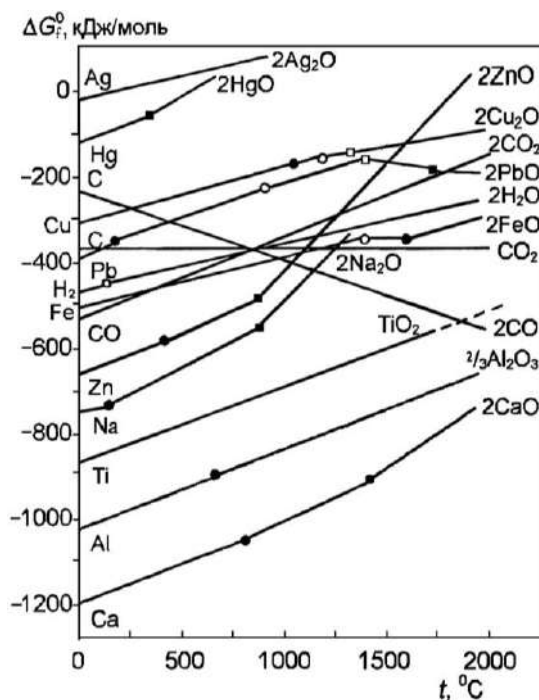
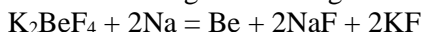
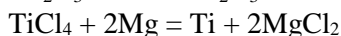
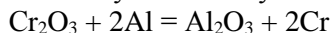


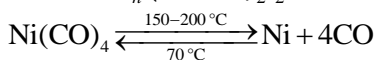
Рис. 1. Зависимость ΔG_f° оксидов некоторых элементов от температуры:

- , ○ – температуры плавления простых веществ и оксидов;
- , □ – температуры их кипения соответственно

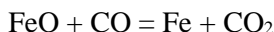
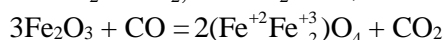
Металлотермически металлы могут быть получены из различных соединений:



Восстановление металлов при термическом разложении некоторых соединений, например иодидов или карбониллов в случае непрерывного процесса (синтез и разложение осуществляются в замкнутом сосуде), протекает в виде транспортной реакции в пространстве с определенным градиентом температур:

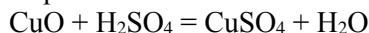


Важным в пирометаллургии является доменный процесс (производство чугуна), включающий следующие реакции:

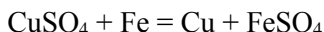


Чугун содержит до 6,7 % углерода в виде зерен графита и цементита Fe_3C . Выплавка стали (0,2–2,06 % углерода) проводится в специальных печах (конвертерных, мартеновских, электрических), отличающихся способом обогрева. Продувание воздуха, обогащенного кислородом, приводит к выгоранию из чугуна избыточного углерода, а также серы, фосфора и кремния в виде оксидов. При этом оксиды либо улавливаются в виде отходящих газов (CO_2 , SO_2), либо связываются в легко отделяемый шлак – смесь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaSiO_3 . Для получения специальных сталей в печь вводят легирующие добавки других металлов.

Гидрометаллургия – это восстановление металлов из их солей в растворе. Процесс проходит в два этапа: природное соединение растворяют в подходящем реагенте для получения раствора соли этого металла; из полученного раствора металл вытесняют более активным или восстанавливают электролизом. Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди CuO , ее обрабатывают разбавленной серной кислотой:



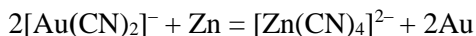
Затем медь либо получают из раствора соли электролизом, либо вытесняют из сульфата железом:



Таким же образом получают серебро, цинк, молибден, золото, уран.

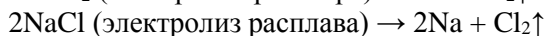
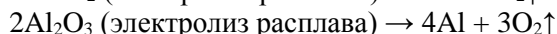
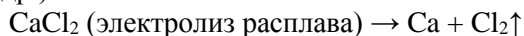
Электрометаллургия – восстановление металлов в процессе электролиза растворов или расплавов их соединений. Электрохимические методы получения и очистки металлов осуществляются:

– в виде осаждения («цементации») менее активного металла из раствора его соли более активным:



– электролизом из водных или неводных растворов электролитов (получение Cu , Zn , Ni , Cr , Co и др.);

– электролизом расплавов солей, оксидов, гидроксидов (получение Na , Mg , Al , Be , Nb , Ta , U , Th и др.):



Свойства металлов. Физические свойства металлов зависят от строения их кристаллической решетки, наличия в ней дефектов, а также от прочности химической связи между атомами металлов. Взаимное расположение атомов в про-

странстве, число атомов в решетке и межатомные пространства характеризуют свойства металла (электропроводность, теплопроводность, плавкость, пластичность и т.д.). Расстояние между атомами в кристаллической решетке может быть различным по разным направлениям. Поэтому и свойства кристалла по разным направлениям неодинаковы. Такое явление называется анизотропией.

Большинство металлов образует одну из следующих решеток с плотной упаковкой атомов: объемноцентрированную кубическую (ОЦК), гранецентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную (Г). В решетке ОЦК атомы расположены в вершинах куба и один атом в центре куба (рис. 2, б), в решетке ГЦК – в вершинах куба и в центре каждой грани (рис. 2, а), в гексагональной решетке атомы находятся в вершинах шестигранной призмы и центрах ее оснований, а три атома – в средней плоскости призмы (рис. 2, в). В табл. 1 приведены примеры металлов, кристаллизующихся в указанных типах решеток.

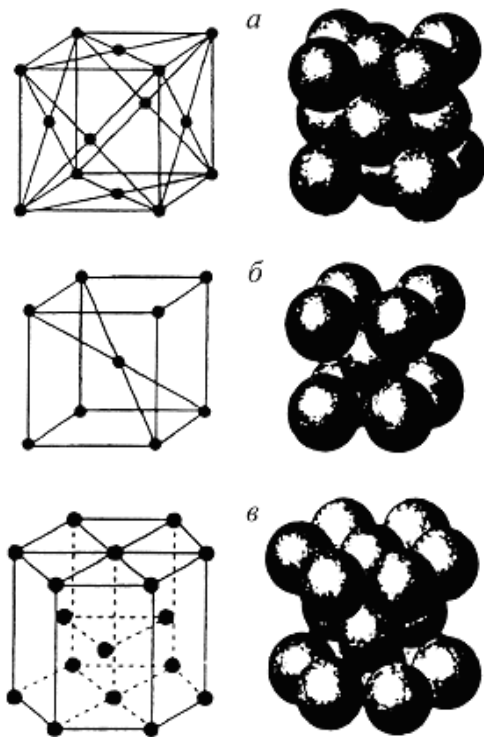


Рис. 2. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток металлов и схемы упаковки в них атомов: а – ГЦК, б – ОЦК, в – Г

Таблица 1

Типы решеток и координационные числа для некоторых металлов

Тип решетки	Координационное число	Металлы
ОЦК	8	Na, K, V, Nb, Cr, Mo, W, Fe
ГЦК	12	Ag, Au, Pt, Cu, Al, Pb, Ni, Fe
Г	12	Be, Mg, Zn, Cd

При различных температурах некоторые металлы имеют два и более устойчивых типа кристаллических решеток (полиморфизм).

Координационным числом атома в решетке называется число атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от данного атома. Для ОЦК решетки координационное число равно 8, для решеток ГЦК и Г – 12.

Между типом кристаллической решетки и положением металла в периодической системе трудно обнаружить отчетливые закономерности. Несмотря на различие в пространственной упаковке структур, все они очень близки по энергиям, энергии взаимных переходов между структурами не превышают 1 кДж/моль.

Необходимо также учитывать влияние на физические свойства металлов атомного радиуса, числа валентных электронов. Как правило, переходные металлы плавятся и испаряются труднее, чем непереходные. Это связано с тем, что у переходных элементов, имеющих, в отличие от непереходных, в качестве валентных не только *s*-, но и *d*-электроны, происходит упрочнение связи за счет валентных *d*-электронов, способных к образованию σ -, π - и δ -связей. Так, у металлов первой группы, входящих в главную и побочную подгруппы, резко отличаются температуры плавления:

Простое вещество	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	63,5	38,9	28,5	1084,5	961,9	1064

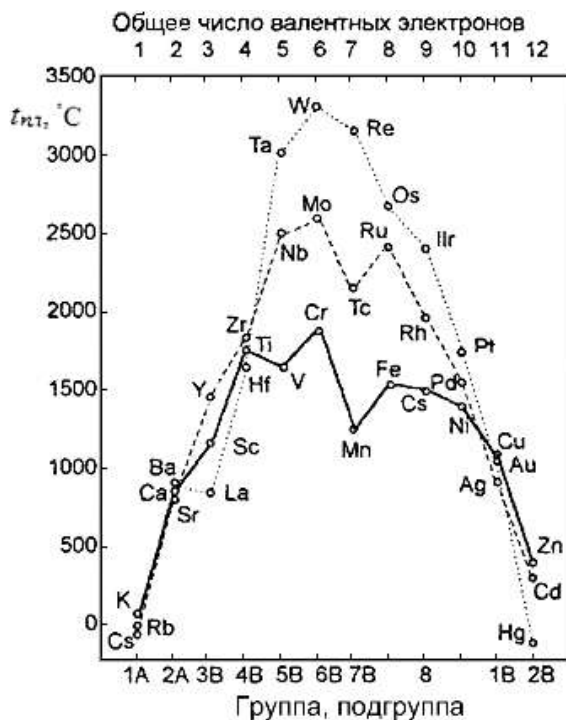


Рис. 3. Зависимость температуры плавления металлов от их положения в периодической системе и от числа валентных электронов атомов

По прочности металлические решетки находятся между атомными и молекулярными кристаллическими решетками. Металлические решетки бывают и малопрочные, например ртуть – жидкий металл.

Кривые периодической зависимости температур плавления, кипения, теплот испарения, твердости и плотности металлов имеют сходный вид. Например, в каждом большом периоде максимальная температура плавления (рис. 3) характерна для простых веществ элементов, имеющих конфигурацию внешних электронов типа $(n-1)d^3ns^2$, $(n-1)d^4ns^2$, $(n-1)d^5ns^2$ или $(n-1)d^{7-6}ns^{1-2}$ (W, Ta, Re, Nb, Mo, Ru, Os, Cr и др.). Качественно форму таких кривых можно объяснить участием в образовании металлической связи валентных s - и d -электронов. Каждый атом переходного металла в образующиеся молекулярные орбитали вносит шесть атомных орбиталей (одну s -орбиталь и пять d -орбиталей).

Молекулярные орбитали, полученные перекрыванием атомных орбиталей, образуют зону энергетических уровней в кристалле металла (рис. 4).

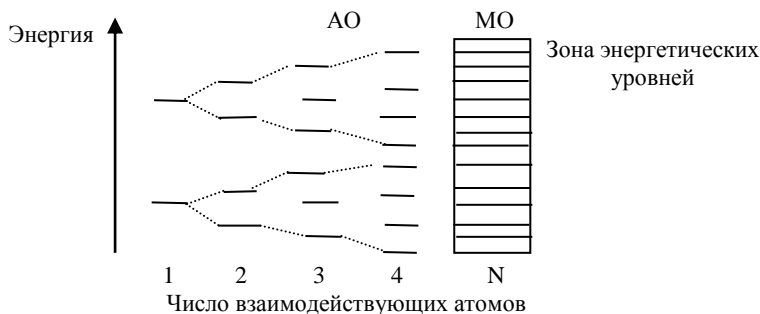


Рис. 4. Энергетические уровни в кристалле металла

Если атомы металла имеют шесть валентных электронов, то этого числа как раз достаточно для заполнения МО нижней зоны



и осуществления максимального взаимодействия между атомами, что ведет к наиболее высоким температурам плавления, кипения, твердости и др.

Металлы обладают блеском, ковкостью, тягучестью, пластичностью, хорошо проводят электричество и тепло. Электроны, заполняющие межатомное пространство, отражают световые лучи (а не пропускают, как стекло), причем большинство металлов в равной степени рассеивает все лучи видимой части спектра. Поэтому они имеют серебристо-белый или серый цвет. Стронций, золото и медь в большей степени поглощают короткие волны (близкие к фиолето-

вому цвету) и отражают длинные волны светового спектра, поэтому имеют желтоватые цвета. Металл не всегда кажется светлым т.к. его поверхность может окисляться и терять блеск; очень тонкие листки металла (например, серебра и золота) могут приобрести другой цвет, а мелкие порошки металлов кажутся темно-серыми, иногда черными. Наибольшую отражательную способность имеют серебро, алюминий, палладий, поэтому их используют при изготовлении зеркал.

Электроны в металле под воздействием приложенного электрического напряжения приобретают направленное движение, т.е. проводят электрический ток. При повышении температуры металла возрастают амплитуды колебаний находящихся в узлах кристаллической решетки атомов и ионов. Это затрудняет перемещение электронов, электрическая проводимость металла падает. При низких температурах колебательное движение, наоборот, значительно ослабевает и электрическая проводимость металлов резко возрастает. Наибольшую электрическую проводимость имеют серебро, медь, золото, алюминий, наименьшую – марганец, свинец, ртуть.

Валентные электроны металлов слабо связаны в атоме, что сообщает свободным металлам восстановительные свойства и электроположительность, в отличие от неметаллов. При одном и том же числе валентных электронов на внешнем уровне элементов главной и побочной подгрупп одной группы способность атомов отдельных металлов к отдаче электронов проявляется не в одинаковой степени. Так, у атомов элементов четвертого периода – калия и меди – различие в структуре предвнешнего электронного уровня

K	2, 8, 8, 1
Cu	2, 8, 18, 1

ведет к различию в химических свойствах этих элементов. Поскольку 18-электронная оболочка слабее экранирует заряд ядра, чем 8-электронная (к тому же заряд ядра атома меди выше на десять единиц заряда ядра атома калия), то валентный *s*-электрон меди испытывает действие большего эффективного заряда ядра, чем валентный *s*-электрон калия. Это явление наблюдается и у других атомов элементов больших периодов первой группы, что обуславливает меньшие размеры атомов r_a и более высокую энергию ионизации $E_{и}$ элементов подгруппы меди по сравнению с элементами подгруппы калия:

Атом элемента	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$r_a, \text{\AA}$	2,38	2,51	2,70	1,28	1,44	1,44
$E_{и}, \text{кДж/моль}$	418	403	375	859	730	890

Поскольку атомы элементов подгруппы меди намного сильнее удерживают внешний валентный электрон, эти металлы имеют меньшую, чем щелочные металлы, реакционную способность по отношению к большинству реагентов и в природе встречаются в виде простых веществ.

Мерой активности металлов могут служить величины их стандартных восстановительных электродных потенциалов E° , которые для активных металлов имеют отрицательное значение, а для малоактивных – положительное:

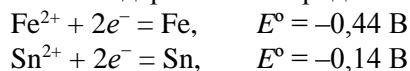
← Усиление восстановительной способности атомов

Атом	Li	Ca	Na	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg
$E^\circ, \text{В}$	-3,04	-2,87	-2,71	-1,66	-0,76	-0,44	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,80	0,85
Ион	Li ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺

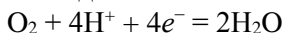
→ Усиление окислительной способности ионов

Восстановительную активность металла в химических реакциях, протекающих в водных растворах, отражает его положение в электрохимическом ряду напряжений металлов или ряду стандартных электродных потенциалов металлов. Восстановительная активность металла, определенная по электрохимическому ряду, не всегда соответствует положению его в периодической системе. Это объясняется тем, что при определении положения металла в ряду напряжений учитывается не только энергия отрыва электронов от отдельных атомов, но и энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки металла, а также энергия, выделяющаяся при гидратации образующихся ионов. Например, литий более активен в водных растворах, чем натрий, из-за того, что энергия гидратации ионов Li⁺ значительно больше энергии гидратации ионов Na⁺. Приведенный ряд напряжений позволяет судить о способности металлов растворяться в кислотах, воде, вытеснять другие металлы из растворов их солей, характеризует восстановительную способность металлов и окислительную способность их ионов только в водной среде. Изменение восстановительной способности металлов в других средах (воздух, расплав) не соответствует изменению ее в воде. Ряд напряжений дает представление о последовательности разряда ионов металлов при электролизе, который находит практическое применение при получении и рафинировании металлов.

Используя ряд напряжений металлов, можно объяснить процессы коррозии металлов. Вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия с окружающей средой металлы могут подвергаться коррозии. Наиболее широко известным коррозионным процессом является ржавление железа, в котором участвуют вода, кислород, CO₂ и другие газы. На коррозию влияют такие факторы, как pH среды, наличие в ней солей, контакт железа с другими металлами, механические напряжения. Химическую коррозию металлов под действием агрессивных химических веществ трудно отделить от электрохимической коррозии, так как примеси или дефекты кристаллической решетки металла способны играть роль анодов или катодов. Сверхчистое железо, в котором количество дефектов минимально, корродирует намного меньше, чем обычное железо. Чтобы защитить железо от коррозии, его часто покрывают краской или каким-нибудь другим металлом (цинком, оловом, хромом). Олово защищает железо лишь до тех пор, пока покрытие остается неповрежденным, иначе олово ускоряет коррозию железа, так как служит катодом в электрохимическом процессе коррозии, а железо – анодом. Из величин стандартных электродных потенциалов реакций



следует, что железо окисляется легче олова, является анодом в паре олово–железо и разрушается (рис. 5). На олове (катоде) происходит процесс восстановления кислорода с участием протонов воды



Образующиеся на аноде ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , последние образуют гидратированный оксид железа(III), называемый ржавчиной:

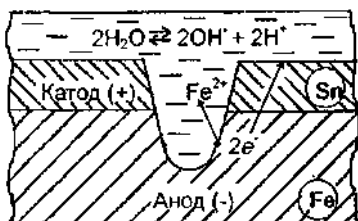
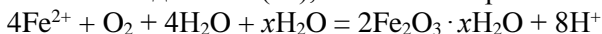


Рис. 5. Электрохимические процессы при нарушении оловянного покрытия в белой жести

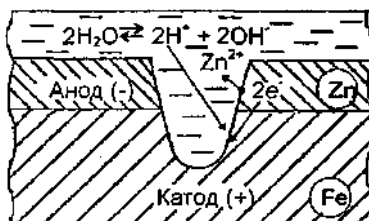
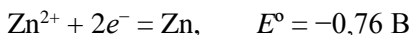


Рис. 6. Электрохимические процессы при нарушении цинкового покрытия в оцинкованном железе

В оцинкованном железе цинк защищает железо даже после повреждения покрытия, железо в процессе коррозии играет роль катода, поскольку цинк окисляется легче железа:



Цинк служит анодом и корродирует вместо железа (рис. 6).

Сплавы, их свойства и применение. Чистые металлы не обеспечивают требуемых механических и технологических свойств изделий, поэтому в технике их редко применяют, а широко используются сплавы. Сплавы – это системы, состоящие из двух или более металлов, металлов и неметаллов, обладающие характерными свойствами, присущими только металлическому состоянию. Получение сплавов имеет большое практическое значение, так как это один из главных способов изменения свойств чистых металлов.

Для изучения сплавов используют физико-химический анализ, в основе которого лежит исследование зависимости физико-химических свойств системы (плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления, кипения и др.) от ее состава. Разновидностью физико-химического анализа является термический анализ, с помощью которого получают диаграммы плавокости – зависимости температур плавления от содержания компонентов в смеси. Для этого определяют температуры плавления исходных металлов и различных образцов сплавов, приготовленных из этих металлов.

Например, для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы Cd–Bi (рис. 7) образец чистого кадмия помещают в тигель, вводят в него один из спаев термопары и нагревают металл до температуры, превышающей температуру плавления. Затем выключают печь, температура образца при этом понижается. Зависимость понижения температуры образца от времени описы-

вается кривой охлаждения. Поскольку фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты, то при температуре отвердевания кадмия ($321\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит разрыв непрерывности кривой зависимости температура–время, кривая идет параллельно оси абсцисс. На протяжении некоторого времени теплота кристаллизации уравнивает потерю тепла печью. Температура горизонтального участка кривой охлаждения является точкой плавления данного вещества. После завершения кристаллизации температура образца падает. Аналогично проводят определение температур плавления висмута, сплавов различного состава и строят диаграмму состояния. К экспериментальным методам изучения сплавов относятся также металлография (определение различных фаз с помощью микроскопа), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

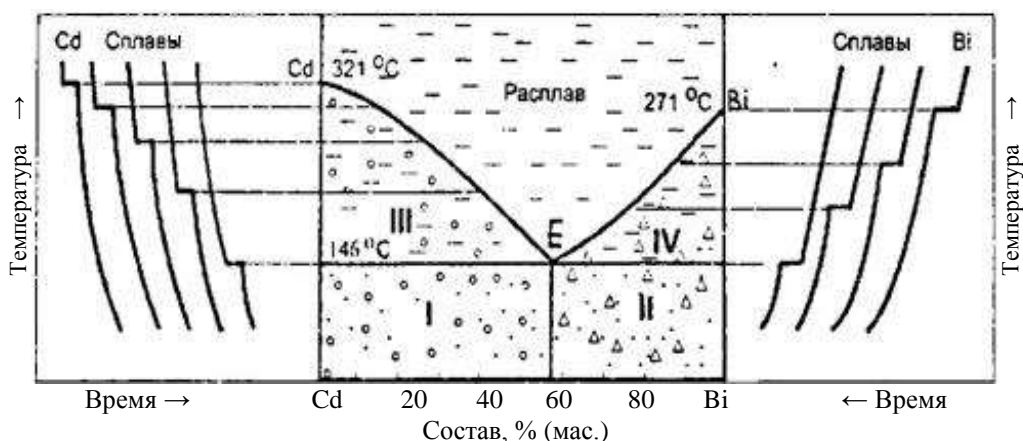


Рис. 7. Построение диаграммы состояния системы Cd–Bi по кривым охлаждения

Сплавы металлов подразделяются на гетерогенные смеси (эвтектические сплавы), твердые растворы замещения и внедрения, интерметаллические соединения. Некоторые металлы могут смешиваться в жидком состоянии, а в твердом – не смешиваются (Pb–Sn, Bi–Cd, Ag–Pb). Размеры атомов металлов в этом случае не очень отличаются ($r_{\text{Sn}} = 1,58\text{ \AA}$; $r_{\text{Pb}} = 1,74\text{ \AA}$; $r_{\text{Cd}} = 1,49\text{ \AA}$; $r_{\text{Bi}} = 1,82\text{ \AA}$). При кристаллизации таких расплавленных двухкомпонентных систем образуется масса, состоящая из мелких кристаллов каждого из компонентов – эвтектика. Эвтектика (от греч. *eutectos* – легко плавящийся) – тонкая смесь твердых веществ, число которых равно числу компонентов системы, одновременно начинающих кристаллизоваться из расплавов (или растворов) при температуре ниже температур плавления отдельных компонентов.

Эвтектический сплав по сравнению со всеми другими сплавами данной пары металлов имеет наиболее низкую температуру плавления, мелкокристаллический характер сплавленных металлов без включения крупных кристаллов отдельных металлов. На диаграмме состояния Cd–Bi (см. рис. 7) кривая Cd–E–Bi отвечает изменению температур плавления сплавов в зависимости от их состава.

При добавлении к металлу другого металла температура плавления сплава понижается по сравнению с чистым металлом и при достижении точки E , где образуется эвтектический сплав (60 % Bi, 40 % Cd), достигает минимального значения (146 °C).

Эвтектический сплав – мелкокристаллическая двухкомпонентная и двухфазная система. Для каждой пары металлов существует своя эвтектика: для сплава олова со свинцом – 63 % Sn и 37 % Pb ($t_{пл} = 82$ °C); для сплава меди с серебром – 30 % Cu и 70 % Ag ($t_{пл} = 778$ °C). В системе Cd–Bi (см. рис. 7) доэвтектические сплавы I представляют собой твердую смесь из крупных кристаллов кадмия, включенных в сплошную массу эвтектики, а заэвтектические II – смесь кристаллов висмута и эвтектики. Область III на диаграмме состояния Cd–Bi отвечает условиям существования жидкого сплава и кристаллов кадмия, а область IV – жидкого сплава и кристаллов висмута.

Твердый раствор – гомогенная, двухкомпонентная, однофазная система. Твердые растворы замещения образуются металлами, которые смешиваются в твердом и жидком состояниях, имеют однокристаллические решетки, близкие радиусы: Ag–Cu, Cu–Ni, Mn–Fe, Ag–Au, Pt–Au ($r_{Cu} = 1,28$ Å, $r_{Ni} = 1,24$ Å; $r_{Au} = 1,44$ Å, $r_{Ag} = 1,44$ Å). Так, золото и серебро, атомы которых имеют подобные электронные структуры, близкие радиусы, образуют одинаковые кристаллические решетки (ГЦК), могут в случайном порядке замещать друг друга в кристалле, способны образовывать непрерывный ряд твердых растворов при кристаллизации из расплавов. На диаграмме состояния системы Ag–Au (рис. 8) в связи с тем, что температура плавления $t_{пл}$ твердого раствора данного состава m не совпадает с температурой затвердевания $t_{затв}$ расплава того же состава, имеются две кривые: l – кривая начала равновесной кристаллизации сплава (кривая ликвидуса); c – кривая температур плавления сплавов (кривая солидуса).

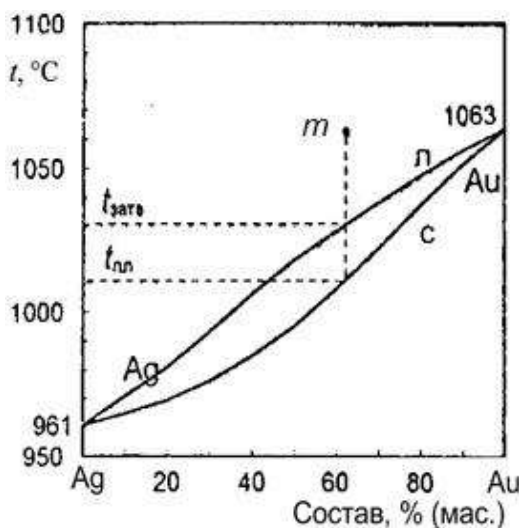


Рис. 8. Диаграмма состояния системы Ag–Au

По диаграммам состояния можно определить технологические свойства сплавов. Чем больше расстояние между линиями ликвидуса и солидуса, тем больше интервал кристаллизации.

В сплавах внедрения один тип атомов располагается в промежутках или пустотах между атомами металла-«хозяина». При совместной кристаллизации малые по размеру атомы С, Н, В, N могут внедряться в структуру металла, например железа. Сплавы внедрения обладают металлическим блеском, хорошей электропроводностью, но часто мало пластичны.

Кроме твердых растворов, гетерогенных смесей, металлы при сплавлении могут давать интерметаллические соединения стехиометрического или нестехиометрического состава, например Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3As_2 , $CuZn$, $CuZn_3$, Cu_5Zn_8 , Cu_3Al , $CuAl_2$ («дюралюминий») и др. У интерметаллидных сплавов ниже электропроводность по сравнению с исходными металлами, часто они имеют высокие температуры плавления. Так, интерметаллид Li_3Bi имеет температуру плавления $145^\circ C$ ($t_{пл}(Li) = 186^\circ C$, $t_{пл}(Bi) = 271^\circ C$). Диаграмма состояния системы, где образуется интерметаллическое соединение состава Mg_3Sb_2 , приведена на рис. 9.

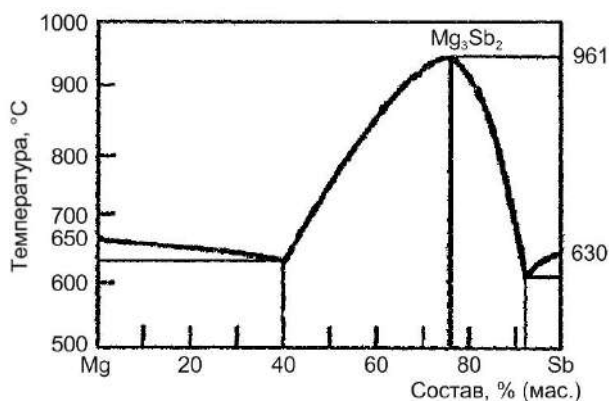


Рис. 9. Диаграмма состояния системы Mg-Sb

Металлы, которые не образуют сплавов друг с другом, не смешиваются ни в жидком, ни в твердом состояниях: K-Li, Fe-Pb, Fe-Ag, Zn-Pb. Атомы таких металлов сильно отличаются по размерам (например, $r_K = 2,36 \text{ \AA}$, $r_{Li} = 1,55 \text{ \AA}$).

Области применения металлов и их сплавов очень многообразны: электротехническая промышленность (Cu, Al); железоуглеродистые сплавы из чугуна, стали обладают устойчивостью к коррозии, повышенной прочностью и твердостью, поэтому применяются в качестве материала в строительстве, на автомобильном, авиационном, железнодорожном транспорте, в этой же области находят применение и сплавы Al, Ti; легирующие добавки для стали (W, Mo, Ni, Cr, V); катализаторы (Pt, Fe, Ni и др.); защита от коррозии (Ni, Cr, Zn, Sn); медицина (Ti, Ni, Au); производство осветительных приборов (W, Mo); ядерная энергетика (U).

Чистая медь, уступающая по электропроводности только серебру, широко применяется для изготовления электрических проводов и радиотехнической

аппаратуры. Сплавы меди с цинком называются латунями, а с другими металлами – бронзами. Алюминиевые бронзы (5–11 % Al), обладающие высокой коррозионной стойкостью и золотистым блеском, идут на изготовление пружин, шестерен и художественных изделий. Алюминиевые сплавы обладают высокой прочностью, легкостью и применяются в авиастроении, машиностроении, строительстве из металлоконструкций. Бериллиевые бронзы применяются в авиации и космической отрасли. Из медных сплавов производят трубы, различные металлические изделия (подшипники, втулки и т.д.).

Чистый цинк, благодаря высокой коррозионной стойкости, используется главным образом для цинкования железа (горячим или электролитическим способом), значительная часть его расходуется на производство сплавов, главным образом с медью. Из олова изготавливают фольгу, белую жемчужину, используют в качестве покрытий для посуды, получают бронзовые и латунные сплавы. Из магния получают легкие сплавы, также этот металл применяют при изготовлении снарядов, ракет в военном деле. Свинец применяется в химической отрасли, в качестве защитных покрытий металлопроката, в том числе для радиационной защиты. Из свинца получают легкоплавкие металлические сплавы.

Титан и цирконий относятся к сравнительно легким металлам, которые обладают высокой коррозионной стойкостью. Применяется титан главным образом в самолетостроении, заменяя дюралюминий, который при сверхзвуковых скоростях самолетов благодаря нагреву начинает терять механические свойства. Опыты показали, что титан практически не подвергается коррозии в морской воде. Цирконий имеет очень малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокую температуру плавления. Поэтому металлический цирконий, не содержащий гафния, и его сплавы применяются в атомной энергетике для изготовления тепловыделяющих элементов – ТВЭЛов. В ТВЭЛх происходит деление тяжелых ядер ^{235}U или ^{239}Pu , сопровождающееся выделением тепловой энергии. ТВЭЛ обеспечивает отвод тепла от топлива к теплоносителю.

Ниобий и тантал обладают весьма высокой коррозионной стойкостью. Они практически не растворяются в кислотах, за исключением плавиковой, в том числе в смеси соляной и азотной кислот. Эти металлы, особенно тантал, находят применение в химической промышленности для замены платины при работе с агрессивными средами. Благодаря высокой теплопроводности тантал пригоден для производства теплообменников. Широкому применению тантала мешает его высокая стоимость.

Хром благодаря своей высокой коррозионной стойкости и стойкости против истирания применяется для получения защитных покрытий на железе и меди. Изделия из хрома не изготавливают вследствие его хрупкости. Он входит в состав различных сплавов с железом.

Молибден и вольфрам являются самыми тугоплавкими металлами. Они применяются в виде проволок при изготовлении нитей накаливания электроламп, высокотемпературных печей. Печи с вольфрамовой обмоткой выдерживают температуру до 2000–2500 °С. Карбид вольфрама WC – очень твердое и

химически инертное вещество, температура плавления которого составляет около 2800 °С. Он используется для производства сверхтвердого сплава – победита, состоящего из карбидов вольфрама и кобальта. Из этого сплава производят наконечники сверл для сверления твердых материалов (победитовые сверла).

Легкоплавкие сплавы применяются в качестве припоев, плавких деталей, замазок и др. Так, сплав Вуда (50 % Bi, 25 % Pb, 2,5 % Sn, 12,5 % Cd; $t_{пл} = 70\text{ °C}$) используется в предохранителях, автоматических огнетушителях. Амальгамы (70 % Ag, 25 % Pb, 3 % Cu, 2 % Hg), легко поддающиеся обработке, применяются для изготовления зубных пломб. В табл. 2 приведены составы некоторых широко применяемых сплавов.

Таблица 2

Составы некоторых широко применяемых сплавов

Наименование сплава	Состав сплава, % (мас.)
Бронза оловянная	Cu – 89–91, Sn – 9–11
Алюмель	Mn – 2, Al – 2, Si – 1, Fe – 0,5, остальное – Ni
Дюралюминий	Al – 93–96, Cu – 3,5–5, Mg – 0,3–1, Mn – 0,3–1
Латунь	Cu – 57–60, Zn – 43–40
Манганин	Cu – 85, Mn – 11–13, Ni – 2,5–3,5
Мельхиор	Ni – 18–20, остальное – Cu
Нихром	Ni – 64–71, Cr – 14–16, Fe – 14–17, Mn – 1–1,8
Припой свинцово-оловянный	Sn – 14–90, остальное – Pb
Сталь	C до 2, добавки Si, S, P, O, N до 1, остальное – Fe
Твердый сплав «победит»	Co – 10, WC – 90
Типографский сплав	Pb – 75, Sb – 20–24, Sn – 1,8–4,3, Cu – 1
Хромель	Cr – 9,5, Fe – 0,3, остальное – Ni
Чугун	C – 2–5, Fe – 98–95

7.2. Семинар 9. Металлы и сплавы, получение и свойства

1. Получение металлов из руд: обогащение руд, способы извлечения металлов из их природных соединений, рафинирование.

2. Физические и химические свойства металлов, металлическая связь. Коррозия металлов и борьба с ней.

3. Основы физико-химического анализа. Экспериментальные методы изучения сплавов. Получение кривых охлаждения, диаграмм плавкости. Типы сплавов, их применение.

Упражнения

1. Изобразите превращение атомных орбиталей газообразного натрия в единую систему молекулярных орбиталей кристаллического натрия. Как можно объяснить тот факт, что натрий является лучшим проводником электрического тока и тепла, чем алюминий?

2. Объясните, почему температура плавления и твердость металлов возрастают в ряду K–Ca–Sc. Приведите температуры плавления указанных металлов.

3. Из какого металла, натрия или цезия, удастся выбить электроны светом с большей длиной волны? Ответ объясните.

4. Укажите координационное число алюминия (число ближайших соседей каждого атома), если металл кристаллизуется в кубической плотнейшей упаковке.

5. Как будет протекать процесс коррозии, если железную водосточную трубу прибить алюминиевыми гвоздями? Составьте схему соответствующего гальванического элемента, используя электродные потенциалы сопряженных пар, вычислите ЭДС элемента. Запишите уравнение реакции, самопроизвольно протекающей ($\Delta G^0 < 0$) в данном элементе.

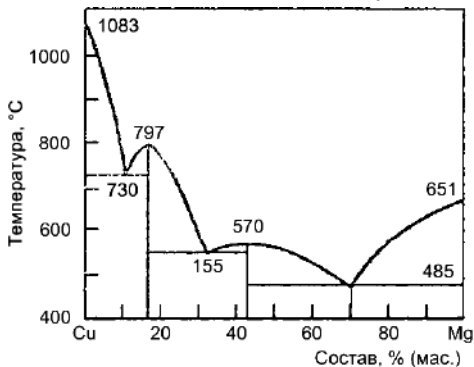


Рис. 10. Диаграмма состояния системы Cu–Mg

6. На рис. 10 приведена диаграмма состояния системы Cu–Mg. Укажите число эвтектических сплавов. Установите формулы интерметаллических соединений, образующихся в указанной системе.

7. Какие источники загрязнения тяжелыми металлами вы знаете? Какие из тяжелых металлов представляют наибольшую экологическую опасность?

8. Для всех областей диаграммы плавкости Cd–Bi (рис. 7) примените правило фаз Гиббса, определите число степеней свободы, дайте объяснения.

7.3. Образец теста

- Силумин – это сплав алюминия:
 - а) с кремнием;
 - б) с магнием;
 - в) с литием;
 - г) с железом.
- Причиной наиболее высокой температуры плавления вольфрама из всех простых веществ является:
 - а) большое количество валентных электронов;
 - б) высокая электроотрицательность;
 - в) *d*-сжатие;
 - г) *f*-сжатие;
 - д) влияние инертной пары $6s^2$.
- Чугун в промышленности получают:
 - а) прокаливанием минерала сидерита FeCO_3 ;
 - б) электролизом раствора хлорида железа(III);
 - в) восстановлением кальцием оксида железа(III);
 - г) выплавкой из железной руды в доменной печи;
 - д) восстановлением кальцием хлорида железа(II).
- Реакция, отражающая процесс алюмотермии:
 - а) $3\text{C} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{C}_3$;
 - б) $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$;
 - в) $3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn}$;
 - г) $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$;
 - д) $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$

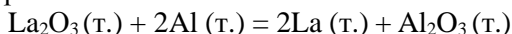
5. Ртуть при комнатной температуре находится в жидком состоянии, потому что:
 - а) в узлах непрочной кристаллической решетки находятся кластеры Hg_2 ;
 - б) у ртути решетка, как у щелочных металлов;
 - в) у ртути низкая электроотрицательность;
 - г) у ртути все электроны спарены на d -подуровне.

7.4. Задания для самостоятельной работы

1. В чем заключается «карбонильный метод» получения чистых металлов? Примеры.

2. В раствор сулемы HgCl_2 опущена медная пластинка массой 50 г. По окончании реакции пластинку вынули из раствора, обмыли, высушили и взвесили. Масса ее оказалась равной 52,74 г. Сколько граммов HgCl_2 было в растворе?

3. Расчетами оцените, можно ли получить металлический лантан из оксида лантана реакцией с порошком алюминия

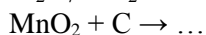
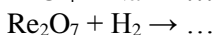
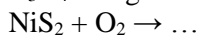
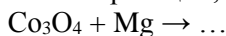


4. Напишите уравнения реакций последовательных стадий обработки руды, содержащей CoS_2 : а) обжиг; б) выплавка; в) электрохимическое рафинирование.

5. Напишите уравнения химических реакций, иллюстрирующих роль кокса, воздуха и известняка в химических процессах, протекающих в доменной печи.

6. Энтальпия сублимации металлического хрома составляет 397 кДж/моль, а йода – 62 кДж/моль. Объясните причину различия величин энтальпий сублимации.

7. Напишите уравнения химических реакций, расставьте коэффициенты:



Все указанные реакции идут при нагревании.

8. Вычислите массу (г) алюминия, полученного за один час при электролизе AlCl_3 , растворенного в расплаве хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов или их смеси при температуре около 700 °С, с током силой 10 ампер.

9. Пользуясь приведенными ниже данными, рассчитайте энтальпии удаления первого и второго электронов от атома кальция:

	Ca (г.)	Ca ⁺ (г.)	Ca ²⁺ (г.)
ΔH_f° , кДж/моль	177,3	789	1 940

10. Каждый знак Зодиака покровительствует определенному химическому элементу, и наоборот. Найдите свой знак и узнайте про свой металл или камень.

Тема 8. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

8.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Атомы щелочных металлов на внешнем энергетическом уровне содержат один валентный электрон ns^1 . Электронные конфигурации атомов в основном состоянии, характеристики атомов и свойства щелочных металлов приведены в табл. 3. Валентные электроны щелочных металлов могут быть легко удалены (атому энергетически выгодно отдать электрон и приобрести конфигурацию инертного газа). Радиусы атомов щелочных элементов являются наибольшими по сравнению с радиусами атомов элементов того же периода. Это подтверждается низкими значениями их энергии ионизации ($E_{и1}$) и электроотрицательности (ЭО), в соединениях щелочные металлы присутствуют в виде однозарядных катионов.

Таблица 3

Характеристики атомов и простых веществ щелочных металлов

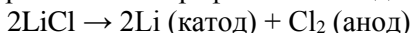
Атом, металл	Электронная конфигурация атома	r_a , Å	$E_{и1}$, кДж/моль	ЭО	$E^\circ (M^+/M)$, В	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Li	[He] $2s^1$	1,55	520	1,0	-3,045	0,53	180,7	1331
Na	[Ne] $3s^1$	1,89	496	0,9	-2,711	0,97	97,9	890
K	[Ar] $4s^1$	2,36	419	0,8	-2,924	0,86	63,4	766
Rb	[Kr] $5s^1$	2,48	403	0,8	-2,925	1,53	39,0	701
Cs	[Xe] $6s^1$	2,68	376	0,7	-2,923	1,88	28,4	678

Поскольку ионы щелочных металлов M^+ имеют сферическую симметрию (это катионы типа s^2p^6) и низкую поляризуемость, в их соединениях преимущественно ионный тип связи, хотя связи могут быть в некоторой степени и ковалентными. Это имеет место в газообразной молекуле Na_2 ; тенденция к образованию ковалентных связей достаточно выражена также у иона Li^+ , обладающего наибольшей поляризующей способностью. Так, ионность связи в $LiCl$ меньше ионности связи в $NaCl$, что приводит к лучшей растворимости $LiCl$ в малополярных растворителях (этаноле, ацетоне). Отношение z/r для иона Li^+ близко к такому же отношению для иона Mg^{2+} (диагональное сходство), и это обуславливает сходство в поведении этих ионов (например, малорастворимы фториды, фосфаты, карбонаты этих элементов).

Близость радиусов ионов щелочных металлов и некоторых других однозарядных катионов делает похожими их соединения: соли иона K^+ ($r(K^+) = 1,33$ Å) по растворимости и структуре напоминают соли иона аммония NH_4^+ ($r(NH_4^+) = 1,48$ Å); соли иона рубидия Rb^+ ($r(Rb^+) = 1,49$ Å) напоминают соли иона Tl^+ ($r(Tl^+) = 1,48$ Å).

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение простых веществ и соединений щелочных элементов. В природе щелочные элементы входят в состав следующих минералов: $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – сподумен, $NaCl$ – каменная соль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль (мирабилит), $NaNO_3$ – чилийская селитра, $KCl \cdot NaCl$ – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – ортоклаз, полевой шпат. Процент от массы земной коры для

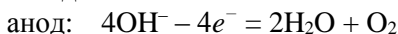
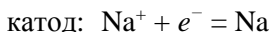
щелочных металлов составляет: $\text{Li} - 3 \cdot 10^{-3}$, $\text{Na} - 2,83$, $\text{K} - 2,59$, $\text{Rb} - 1,2 \cdot 10^{-2}$). Соединения рубидия и цезия встречаются в виде примесей в минералах натрия и калия. Все щелочные элементы встречаются в природе исключительно в виде соединений, в свободном состоянии являются сильными восстановителями, и их получение требует высоких энергетических затрат. Поскольку щелочные металлы в электрохимическом ряду напряжений находятся левее водорода, их электролитическое получение из водных растворов солей невозможно, так как в этом случае образуются соответствующие щелочи и водород; поэтому для получения проводят электролиз расплавов. Металлические литий и калий получают электролизом расплавов хлорида лития (образуется при переработке сподумена) и хлорида калия KCl с применением графитового анода и стального катода:



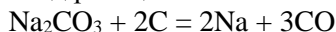
Переработка сподумена – процесс довольно сложный, включает стадии получения алюмината лития, гидроксида лития и хлорида лития.

В технике металлический натрий получают в основном двумя способами:

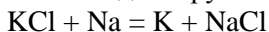
– электролизом расплавленного гидроксида NaOH с добавлением каустической соды Na_2CO_3 :



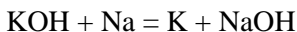
– электролизом смеси хлоридов натрия NaCl и кальция CaCl_2 . Натрий можно получить, прокаливая соду с углем в закрытых тиглях, пары металла конденсируются на крышке тигля, выход реакции невысокий:



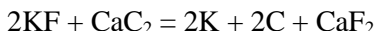
Калий, рубидий и цезий можно получить электролизом расплава их солей, однако на практике таким способом их не получают, легко испаряющиеся K , Rb и Cs получают восстановлением парами натрия их расплавленных хлоридов. Калий получают, пропуская пары натрия через расплав хлорида калия при 800°C , выделяющиеся пары калия конденсируют:



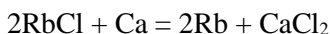
Калий также можно получить при взаимодействии расплавленного гидроксида калия и жидкого натрия при 440°C :



Металлический калий в промышленных масштабах получают электролизом расплавленного едкого кали KOH и карбидным способом, нагревая фторид калия с дикарбидом кальция:



Рубидий и цезий получают восстановлением их хлоридов кальцием при $700\text{--}800^\circ\text{C}$:



В качестве восстановителя также используют цирконий, реакция протекает при 650°C :



Выделенные металлы очищают от примесей ректификацией или вакуумной дистилляцией.

Область применения щелочных металлов и соединений щелочных элементов в современном мире чрезвычайно велика и разнообразна. Она распространяется на медицину, пищевую промышленность, оптику и электронику, металлургию и атомную энергетику. Литий используется при производстве литиевых аккумуляторов, такие аккумуляторы применяются в кардиостимуляторах. Алюминий-литиевые сплавы нашли применение в авиационной и космической технике. Практическое значение имеет натрий, ежегодная мировая выработка которого составляет более 50 тыс. т: натрий используется при производстве калия, титана, циркония и тантала, а также тетраэтилсвинца – добавки, улучшающей детонационные свойства бензина. Расплавы натрия и калия используются в качестве теплоносителей в атомных реакторах и авиационных двигателях; пары натрия используются в люминесцентных светильниках; натрий служит катализатором в производстве каучука. Рубидий применяют при производстве вакуумных приборов, лазеров, топливных элементов. Цезий используется для изготовления фоточувствительных элементов, так как у него самая низкая энергия ионизации среди всех элементов, его валентный электрон выбивается светом с длиной волны до 800 нм. Фотоэлектрический эффект используется в фотоэлементах и в передающих телевизионных камерах, где оптическое изображение, падающее на покрытые цезием катоды, преобразуется в электрические сигналы.

Хлорид натрия – пищевой продукт и сырье для получения натрия и его соединений, применяется в медицине для приготовления физиологического раствора. Гидроксид натрия используется для производства бумаги, искусственных тканей, мыла, очистки нефтепроводов, в производстве искусственного волокна и в щелочных аккумуляторах; карбонат натрия – для производства бумаги, мыла и стекла, эмалей, ультрамарина и т.д.; гидрокарбонат натрия (питьевая сода) – в медицине, кулинарии, в производстве минеральных вод, в огнетушителях. Карбонат калия (поташ) необходим при производстве жидкого мыла и стекла; нитрат калия – комплексное минеральное удобрение; KNO_3 – составная часть «черного пороха» (75 % нитрата калия, 15 % древесного угля, 10 % серы), который используют в качестве мягкого взрывчатого вещества для дробления залежей рыхлых минералов. Пероксид натрия и надпероксид калия используются в подводных лодках и космических кораблях для регенерации кислорода. Ионы калия и натрия регулируют процессы обмена веществ в живых организмах. В организме человека внутри клеток содержится большое количество ионов калия (0,12–0,16 моль/л), содержание ионов натрия значительно выше во внеклеточной жидкости (около 0,12 моль/л), поэтому ионы калия контролируют внутриклеточную активность, а ионы натрия – межклеточную. Эти ионы не могут замещать друг друга.

Свойства простых веществ, соединений щелочных элементов. Щелочные металлы имеют серебристый металлический блеск (Cs обладает золотисто-желтой окраской), все они очень мягки, легко режутся (кроме Li). Металлы кристалли-

зуются в кубической объемноцентрированной решетке (КЧ 8), имеют низкие температуры плавления, так как энергия связи атомов в металлической решетке относительно невелика, поскольку на каждый атом металла приходится один валентный электрон. С увеличением радиуса атома r_a температуры плавления щелочных металлов снижаются от Li к Cs (см. табл. 3). Щелочные металлы очень легкие, самый легкий среди всех известных металлов – Li, он плавает в керосине, а Na и K легче воды.

Сильно электроположительный характер и высокая химическая активность щелочных металлов по отношению к большинству реагентов обусловлены небольшой энергией ионизации E_1 одного s -электрона, которая уменьшается в ряду Li–Cs. Щелочные металлы – сильные восстановители, значения их стандартных электродных потенциалов E° для полуреакции $M^+ + e^- = M$ имеют отрицательные значения, литий стоит первым в электрохимическом ряду напряжений металлов.

Качественная реакция на катионы щелочных металлов – окрашивание пламени в соответствующие цвета. Характерное свойство атомов щелочных металлов – легкость возбуждения у них светового излучения. При внесении солей щелочных металлов (или самих металлов) в источник возбуждения, где тем или иным способом (пламя, электрическая дуга, искра) создается высокая температура (тысячи градусов), происходят испарение, диссоциация молекул соли на атомы, возбуждение образовавшихся атомов с последующими электронными переходами. При обратном переходе электронов на низкие уровни возникает испускание света возбужденными атомами, это излучение воспринимается в виде окраски пламени. Например, за счет теплоты пламени атомы натрия, образовавшиеся при диссоциации соли натрия, возбуждаются, и электроны переходят на более высокие энергетические уровни, а при переходе электронов с $3p$ - на $3s$ -подуровень возникает желтая линия спектра натрия с длиной волны $\lambda = 589$ нм.

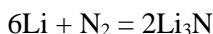
Оптические спектры соединений щелочных элементов содержат очень яркие линии: летучие соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, калия – в розово-фиолетовый, натрия – в желтый. В табл. 4 приведены длины волн полос спектра излучения соединений щелочных элементов.

Таблица 4

Основные линии в оптических спектрах солей щелочных элементов

Соли	Li	Na	K	Rb	Cs
λ , нм	670,78	588,99	766,49	780,02	852,11

Щелочные металлы реагируют со многими неметаллами. Литий медленно взаимодействует с азотом при 25 °С, но быстро – при 400 °С с образованием ярко-красного Li_3N :



Подобно при нагревании реагирует с азотом и магний, образуя Mg_3N_2 ; для остальных щелочных металлов нитриды неизвестны.

При нагревании K, Rb и Cs с графитом получают соединения состава C_8M_x , $C_{24}M_x$, $C_{36}M_x$ и другие нестехиометрические соединения (интеркалаты) в виде

окрашенных порошков, которые самовоспламеняются на воздухе и разлагаются водой с выделением водорода. Интеркалаты – соединения включения, образующиеся в результате реакции внедрения (интеркаляции) каких-либо реагентов в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистой структурой. При образовании интеркалатов графитовый слой может выступать как акцептор электронов при взаимодействии с сильными восстановителями (C_8K) и, наоборот, как донор электронов при взаимодействии с окислителями (C_8Br , C_2F и C_4F). Наиболее легко образуются соединения с тяжелыми щелочными металлами при контакте графита с избытком жидкого или парообразного металла при температурах порядка 300–500 °С. Реакции внедрения металла в межслоевое пространство графита экзотермичны. Интеркалат C_8K (рис. 11) имеет вид желтой бронзы и обладает более высокой электропроводностью, чем сам графит. Металл в решетке графита находится в виде атомов, и при его ионизации происходит перенос электронов в зону проводимости графита.

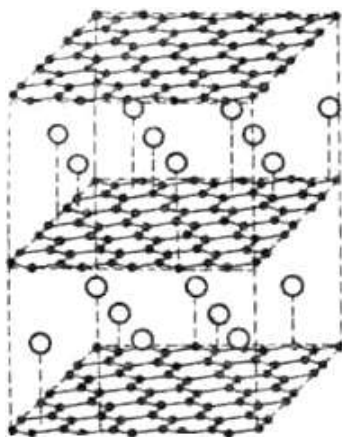
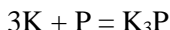
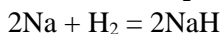
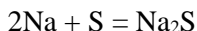
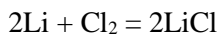
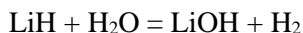


Рис. 11. Кристаллическая решетка интеркалата C_8K :
темные кружки – атомы углерода, светлые – калия

Щелочные металлы энергично взаимодействуют с галогенами с образованием галогенидов, при нагревании с серой дают сульфиды, с водородом – гидриды, с фосфором – фосфиды:



Слабо нагретые в атмосфере водорода щелочные металлы образуют солеобразные гидриды MH с ионной кристаллической решеткой, восстанавливая атомы водорода. При воздействии на литий сухого водорода в пределах температур от 500 до 800 °С со вспышкой образуется белый кристаллический гидрид LiH . Водой LiH энергично разлагается:



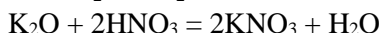
Процесс получения остальных гидридов идет значительно труднее. Они менее устойчивы, чем гидрид лития, но по поведению и своей природе похожи на него. Следует отметить, что только гидрид лития плавится без разложения. Расплавы гидридов других щелочных металлов получают, используя в качестве растворителя эвтектические смеси галогенидов или гидроксидов, например расплав эвтектической смеси LiCl–KCl.

Щелочные металлы имеют склонность к окислению на воздухе, поэтому их хранят под слоем обезвоженного парафинового или вазелинового масла. Различие в размерах атомов щелочных металлов проявляется в их реакциях с кислородом. При сгорании металлов в избытке кислорода образуются соединения следующего состава и окраски: Li₂O – белый, Na₂O₂ – белый, KO₂ – желтый, RbO₂ – желтый, CsO₂ – желтый. Из этих веществ Li₂O – нормальный оксид, а остальные представляют собой пероксидные соединения; K, Rb, Cs образуют супероксиды MO₂, так как происходит стабилизация больших анионов O₂[–] крупными катионами металлов за счет более плотной упаковки частиц в кристаллической решетке супероксидов.

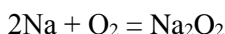
Все оксиды (кроме Li₂O) получают при нагревании смеси пероксида (или супероксида) с избытком металла:



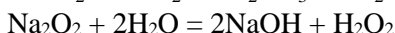
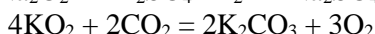
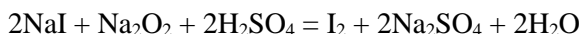
Оксиды M₂O – типичные основные оксиды, реагируют с водой, кислотами:



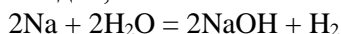
Из пероксидных соединений практическое применение находит пероксид натрия Na₂O₂, который получают сжиганием металлического натрия в алюминиевых сосудах:



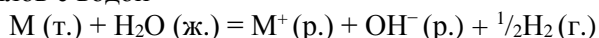
Пероксиды, как и супероксиды, являются сильными окислителями, разлагаются водой:



Отличаясь высокой электроположительностью (приложение 2), щелочные металлы взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород:



При характеристике реакционной способности простых или сложных веществ целесообразным является использование термодинамического подхода, основанного на сопоставлении численного значения движущей силы реакции, которое соответствует изменению энергии Гиббса реакции $\Delta G_{\text{реак}}^\circ$ для одной и той же температуры. Проведем термодинамическое рассмотрение реакции щелочных металлов с водой

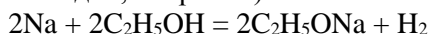


Расчет изменения энергии Гиббса реакции приводит к выводу, что наибольшее значение движущей силы указанной реакции характерно для лития, так как изменение энергии Гиббса указанной реакции наиболее отрицательно:

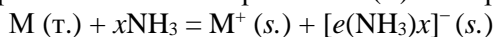
М (т.)	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta G_{\text{реак}}^{\circ}$, кДж/моль	-213,9	-181,9	-202,4	-202,3	-202,5

Другое дело – скорость взаимодействия щелочных металлов с водой. У лития она мала, так как образующийся LiOH покрывает поверхность металла, другие металлы реагируют с водой быстрее: калий – с воспламенением, рубидий и цезий – со взрывом. Рубидий и цезий имеют низкие температуры плавления, за счет теплоты реакции взаимодействия с водой они переходят в жидкое состояние, при этом увеличиваются поверхность соприкосновения их с водой и скорость реакции.

Щелочные металлы растворяются в ртути с образованием амальгам, в спиртах – с образованием алкоголятов (металлы настолько сильные восстановители, что окисляются водой, спиртами):



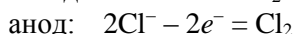
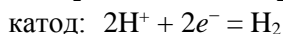
Разбавленные растворы щелочных металлов в жидком аммиаке окрашены в голубой цвет за счет образования сольватированных (s.) электронов:



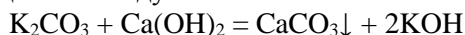
Наличие в таком растворе катионов и анионов (сольватированных электронов) обуславливает его электрическую проводимость.

Гидроксиды щелочных металлов – белые гигроскопичные вещества, в твердом состоянии и в растворах поглощают CO_2 из атмосферы, легко растворимы в воде и спирте. Их водные растворы являются сильными основаниями, сила оснований увеличивается в ряду LiOH–NaOH–KOH–RbOH–CsOH, как и их растворимость (LiOH – 12,9, NaOH – 114, CsOH – 320 г/100 г воды). Получить гидроксиды щелочных металлов можно с помощью следующих реакций:

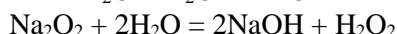
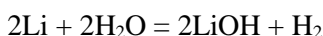
– электролизом растворов хлоридов:



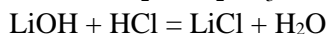
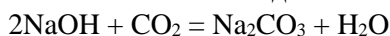
– обменными реакциями между солью и основанием:



– взаимодействием металлов, их оксидов, пероксидов или надпероксидов с водой:

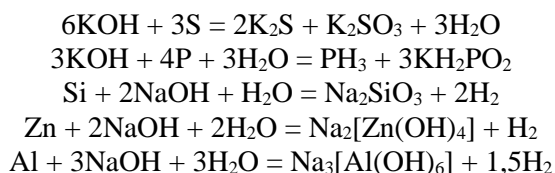


Гидроксиды реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



В щелочах растворяются некоторые неметаллы и амфотерные металлы:



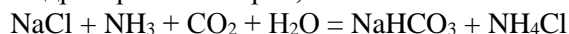


Гидроксиды щелочных металлов при нагревании плавятся без разложения, за исключением гидроксида лития, который так же, как гидроксиды металлов главной подгруппы второй группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду:



Соли щелочных элементов характеризуются высокими температурами плавления, электропроводностью в расплавах и растворах, большинство из них хорошо растворяется в воде. Поскольку ион лития Li^+ имеет высокую энергию гидратации, то его соли часто гидратированы ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Соли остальных щелочных элементов гидратированы в меньшей степени, так как выделяющаяся энергия гидратации недостаточна для того, чтобы компенсировать затраты энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки соли. Соли лития и слабых кислот (LiF , Li_3PO_4 , Li_2CO_3) хуже растворимы, чем соли других щелочных металлов; плохо растворимы соли крупных катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ с большими анионами (ClO_4^- , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$).

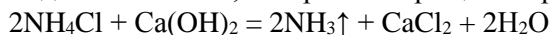
Из солей щелочных элементов важным продуктом является сода Na_2CO_3 . Основное количество соды во всем мире производят по методу Сольве, предложенному еще в начале XX в. По этому методу водный раствор NaCl , к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при 26–30 °С. При этом образуется малорастворимый гидрокарбонат натрия, называемый пищевой содой:



Аммиак добавляют для нейтрализации кислотной среды, возникающей при пропускании углекислого газа в раствор, и получения гидрокарбонат-иона HCO_3^- , необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия. При прокаливании гидрокарбоната натрия получается сода Na_2CO_3 и диоксид углерода, используемый в процессе получения гидрокарбоната натрия:

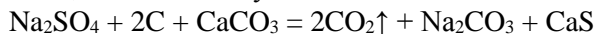


После отделения пищевой соды раствор, содержащий хлорид аммония, нагревают с известью и выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону:



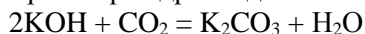
Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным отходом является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение.

При наличии природного Na_2SO_4 может быть применен и более старый сульфатный способ производства соды по Леблану путем сплавления при 1000 °С смеси Na_2SO_4 , известняка и угля:



От малорастворимого CaS сода отделяется путем обработки плава водой.

Основной потребитель соды – стекольная промышленность. В отличие от малорастворимой кислой соли NaHCO_3 , гидрокарбонат калия KHCO_3 хорошо растворим в воде, поэтому карбонат калия K_2CO_3 , или поташ, получают действием углекислого газа на раствор гидроксида калия:

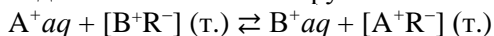


Поташ используют в производстве стекла и жидкого мыла. Для лития не получен гидрокарбонат, поскольку малый по размеру ион лития не может удерживать довольно крупный анион HCO_3^- .

Способность ионов щелочных металлов проходить через стенки клеток и другие биологические мембраны, поглощаться ионообменными смолами связана с энергией гидратации, радиусом гидратированного иона. Размеры вторичной гидратной оболочки катиона обратно пропорциональны размерам негидратированного иона. С увеличением кристаллических радиусов катионов уменьшаются радиусы гидратированных ионов, энергия их гидратации, возрастает подвижность ионов:

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$ (по Полингу)	0,60	0,96	1,33	1,48	1,69
$r_{\text{и}} \cdot aq, \text{\AA}$	3,40	2,76	2,32	2,28	2,28
$E_{\text{гидр}}, \text{кДж/моль}$	519	406	322	293	264
Ионная подвижность, усл. ед. (при бесконечном разбавлении)	33,5	43,5	64,6	67,5	68,0

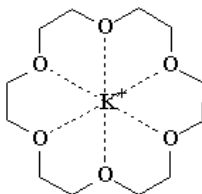
Эти свойства катионов щелочных металлов используются при их ионообменном разделении. В катионообменной колонке на катионите два катиона (A^+ , B^+) конкурируют за присоединение к анионной группе смолы R^- по уравнению



Тот катион, у которого наибольший собственный радиус и, следовательно, наименьший радиус гидратации, ближе всего подходит к отрицательно заряженному центру смолы и прочнее всех других катионов связывается со смолой за счет кулоновского взаимодействия.

Отсутствие d - и f -валентных электронов у атомов щелочных металлов делает их нетипичными комплексообразователями. Но макроциклические краун-эфиры обладают высокой способностью связывать ионы металлов, в том числе и щелочных. Краун-эфиры – макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырех – гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками. Краун-эфиры являются вязкими жидкостями или кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей и плохо растворимыми в воде. Их химические свойства зависят от природы гетероатомов и функциональных групп в цикле. Краун-эфиры образуют устойчивые липофильные комплексы при взаимодействии с соединениями щелочных элементов, имеющими, как правило, большой размер ионов (K^+ , Rb^+). При этом связь в комплексах имеет промежуточный характер между донорно-акцепторной, ионной и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Ион металла удерживается внутри полости за счет электронных пар

донорного атома цикла. Прочность таких комплексов определяется степенью соответствия размера полости макроцикла и радиуса катиона. Поэтому 12-краун-4 больше всего подходит для включения однозарядного иона лития; 15-краун-5 – для иона натрия. С катионом калия наиболее устойчивые комплексы образуют краун-эфиры, содержащие 6 атомов кислорода, например, 18-краун-6:



Краун-эфиры нашли широкое применение при экстракции щелочных, щелочно-земельных и других металлов.

8.2. Подготовка к лабораторной работе

1. Укажите состав (в массовых процентах) и температуру плавления эвтектической смеси в системе LiCl–KCl (рис. 12). Для чего используется указанная эвтектическая смесь? Дайте объяснения.

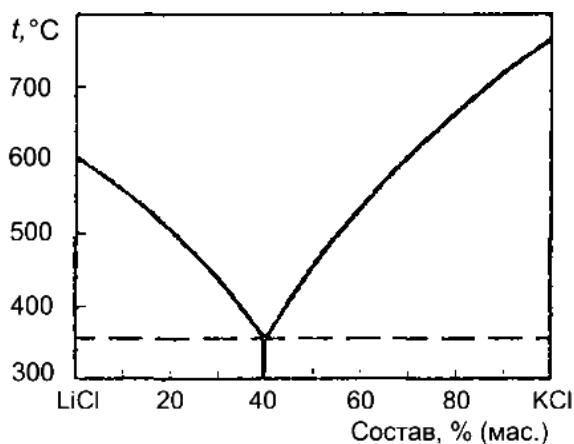
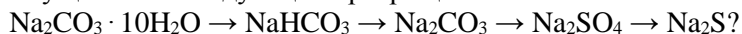


Рис. 12. Диаграмма состояния системы LiCl–KCl

2. Как изменяются термическая устойчивость, растворимость в воде и основные свойства гидроксидов щелочных металлов в ряду LiOH–CsOH?

3. Как осуществить следующие превращения:



Напишите уравнения реакций.

4. Каким путем можно получить оксиды натрия и калия состава M_2O ? Какие продукты образуются при сгорании в кислороде металлов от Li до Cs?

5. При взаимодействии с водой 4,6 г сплава рубидия с некоторым другим щелочным металлом образуется 2,24 л водорода (н. у.). Какой щелочной металл был взят?

6. Дипольный момент газообразной молекулы KBr равен 10,41 D, а молекулы KCl – 10,27 D. Используя данные по длинам связей (приложение 9), расчетами покажите, в какой из этих молекул связь имеет большую степень ионности.

7. Какой состав имеют: сода каустическая, сода кристаллическая, сода двууглекислая, сода кальцинированная, сода питьевая? Каким образом в технике получают поташ?

8. Как хранят щелочные металлы? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с ними? Чем следует гасить загоревшийся калий или натрия?

9. Какой объем 35 %-ного раствора KOH (плотность 1,34 г/см³) можно заменить на 10 л 4 моль/л раствора KOH?

10. Сравните положение Li и Cs в ряду напряжений и их отношение к воде, отношение к кислороду и азоту. Насколько верна постановка вопроса о том, какой из щелочных металлов обладает наибольшей реакционной способностью?

11. В табл. 5 приводятся приближенные значения растворимости *L* в воде (масса соли в г, содержащаяся в 100 г насыщенного раствора) при 20 °C ряда солей калия, таллия(I) и аммония.

Таблица 5

Растворимость в воде некоторых солей калия, таллия и аммония

Соль	<i>L</i> , г/100 г		
	K ⁺	Tl ⁺	NH ₄ ⁺
MCl	25	0,30	27
MBr	39	0,05	43
MI	59	0,006	64
MNO ₃	25	10	50
M ₂ CO ₃	50	5	55
MClO ₃	3	0,6	21

1) Как объяснить близкие значения растворимости большинства солей калия и аммония?

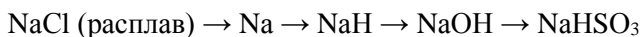
2) Известно, что соли таллия(I) изоморфны с солями калия и аммония. Почему в таком случае сильно различаются значения растворимости их солей с галогенид-анионами?

12. Какую роль играют ионы калия и натрия в организме человека?

13. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

8.3. Образец теста

1. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:



2. В ряду от Li к Rb их атомный радиус и температура кипения _____ и _____ соответственно.

3. Выберите правильные утверждения:

а) калий входит в состав сильвинита, а также присутствует в золе некоторых растений в виде карбоната;

- б) в ряду щелочных металлов их восстановительные свойства ослабевают;
в) вследствие очень легкой окисляемости щелочные элементы встречаются в природе исключительно в виде соединений;
г) щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения.
4. Составьте уравнения реакций взаимодействия металлического натрия и лития с кислородом.
5. Установите соответствие между металлом и его температурой плавления:
- | | |
|--------|------------|
| а) Na; | 1) 63 °C; |
| б) K; | 2) 29 °C; |
| в) Li; | 3) 180 °C; |
| г) Cs; | 4) 39 °C; |
| д) Rb; | 5) 98 °C. |

8.4. Лабораторная работа 11. Металлы и соединения щелочных элементов

При работе со щелочными металлами необходима осторожность. Металлы из керосина вынимайте только пинцетом, отрезайте ножом небольшой кусочек (не более горошины). Обрезки щелочных металлов возвращайте в склянку с керосином.

Свойства щелочных металлов

1. *Взаимодействие щелочных металлов с водой.* Наполните кристаллизатор водой и поставьте его под тягу. Кусочек натрия (не более горошины) пинцетом положите на фильтровальную бумагу, осушите металл, затем перенесите его в кристаллизатор с водой. Опустите шторку вытяжного шкафа, наблюдайте течение опыта. После окончания реакции в полученный раствор добавьте несколько капель раствора фенолфталена. Аналогичные опыты проделайте с литием и калием. Сопоставьте химическую активность по отношению к воде и скорость взаимодействия с водой щелочных металлов. Ответ мотивируйте.

2. *Получение амальгамы натрия и ее свойства* (групповой опыт; проводится в вытяжном шкафу с опущенным стеклом под руководством преподавателя). В фарфоровую ступку налейте несколько капель ртути и внесите в нее очень маленький кусочек натрия (выполните правила обращения с металлическим натрием). Ступку прикройте картоном. Осторожно прижмите натрий пестиком к дну ступки. Как только натрий растворится в ртути, добавьте еще несколько его кусочков и осторожно разотрите в ступке. Полученную амальгаму натрия разделите на три пробирки. В одну пробирку прилейте немного воды. Наблюдайте разложение воды амальгамой натрия. Какова среда раствора? В другую пробирку добавьте насыщенный раствор хлорида аммония. Наблюдайте образование амальгамы аммония и постепенный ее распад. В третью пробирку внесите кислый раствор KMnO_4 . Что наблюдается? Напишите уравнения реакций, приняв для амальгамы состав NaHg_2 .

Получение и свойства оксидов и пероксидов щелочных элементов

3. *Отношение металлов к воздуху на холоде и при нагревании (тяга!).* Выньте пинцетом из банки с керосином кусочек металлического калия (натрия), положите на фильтровальную бумагу и отрежьте ножом небольшой кусочек. Объясните быстрое потускнение блестящей металлической поверхности свежего надреза. На крышку тигля положите отрезанный кусочек металла, нагрейте крышку снизу и, когда металл расплавится, подожгите его сверху пламенем горелки (*опустите окно вытяжного шкафа!*). После сгорания металла охладите полученное вещество и растворите его в 2–3 мл дистиллированной воды (растворение следует проводить осторожно, так как в продукте может остаться несгоревший щелочной металл). К полученному раствору прибавьте несколько капель иодида калия, подкисленного разбавленным раствором H_2SO_4 , и 2–3 капли крахмала. Что наблюдается? Прodelайте аналогичный опыт с металлическим литием. Что образуется в этом случае? Какова среда в полученном растворе? Объясните, почему при горении щелочных металлов на воздухе один из них образует оксид, а другие – пероксиды. Напишите уравнения всех реакций.

4. *Взаимодействие пероксида натрия с водой.* В пробирку внесите микрошпателем 1–2 порции пероксида натрия, добавьте 2–3 мл дистиллированной воды и размешайте. Какова среда раствора, чем это обусловлено? Солью какой кислоты является пероксид натрия?

5. *Окислительные свойства пероксида натрия.* Поместите в тигель микрошпателем 3 порции пероксида натрия, 2 порции соды и немного (на кончике микрошпателя) сульфата хрома(III), растертого в порошок. Смесь перемешайте и нагрейте тигель пламенем горелки до сплавления. Охладите тигель на воздухе, добавьте в него 1–2 мл дистиллированной воды, перемешайте смесь стеклянной палочкой. Перелейте раствор в пробирку, отметьте цвет образовавшегося хромата натрия.

6. *Восстановительные свойства пероксида натрия.* Внесите в пробирку 1–2 мл раствора KMnO_4 , добавьте микрошпателем порцию пероксида натрия и все перемешайте. Отметьте выделение газа и появление бурого осадка диоксида марганца. Напишите уравнение реакции.

Свойства солей щелочных элементов

7. *Реакции среды в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия.* Внесите в три пробирки по 1 мл дистиллированной воды. В каждую из них прибавьте по 6–7 капель нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку микрошпателем внесите порцию кристаллов карбоната натрия, в другую – такое же количество гидрокарбоната натрия, третью пробирку оставьте для сравнения. Перемешайте растворы, сравните окраску в трех пробирках и сохраните в качестве контрольных для следующего опыта. Объясните, какая среда и почему в растворах Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза указанных солей.

8. *Термическое разложение гидрокарбоната натрия.* Поместите микрошпателем в тигель 3–4 порции порошка NaHCO_3 , прокалите на пламени горелки

в течение 10–15 мин. Охладите тигель на воздухе, внесите в него 2 мл дистиллированной воды, перемешайте и разделите раствор на две пробирки. В одну пробирку прибавьте такое же количество (6–7 капель) нейтрального раствора лакмуса и сравните с окраской в контрольных пробирках, полученных в предыдущем опыте. Сделайте вывод о том, какая соль находится в растворе: NaHCO_3 или Na_2CO_3 . Во вторую пробирку прибавьте 6–8 капель 2 моль/л раствора серной кислоты. Какой газ при этом выделяется? Напишите уравнения проделанных реакций.

9. *Получение малорастворимых соединений калия, натрия.*

а) *Получение перхлората калия.* Поместите в пробирку несколько капель насыщенного нейтрального раствора какой-либо соли калия, прилейте раствор перхлората натрия. Потрите стеклянной палочкой о внутренние стенки пробирки до выпадения осадка.

б) *Получение гексанитрокобальтата(III) калия–натрия* $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К 6–8 каплям нейтрального или слегка подкисленного уксусной кислотой раствора соли калия прилейте 4–5 капель свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, отметьте цвет образующегося осадка.

в) *Микрорископическая реакция на ион натрия.* На предметное стекло поместите каплю насыщенного раствора гексагидроксоантимоната калия и внесите в нее стеклянной палочкой крупинку соли натрия. Образовавшиеся кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ рассмотрите в микроскоп и зарисуйте их форму. В зависимости от скорости кристаллизации они имеют форму призм или линз, часто образуются крестообразные сростки.

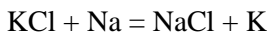
10. *Получение малорастворимых солей лития.* В три пробирки внесите по 6–7 капель хлорида или нитрата лития. В первую пробирку внесите 2–3 капли раствора NaOH , а затем по каплям прибавляйте раствор Na_2HPO_4 до появления осадка. Во вторую и третью пробирки по каплям до появления осадков прибавляйте растворы NaF и Na_2CO_3 соответственно. Укажите величины произведений растворимости полученных солей лития.

11. *Окрашивание пламени солями щелочных металлов.* Платиновую проволочку опустите в насыщенный раствор хлорида калия и внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами хлоридов лития и натрия. Перед каждым опытом проволочку следует очищать, погружая ее в концентрированную соляную кислоту, а затем промывая дистиллированной водой. Укажите положение (нм) красной и фиолетовой полос поглощения калия, красной и желто-оранжевой – лития.

8.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Объясните, почему нельзя приготовить раствор гидроксида натрия заданной концентрации по точно взятой навеске NaOH . Как готовят раствор гидроксида натрия? Предложите метод, с помощью которого можно определить точную концентрацию раствора щелочи.

2. Один из промышленных методов получения калия основан на реакции



В этом методе через расплавленный хлорид калия пропускают пары натрия (800 °С), а далее конденсируют пары калия. Покажите, что данный процесс термодинамически возможен.

3. Многим известен способ лечения радикулита с помощью поваренной соли. Ее нагревают на сковороде или в духовке, насыпают в мешочек из плотной ткани, а мешочек прикладывают к больному месту на несколько часов. Какие свойства поваренной соли использованы в этом рецепте? Вместо соли можно использовать и чистый песок, который состоит преимущественно из SiO_2 .

4. Какое физиологическое воздействие оказывают на организм ионы натрия? К каким функциональным изменениям организма приводит недостаток ионов натрия?

5. Почему смерть от цианистого калия наступает мгновенно? Почему в истории для отравления всегда применялся цианистый калий, а не цианистый натрий?

6. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

The alkali metals are all silver-colored except for metallic caesium, which can have a golden tint. All alkali metals are soft and have low densities, melting points, and boiling points. In chemical terms, all of the alkali metals react aggressively with the halogens to form the alkali metal halides, which are white ionic crystalline compounds that are all soluble in water except lithium fluoride (LiF). The alkali metals also react with water to form strongly alkaline hydroxides and thus should be handled with great care. The heavier alkali metals react more vigorously than the lighter ones; for example, when dropped into water, caesium produces a larger explosion than potassium.

The chemistry of lithium is anomalous as the small Li^+ -cation polarises anions and gives its compounds a more covalent character. Lithium and magnesium have a diagonal relationship. Lithium fluoride is the only alkali metal halide that is not soluble in water, and lithium hydroxide is the only alkali metal hydroxide that is deliquescent.

7. Объясните интересное воздействие соединений лития на мозг человека. Как это используется в лечебной практике?

8. Объясните роль цезия в создании всеобщей системы измерения времени, когда ученые заменили астрономические часы гораздо более точными атомными часами (найден новое определение секунды).

9. Кристаллический тригидрат уксуса используется как составная часть химических грелок или химических обогревателей («горячий лед»). На основе этой соли изготовлена согревающая подушечка из серии Planet Spa. Как ею пользоваться и какое свойство уксуса натрия лежит в основе согревающего эффекта?

10. Для получения поташа в России (XVII в.) жгли древесину определенных пород – сосны, клена, березы, в которых содержание карбоната калия наибольшее. Из одного кубометра такой древесины получали около 0,5 кг поташа. В те времена для получения поташа выжигали большие лесные площади. Как получают карбонат калия в наше время?

11. В японской кухне имеется блюдо «танцующий кальмар». Убитого свежего кальмара помещают в чашку с рисом, а затем поливают соевым соусом, и в это время моллюск начинает «танцевать», перебирая своими щупальцами. Чем можно объяснить данный эффект?

8.6. Дополнительные опыты

1. *Определение температуры кипения раствора хлорида натрия.* В стакан, содержащий 150 мл воды, поместите 15 г NaCl , в лапке штатива закрепите термометр (в 3–5 см от дна стакана) с интервалом измерения 20–110 °C (можно пользоваться несколькими термометрами с ценой деления 0,1 °C в указанном интервале температур). Включите электрическую плитку (максимальный нагрев), секундомер, через каждые 30–60 с записывайте значения температуры раствора. Внимательно следите за изменениями в растворе. Отметьте температуру начала кипения раствора (появление первых пузырьков пара внутри жидкости), а также температуру появления первых кристаллов соли (образование насыщенного раствора). Измерение температуры раствора продолжайте почти до полного испарения воды. Нарисуйте и объясните форму кривой: температура раствора хлорида натрия–время. Сравните полученное значение температуры кипения раствора с рассчитанным по закону Рауля для исследуемого раствора.

2. *Упругость паров гидратов солей щелочных и щелочноземельных металлов.* Приготовьте два прибора, собранных следующим образом: сухую колбу закройте резиновой пробкой с вставленным в нее тройником (рис. 13). На один конец тройника наденьте отрезок резиновой трубки с винтовым зажимом, а другой соедините с манометром, заполненным подкрашенным керосином или маслом. Вынув пробки, внесите в одну колбу свежeproкаленный хлорид кальция (чтобы дно колбы было покрыто), а в другую – невыветрившиеся кристаллы сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Колбы плотно закройте пробками при открытых зажимах. После этого зажимы закройте и наблюдайте изменение положения уровней жидкости в трубках манометров. Как объяснить эти изменения? Что можно сказать об упругости паров воды над поверхностью различных кристаллогидратов по сравнению с упругостью паров воды в атмосфере? Почему одни кристаллогидраты расплываются, а другие – выветриваются?

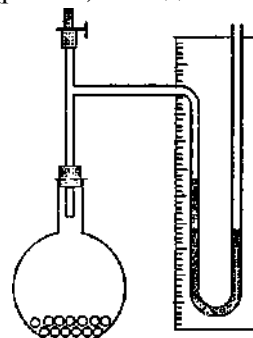


Рис. 13. Прибор для наблюдения давления паров кристаллогидратов солей

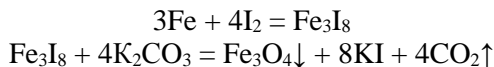
8.7. Синтезы соединений щелочных элементов

1. *Синтез гидрокарбоната и карбоната натрия.* Растворите 9 г NaCl в 25 мл дистиллированной воды при комнатной температуре, раствор поместите в коническую колбу емкостью 50–100 мл. Добавьте к полученному раствору 10 мл 25 %-ного раствора аммиака и закройте колбу пробкой с двумя стеклянными

трубками: одной, доходящей до дна колбы, второй – короткой. Длинную трубку присоедините к аппарату Киппа и пропускайте через раствор 20–25 мин диоксид углерода, проходящий через промывную склянку с раствором NaHCO_3 для очистки от примесей HCl . Температуру в колбе поддерживайте не выше $25\text{--}26\text{ }^\circ\text{C}$, при повышении температуры колбу с реакционной смесью поместите в сосуд с холодной водой. Полученный осадок гидрокарбоната натрия отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте небольшим количеством ледяной воды и высушите при комнатной температуре. Запишите уравнение реакции получения гидрокарбоната натрия. Часть NaHCO_3 оставьте для работы и анализа. Остальную соль, взвесив, пересыпьте в фарфоровую чашку и осторожно, во избежание разбрызгивания, прокалите до прекращения выделения CO_2 . Охладите полученный Na_2CO_3 , взвесьте соль и вычислите выход кальцинированной соды в процентах.

Бикарбонат натрия – снежно-белый кристаллический порошок, растворим в воде (8,8 % при $20\text{ }^\circ\text{C}$), нерастворим в этаноле; теряет воду и CO_2 , переходя в Na_2CO_3 , при $60\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$; при хранении на воздухе гидролизуется, выделяя CO_2 . Безводный карбонат натрия – белый порошок, хорошо растворяется в воде (17,8 % при $20\text{ }^\circ\text{C}$) с выделением тепла; $t_{\text{пл}} = 854\text{ }^\circ\text{C}$.

2. *Синтез иодида калия.* Иодистый калий можно получить, разлагая иодное железо раствором углекислого калия:



Поместите в колбу 3–4 г железных опилок, 25 мл дистиллированной воды и прибавьте (*под тягой!*) небольшими порциями 12,5 г иода. При этом смесь взбалтывайте, затем ее немного нагрейте до полного растворения иода. Жидкость с оставшихся опилок слейте в другую колбу, нагрейте ее до кипения и прибавьте к раствору 8,5 г K_2CO_3 , растворенного в 25 мл H_2O . Полученную густую смесь перелейте в фарфоровую чашку и нагрейте. По мере осаждения Fe_3O_4 эта смесь становится жидкой. Возьмите 1–2 мл раствора для пробы на ионы железа. Если при прибавлении к пробе раствора NH_4OH выпадает бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, к кипящему раствору необходимо добавить еще немного раствора K_2CO_3 . После полного осаждения Fe_3O_4 смесь отфильтруйте. Фильтрат нагрейте до сильного кипения, упарьте до образования кристаллической пленки и медленно кристаллизуйте (сначала в теплом месте, затем на холоде). Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте малым количеством ледяной воды. Кристаллы иодида калия – прозрачные или матовые, кристаллизуются в кубической структуре, устойчивы в сухом воздухе. Плотность соли $\rho = 3,115\text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = 686\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 1323\text{ }^\circ\text{C}$.

8.8. Задания для самостоятельной работы

1. На рис. 14 приведена диаграмма состояния системы Na–K при обычном и высоком давлении. Эта система важна для атомной промышленности, жидкий

сплав (30–80 % (атомн.) К) в системе труб используется для перемещения тепла. Используется этот сплав и в органическом синтезе. С помощью диаграммы состояния оцените температуры плавления эвтектического сплава и интерметаллического соединения Na_2K .

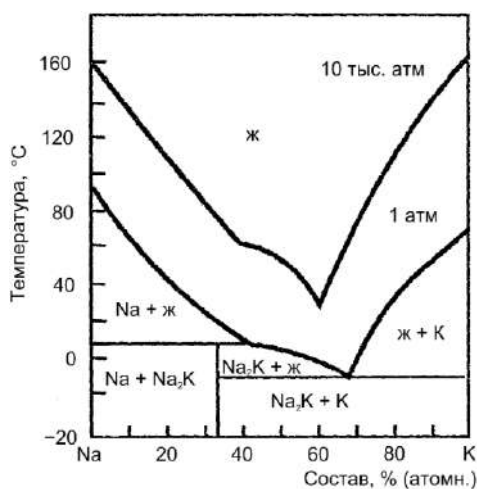


Рис. 14. Диаграмма состояния системы Na–K

2. Приведите температуры плавления и кипения щелочных металлов. Объясните ход изменения указанных величин.

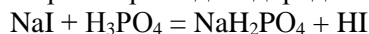
3. Постройте и объясните графическую зависимость величин радиусов атомов и ионов, энергий ионизации $E_{и1}$, $E_{и2}$ от порядкового номера Z щелочных металлов (приложения 4, 5, 6).

4. Укажите окраску пламени LiCl и NaCl , если в видимой части спектра испускания этих веществ имеются интенсивные линии с длиной волны 670,8 и 584,3 нм соответственно.

5. Постройте энергетическую диаграмму МО газообразной молекулы Li_2 , запишите электронную формулу молекулы. Рассчитайте энергию связи Li-Li на основании приведенных значений энтальпий образования:

	Li (т.)	Li (г.)	$\text{Li}_2 \text{ (г.)}$
ΔH_f° , кДж/моль	0,0	160,5	199,0

6. Вычислите массу NaI , который при взаимодействии с избытком фосфорной кислоты образует количество HI , достаточное для того, чтобы приготовить 2,5 л 4,8 моль/л раствора иодоводородной кислоты:



7. Приведите несколько способов получения карбоната натрия из сульфата натрия.

8. Чем объяснить уменьшение устойчивости газообразных молекул в ряду $\text{Li}_2\text{--Cs}_2$?

9. Приведите примеры малорастворимых солей щелочных металлов.

10. Металлические свойства от Li к Cs возрастают, а электропроводность уменьшается. Как это объяснить?

11. При прокаливании до постоянной массы 146 г смеси карбоната и гидрокарбоната натрия осталось 137 г остатка. Определите массовую долю карбоната натрия в смеси.

12. Определите температуру, при которой начинается разложение бикарбоната натрия, считая ΔH° и S° не зависящими от температуры. Используйте данные приложения 1.

13. Как можно погасить загоревшийся натрий в лаборатории?

14. Опишите устройство прибора и методику получения амида натрия из Na и NH_3 .

15. Исходя из энтальпии образования NaCl (т.), энтальпии атомизации натрия, энтальпии связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, энергии ионизации атома натрия, сродства к электрону атома хлора (приложения 1, 6, 8, 9, 12), рассчитайте энергию кристаллической решетки NaCl . Постройте энтальпийную диаграмму для расчета энергии кристаллической решетки U_{NaCl} .

Тема 9. БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КАЛЬЦИЯ

9.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. У атомов элементов главной подгруппы второй группы в основном состоянии на внешнем энергетическом уровне находятся два ns^2 валентных электрона. Электронные конфигурации и характеристики атомов, а также некоторые свойства щелочноземельных металлов приведены в табл. 6. Атомные радиусы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra меньше, чем у щелочных металлов, что обусловлено более высокими зарядами ядер; энергия ионизации $E_{и1}$ выше, чем у щелочных металлов. У щелочноземельных металлов имеется по два связывающих электрона для образования металлической связи, поэтому они имеют более высокие температуры плавления и кипения и более высокие плотности, чем щелочные металлы, атомы которых имеют один валентный электрон. Как видно из табл. 6, сверху вниз в подгруппе радиус атома r_a и модуль стандартного электродного потенциала E° (M^{2+}/M) возрастают, энергия ионизации $E_{и1}$ уменьшается, что свидетельствует об увеличении металлических свойств при переходе от бериллия к барию.

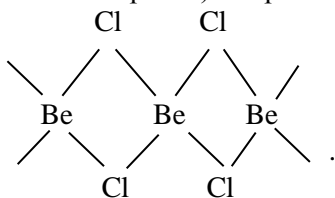
Таблица 6

Характеристики атомов и свойства простых веществ
элементов главной подгруппы второй группы

Атом, металл	Электронная конфигурация атома	r_a , Å	$E_{и1}$, кДж/моль	E° (M^{2+}/M), В	$t_{пл}$, °С
Be	[He]2s ²	1,13	899	–1,73	1283
Mg	[Ne]3s ²	1,60	738	–2,34	650
Ca	[Ar]4s ²	1,97	590	–2,83	850
Sr	[Kr]5s ²	2,15	549	–2,87	770
Ba	[Xe]6s ²	2,21	503	–2,92	710

Рассмотрение химического поведения бериллия, магния и элементов больших периодов подгруппы кальция приводит к следующим выводам. Так же как литий отличается от элементов IА группы, бериллий отличается от элементов IIА группы. Химические связи в соединениях бериллия в основном ковалентные, тогда как связи в соединениях всех остальных элементов (Mg–Ra) носят главным образом ионный характер. Ион Be^{2+} имеет чрезвычайно малый ионный радиус (0,3 Å), обладает высокой поляризующей способностью, поэтому даже BeF_2 и BeO являются преимущественно ковалентными соединениями (напоминают соединения цинка). Соединения BeO (структура ZnO) и BeS (структура ZnS) имеют ковалентные решетки. Малорастворимый в воде гидроксид бериллия обладает амфотерным характером, тем самым проявляя диагональное сходство с алюминием. Ион бериллия Be^{2+} в водном растворе подвергается гидролизу. Ковалентная линейная молекула $BeCl_2$ (sp -гибридизация АО бериллия) координационно ненасыщена (у атома бериллия есть четыре валентные атомные орбитали) и существует только в газовой фазе. В конденсированной фазе образуется

четырёхкоординационное соединение бериллия за счёт полимеризации BeCl_2 (атом Be в наружном слое приобретает 8 электронов) с образованием бесконечных цепей



В растворах бериллий образует гидросокомплексный ион $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, фторидный комплексный анион $[\text{BeF}_4]^{2-}$, который входит в состав кристаллической соли $\text{Pb}[\text{BeF}_4]$, имеющей одинаковую структуру с PbSO_4 .

Магний по свойствам занимает промежуточное положение между бериллием и элементами подгруппы кальция. Ион магния Mg^{2+} обладает высокой поляризующей способностью, поэтому ионность связи в его соединениях ниже, чем в соединениях элементов подгруппы кальция. Гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ слабее гидроксидов элементов подгруппы кальция, но более сильное основание, чем гидроксид бериллия; в отличие от $\text{Be}(\text{OH})_2$ нерастворим в избытке NaOH , растворим в кислотах. Катион Mg^{2+} по величине константы гидролиза по первой ступени K_{h1} занимает промежуточное положение между ионами Be^{2+} и Ca^{2+} (гидролиз в ряду ионов Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} уменьшается):

Ион	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
K_{h1}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$

Малый радиус иона Mg^{2+} по сравнению с ионами элементов подгруппы кальция обуславливает: большую растворимость его сульфата, так как ион магния обладает большей энергией гидратации; низкую температуру разложения MgCO_3 по сравнению с CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 из-за сильной деформации карбонат-иона ионом магния, приводящей к распаду CO_3^{2-} на CO_2 и O^{2-} (последний ион связывается в MgO).

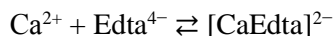
Элементы Ca, Sr, Ba, Ra представляют тесную родственную группу, внутри которой физические и химические свойства систематически изменяются с ростом радиуса атома:

- увеличивается электроположительный характер элементов;
- уменьшается способность образовывать гидраты солей (в связи с этим галогениды Sr, Ba и Ra обычно безводны), уменьшается растворимость некоторых солей (MSO_4 , MCO_3) в воде (энергия гидратации при увеличении размеров иона M^{2+} уменьшается быстрее, чем энергия кристаллической решетки); растворимость в воде фторидов изменяется в обратном порядке: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, так как размеры иона F^- малы по сравнению с ионами тяжелых щелочноземельных металлов и кристаллическая решетка неплотно упакована. Хотя ход растворимости соединений кальция, стронция, бария часто связан с размером аниона, но существуют случаи и отсутствия этой связи, так как очень многообразны причины той или иной растворимости веществ;

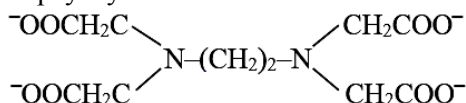
– гидроксиды элементов Ca–Ba являются сильными основаниями, растворимость их в воде повышается (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет ~ 2 г/л, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – 60 г/л);

– термическая устойчивость карбонатов, сульфатов возрастает, так как уменьшается поляризирующая способность катиона M^{2+} .

Заметную склонность к комплексообразованию в растворах проявляют ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Для аналитического количественного определения кальция объемным методом важен комплекс Ca^{2+} , образуемый с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4Edta :



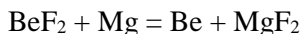
Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



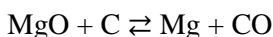
является полидентатным лигандом и с ионами металлов образует прочные комплексы.

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений щелочноземельных элементов. Металлы главной подгруппы второй группы электроположительны, имеют высокие (отрицательные) стандартные электродные потенциалы, поэтому в свободном состоянии в природе не встречаются, а находятся в виде следующих минералов: $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл; MgCO_3 – магнезит; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит; $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – каинит; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит; CaCO_3 – кальцит (известняк, мрамор и др.); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – апатит, фосфорит; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс; CaSO_4 – ангидрит; CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит); SrSO_4 – целестин; SrCO_3 – стронцианит; BaSO_4 – барит; BaCO_3 – витерит. Содержание в земной коре Mg, Ca, Sr, Ba составляет соответственно 2,1, 3,6, 0,04, 0,04 % (мас.).

Металлический бериллий получают восстановлением фторида бериллия магнием:

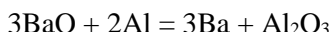


Магний можно получать тремя методами: 1) электролизом расплавленного хлорида магния; 2) электролизом расплавленных фтористых солей с растворенным в них оксидом магния; 3) термическим восстановлением оксида магния углеродом или другими восстановителями (Si, Al, FeSi и др.) в электропечах с последующей конденсацией паров магния:

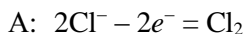
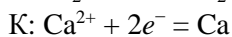
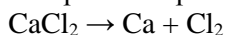


Температура начала реакции восстановления оксида магния углеродом около 1850°C , ниже указанной температуры равновесие начнет смещаться влево, т.е. пары магния будут окисляться оксидом углерода. Поэтому конденсированный магний получают путем быстрого охлаждения (разбавление нейтральными газами либо резкое охлаждение жидким водородом) газообразных продуктов ре-

акции до 200 °С. В этих условиях скорость обратной реакции становится незначительной. Барий получают восстановлением из его оксида алюминием



Остальные металлы получают электролизом расплавов хлоридов:



Область применения щелочноземельных металлов невелика, однако магний используется в промышленном производстве титана. Обширное применение находят соединения щелочноземельных элементов. Бериллий используется в атомной технике как замедлитель и поглотитель нейтронов. Сплавы бериллия с медью – бронзы – очень стойки химически; магний, кальций используются как хорошие восстановители в металлотермии; кальций, стронций, барий достаточно легко реагируют с газами и используются как геттеры (поглотители из воздушной среды) в вакуумной технике.

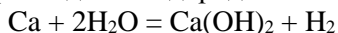
Находят применение оксиды, гидроксиды и соли: BeO, MgO – для производства огнеупорных материалов; MgO (жженая магнезия) – для нейтрализации при отравлении кислотами, входит в состав зубных порошков; CaO (негашеная известь) используется в строительстве; BaO₂ – для производства H₂O₂ и как отбеливающее средство; Ca(OH)₂ (гашеная известь, известковое молоко) – дешевое растворимое основание; CaCO₃ (главная составная часть известняка, мела, мрамора) служит для производства хлорной извести; CaSO₄ используют для штукатурных работ, в медицине для изготовления отливочных форм и слепков; 2CaSO₄ · H₂O, CaSO₄ · 2H₂O (алебастр, гипс) – в строительстве; CaCl₂, MgSO₄ · 7H₂O применяются в медицине для внутривенных инъекций и как слабительное соответственно; Ba(NO₃)₂ используется в пиротехнике.

Кальцию принадлежит исключительно важная биогенная роль. Он необходим организмам для скелетообразования, костной ткани, зубов, сердечной и нервной деятельности. Кальций играет большую роль в процессах фотосинтеза, образования белков, различных органических кислот. В животных организмах его присутствие необходимо для свертывания крови. Почвы с высоким содержанием кальция отличаются хорошей структурой и высоким плодородием. Магний – необходимая часть молекулы хлорофилла растений, без которого не могут происходить процессы фотосинтеза и развитие растительного мира.

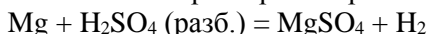
Свойства металлов и соединений щелочноземельных элементов. Незакономерное изменение физических свойств щелочноземельных металлов (плотность, температура плавления, температура кипения) обусловлено существенными различиями в строении пространственных кристаллических решеток. Тип металлических структур у s-металлов II группы таков: у бериллия, магния гексагональная плотная упаковка, у кальция, стронция – гранецентрированная кубическая, у бария – объемноцентрированная кубическая упаковка. Температуры плавления и кипения бериллия, а также его твердость значительно выше, чем у

остальных металлов подгруппы, это связано с тем, что бериллий образует наиболее прочную кристаллическую решетку.

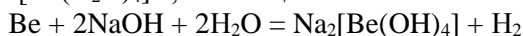
Металлы ПА подгруппы имеют серебристо-белый цвет, восстановительная активность их увеличивается от бериллия к радю, но они менее активные восстановители, чем щелочные металлы. В обычных условиях поверхность бериллия и магния покрыта инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде. В отличие от них кальций, стронций, барий растворяются в воде с образованием гидроксидов и водорода:



Все металлы главной подгруппы второй группы, за исключением бериллия, имеют ярко выраженный основной характер. Они растворяются в кислотах:

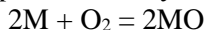


Бериллий растворяется в щелочах с образованием гидроксокомплексов, в кислотах – аквакатиона $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, являющегося кислотой:

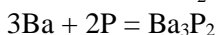
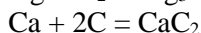
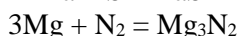
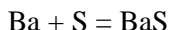
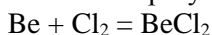


Поэтому все соли бериллия подвергаются гидролизу.

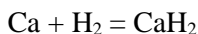
При нагревании металлы сгорают на воздухе с образованием оксидов:



Барий образует пероксид BaO_2 . Кроме кислорода при нагревании металлы взаимодействуют с другими неметаллами и образуют бинарные соединения:

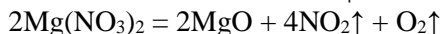


Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами. Получить соединения бериллия и магния с водородом прямым взаимодействием простых веществ не удастся, тогда как при нагревании достаточно легко идет реакция

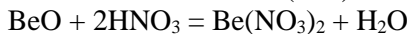
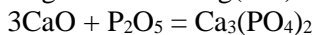
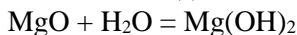


Гидрид кальция используется как сильный восстановитель.

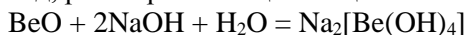
Оксиды, кроме реакции взаимодействия с кислородом, можно получить также термическим разложением нитратов или карбонатов:



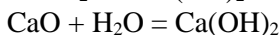
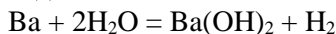
Оксиды щелочноземельных металлов являются основными оксидами, реагируют с водой (кроме BeO), кислотными оксидами и кислотами:



BeO – амфотерный оксид, растворяется еще и в щелочах:

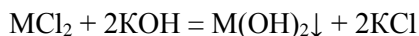


Гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получают при взаимодействии металлов или их оксидов с водой:

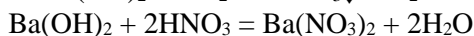
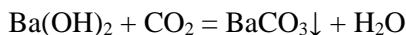


негашеная известь гашеная известь

Так как $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ малорастворимы в воде, их получают обменной реакцией солей со щелочами:



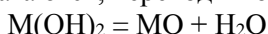
Ввиду амфотерности $\text{Be}(\text{OH})_2$ следует избегать избытка щелочи. Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ – белые кристаллические вещества с ионной кристаллической решеткой, в воде растворимы хуже, чем гидроксиды щелочных металлов, их основность увеличивается с увеличением атомного номера элемента: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы; остальные гидроксиды – сильные основания (щелочи); растворимость гидроксидов увеличивается с ростом порядкового номера. Гидроксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, с кислотами:



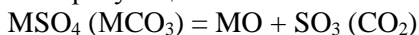
$\text{Be}(\text{OH})_2$, растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- и гидроксокомплексы:



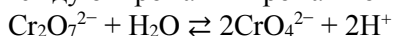
При нагревании $\text{M}(\text{OH})_2$ разлагаются, переходя в оксиды:



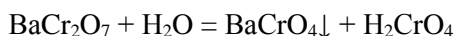
Соли щелочноземельных металлов с анионами Cl^- , Br^- , I^- и NO_3^- хорошо растворимы в воде. К малорастворимым солям относятся карбонаты, фосфаты, сульфаты, фториды, оксалаты, хроматы (приложение 3). По ряду Ca – Ba растворимость сульфатов, карбонатов быстро уменьшается, а их термическая устойчивость с уменьшением поляризующей способности катиона M^{2+} – возрастает:



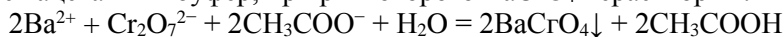
Осаждение оксалата находит аналитическое применение только у кальция, так как CaC_2O_4 относится к наименее растворимым солям кальция (не растворяется в уксусной кислоте). Щавелевую кислоту можно отнести к кислотам средней силы ($pK_1 = 1,42$, $pK_2 = 4,21$), поэтому все оксалаты щелочноземельных металлов растворимы в разбавленной соляной кислоте. Из хроматов щелочноземельных металлов наименее растворим BaCrO_4 (ПР (SrCrO_4) = $3,5 \cdot 10^{-5}$, ПР (BaCrO_4) = $2,4 \cdot 10^{-10}$). Равновесие между бихромат- и хромат-ионами зависит от pH:



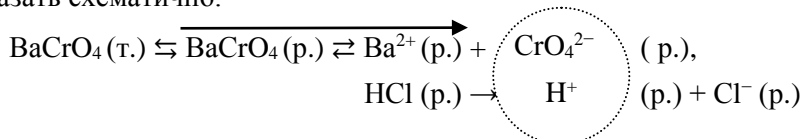
В слабокислой среде осаждения SrCrO_4 не происходит, а барий осаждается в виде BaCrO_4 , так как бихромат бария легко растворим в воде и вследствие гидролиза растворенного бихромата в осадок выпадает малорастворимый хромат:



Для полного осаждения BaCrO_4 действие протонов устраняют прибавлением ацетата натрия или калия, при этом протоны связываются ацетат-ионом, получается ацетатный буфер, при pH которого BaCrO_4 нерастворим:



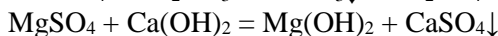
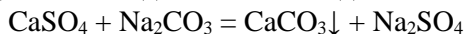
Хромат бария легко растворяется в HCl , так как хромовая кислота (устойчива только в водном растворе) является кислотой средней силы ($pK_1 = 0,7$; $pK_2 = 6,4$) и протоны сильной кислоты связывают хромат-анион в слабодиссоциирующий гидрохромат-ион, тем самым способствуя растворимости хромата, что можно показать схематично:



Ввиду широкой распространенности кальция соли его почти всегда содержатся в природной воде. Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется жесткой водой. Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них (временная) обусловлена присутствием гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, вторая (постоянная) – присутствием сульфатов и хлоридов кальция и магния. При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются и происходит устранение временной жесткости:

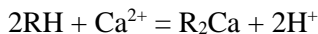


Постоянная жесткость не устраняется при кипячении. Удаление постоянной жесткости воды осуществляется добавлением соды или извести:

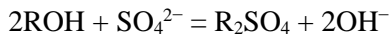


Можно уменьшить жесткость пропусканием воды через ионообменную смолу:

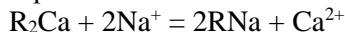
– катионный обмен:



– анионный обмен:



Здесь R – органический радикал. Для восстановления катионита его промывают концентрированными растворами NaCl или HCl :



Катионит в натриевой форме потом снова можно использовать для очистки воды.

Качественная реакция на катионы щелочноземельных металлов – окрашивание пламени в следующие цвета:

Ca^{2+} – темно-оранжевый,

Sr^{2+} – темно-красный,

Ba^{2+} – светло-зеленый.

Катион Ba^{2+} обычно обнаруживают обменной реакцией с серной кислотой или ее солями. Сульфат бария – белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

9.2. Семинар 10. Металлы, соединения щелочных и щелочноземельных элементов

1. Производство щелочных, щелочноземельных металлов в технике, применение металлов.

2. Изменение свойств металлов, соединений элементов ($t_{пл}$, $t_{кип}$, энергия гидратации ионов, растворимость и термическая устойчивость карбонатов, сульфатов и др.) в ряду бериллий–магний–элементы подгруппы кальция.

3. Особенности химии лития, бериллия.

Упражнения

1. Постройте и проанализируйте графическую зависимость атомного, ионного радиусов и энергий ионизации $E_{и1}$, $E_{и2}$ от порядкового номера s -элементов второй группы (приложения 4, 5, 6).

2. Почему ионы щелочных металлов имеют слабую тенденцию к комплексообразованию?

3. Какое влияние на тип структуры хлоридов MCl оказывает возрастание радиуса соответствующего иона M^+ ? Нарисуйте кристаллические структуры $NaCl$ и $CsCl$. Чем они отличаются?

4. Объясните, почему хлорид лития растворяется в полярных органических растворителях, а сульфат лития не образует квасцов.

5. В каком порядке и почему ионы щелочных металлов M^+ элюируются из катионо-обменной колонки?

6. Чем можно объяснить, что из водных растворов солей магния углекислый натрий осаждает основную, а бикарбонат натрия – среднюю соль магния? Напишите уравнения реакций.

7. Объясните осаждение $CaHPO_4$ при $pH \sim 7$, исходя из значений констант диссоциации фосфорной кислоты.

8. Пользуясь справочной литературой, объясните изменение растворимости в воде гидроксидов MOH в ряду $Li^+ - Cs^+$ и оксидов MO в ряду $Mg^{2+} - Ba^{2+}$ в зависимости от изменения в указанных рядах соответствующих энергий гидратации ионов и энергии решетки.

9.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Почему бериллий и магний не растворяются в воде, несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов E° ($-1,847$ и $-2,363$ В соответственно)?

2. Чем можно объяснить повышение термической устойчивости MCO_3 , MSO_4 , $MSiO_3$ в ряду катионов Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ?

3. Как осуществить следующие превращения $MgCO_3 \rightarrow MgCl_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2$; $BaSO_4 \rightarrow BaS \rightarrow BaCO_3 \rightarrow BaCl_2 \rightarrow Ba$? Напишите уравнения соответствующих реакций.

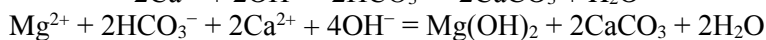
4. Приведите формулы следующих веществ: белая магнезия, жженая магнезия, шенит, магнезиальный цемент, горькая соль, фторобериллат натрия. Что называется натронной, белильной известью? Для чего они применяются?

5. При растворении 39 г сплава магния с алюминием в 50 г 5 %-ного раствора HCl выделилось 448 мл газа (н. у.) Вычислите состав сплава в процентах по массе.

6. Как получают гидроксид кальция?

7. Как перевести в растворимое состояние BaSO₄?

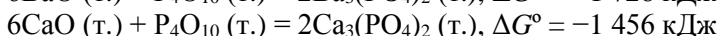
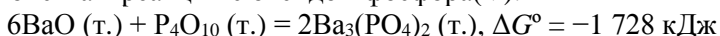
8. Карбонатную жесткость воды можно устранить добавлением гашеной извести:



Почему образуется Mg(OH)₂, а не карбонат магния? Ответ подтвердите справочными данными.

9. Произведение растворимости SrSO₄ равно $3,6 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок SrSO₄, если смешать равные объемы 0,001 моль/л растворов SrCl₂ и K₂SO₄?

10. Укажите, какой оксид – BaO или CaO – и почему проявляет более основные свойства в реакции с оксидом фосфора(V):



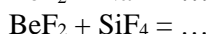
11. Как и почему изменяются кислотно-основные свойства, растворимость в воде и термическая стабильность гидроксидов M(OH)₂ в ряду Be–Ba?

12. Почему сульфат магния хорошо растворим в воде, а его кристаллогидрат способен выветриваться?

13. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

9.4. Образец теста

1. Закончите уравнения реакций взаимодействия BeS и BeF₂ с указанными кислотными и основными реагентами, назовите продукты реакций, укажите условия их протекания:



2. Минералу целестину соответствует формула:

а) CaSO₄; б) SrSO₄; в) BaSO₄; г) RaSO₄.

3. Установите соответствие между гидроксидами металлов и их растворимостью в воде:

а) Ca(OH)₂; 1) 0,20 моль/л;

б) Sr(OH)₂; 2) 0,02 моль/л;

в) Ba(OH)₂; 3) 0,06 моль/л.

4. Напишите уравнение реакции восстановления смеси оксидов магния и кальция ферросилицием.

5. Щелочноземельные металлы получают электролизом расплавленных:

а) сульфатов; б) хлоридов с добавкой фторидов;

в) нитратов; г) сульфидов?

9.5. Лабораторная работа 12. Металлы, соединения щелочноземельных элементов

Бериллий, магний

Соединения бериллия ядовиты. После работы с ними необходимо вымыть руки.

Свойства магния

1. *Взаимодействие магния с водой.* В пробирку внесите 2–3 мл дистиллированной воды и опустите в нее кусочек (1–2 см) магниевой ленты, предварительно очистив ее поверхностью наждачной бумагой от налета оксида. Отметьте отсутствие реакции при комнатной температуре. Нагрейте пробирку небольшим пламенем горелки. Что наблюдается? Прибавьте к полученному раствору 2–3 капли фенолфталеина. Какова его окраска? Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах полученного продукта. Составьте уравнение соответствующей реакции.

2. *Взаимодействие магния с кислотами.* В две пробирки опустите по небольшому кусочку магниевой ленты. В одну пробирку добавьте 1–2 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты, в другую – такое же количество 2 моль/л раствора азотной кислоты. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Оксиды и гидроксиды бериллия и магния

3. *Получение гидроксида бериллия и его свойства.* В две пробирки внесите по 6–8 капель раствора соли бериллия, добавьте в них раствор щелочи до образования $\text{Be}(\text{OH})_2$. В одну пробирку прилейте избыток раствора щелочи, в другую – 1 мл раствора соляной кислоты. Напишите уравнения реакций получения $\text{Be}(\text{OH})_2$ и его взаимодействия с кислотой и щелочью, принимая во внимание, что в щелочной среде образуется комплексный ион $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ – тетрагидроксобериллат-анион. Сделайте вывод о свойствах гидроксида бериллия и напишите схему равновесия его диссоциации в водном растворе.

4. *Получение оксида магния и взаимодействие его с водой.* Возьмите пинцетом 2–3 см магниевой ленты и внесите ее в пламя горелки. Как только магний загорится, выньте его из пламени и подержите над пустым тиглем, стряхивая с металла образовавшийся оксид магния. Прибавьте в тигель 1–2 мл дистиллированной воды, перемешайте и перелейте содержимое тигля в пробирку. Объясните, почему жидкость в пробирке мутная. Докажите образование в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$, добавив 1–2 капли фенолфталеина.

5. *Получение гидроксида магния и его свойства.* Внесите в три пробирки по 5–6 капель раствора соли магния и в каждую из них добавьте по 7–8 капель раствора едкого натра, размешайте содержимое пробирок. В одну из пробирок прибавьте избыток раствора NaOH , в другую – по каплям 2 моль/л раствор соляной кислоты до полного растворения осадка (помешивая стеклянной палочкой и считая добавляемые капли). В третью таким же образом (считая капли) прибавьте 2 моль/л раствор хлорида аммония. В каком случае для растворения

осадка потребовалось большее количество реактива? Объясните, к какому типу гидроксидов относится $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в HCl и NH_4Cl . В каком реагенте растворение идет легче? Почему?

Соли бериллия и магния

6. *Получение и свойства основного карбоната бериллия.* В пробирку поместите 8–10 капель раствора сульфата бериллия, добавьте по каплям насыщенный раствор карбоната аммония до выпадения осадка и растворения его в избытке реактива. Прокипятите полученный раствор, объясните выпадение осадка при кипячении раствора. Напишите уравнения выполненных реакций.

7. *Получение основного карбоната магния.* В пробирку поместите 10 капель раствора соли магния, добавьте раствор соды до образования осадка. Отметьте выделение газа (дайте объяснение этому факту). Прибавьте к полученному осадку основного карбоната магния по каплям раствор соляной кислоты. Что наблюдается?

8. *Микрорентгенофлуоресцентная реакция получения фосфата магния-аммония.* Поместите на предметное стекло 1 каплю раствора соли магния, добавьте к ней 1 каплю 1 моль/л раствора аммиака, насыщенного хлоридом аммония, и перемешайте все стеклянной палочкой. Внесите в смесь палочкой кристаллик Na_2HPO_4 и рассмотрите под микроскопом образовавшиеся кристаллы двойной соли $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{lg} \text{IP} = -12,6$). Зарисуйте форму полученных кристаллов. Снимите стекло с микроскопа и добавьте к кристаллам полученной соли 1 каплю HCl , наблюдайте растворение осадка. Напишите уравнения реакций.

Элементы подгруппы кальция

Свойства кальция, получение и свойства оксидов, гидроксидов кальция и бария

Гидроксиды кальция, бария получают при растворении металлов или их оксидов, которые образуются при сжигании кальция или бария на воздухе, в воде.

9. *Взаимодействие кальция с водой.* Налейте в тигель дистиллированную воду и внесите в нее пинцетом очень маленький кусочек (величиной с горошину) металлического кальция. Объясните, какой газ при этом выделяется и почему вода становится мутной. Докажите образование в растворе щелочи.

10. *Горение кальция (бария) на воздухе.* Кусочек кальция пинцетом внесите в пламя горелки, сожгите его над сухой фарфоровой чашкой. Полученный продукт растворите в воде и исследуйте, имеется ли в нем пероксид кальция. Как это сделать? Аналогичное сделайте с металлическим барием.

11. *Получение оксида бария разложением солей.* Приготовьте две пробирки с газоотводными трубками. Укрепив их в штативе, насыпьте микрошпателем в одну 2–3 порции BaCO_3 , в другую – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Прокалите соли в пламени горелки, газообразные продукты отведите в стаканы с раствором щелочи. Объясните наблюдаемое. Что собой представляют газообразные и твердые продукты?

12. *Окислительно-восстановительные свойства пероксида бария.* В фарфоровый тигель поместите микрошпателем 2–3 порции пероксида бария и немного (на кончике микрошпателя) порошка диоксида марганца. Смесь перемешайте и нагрейте до сплавления. Сплав охладите и по его цвету убедитесь в образовании манганата(VI). Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом полуреакций, укажите, какие свойства проявил пероксид бария в этой реакции.

В пробирку внесите 10 капель раствора AgNO_3 и немного порошка пероксида бария. Отметьте выделение газа и появление осадка металлического серебра. Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах BaO_2 , изобразите структурную формулу пероксида бария, укажите класс, к которому относится это соединение.

Получение и свойства солей щелочноземельных элементов

13. *Получение карбоната и гидрокарбоната кальция.* Внесите в пробирку ~ 5 мл известковой воды и пропустите в нее диоксид углерода, полученный в аппарате Киппа. Отметьте появление осадка карбоната кальция. Продолжайте пропускать диоксид углерода до растворения осадка, которое происходит вследствие образования растворимого гидрокарбоната. Раствор сохраните для следующего опыта.

14. *Устранение карбонатной «временной» жесткости воды.* Полученный в предыдущем опыте раствор разделите на две части. Одну пробирку с раствором укрепите вертикально в штативе и, осторожно нагревая, кипятите раствор до образования осадка CaCO_3 . Во вторую пробирку прибавьте по каплям раствор едкого натра до выпадения осадка карбоната кальция. Напишите уравнения протекающих реакций.

15. *Получение и свойства карбонатов щелочноземельных металлов.* В три пробирки внесите по 8–9 капель растворов хлоридов или нитратов кальция, стронция и бария и по каплям прибавьте в каждую раствор соды до выпадения осадков карбонатов. Осторожно по каплям прибавьте в каждую пробирку раствор соляной кислоты до растворения осадков. Укажите ПР карбонатов щелочноземельных металлов, объясните их растворение в соляной кислоте.

16. *Получение и свойства сульфатов щелочноземельных металлов.* В три пробирки внесите по 8–9 капель растворов хлоридов или нитратов кальция, стронция, бария. В каждую пробирку добавьте по 8–9 капель раствора сульфата натрия. Отметьте различную скорость образования осадков сульфатов. Объясните, с чем это связано. В каждую пробирку добавьте по 8–9 капель раствора HCl . Что наблюдается? Объясните, пользуясь правилом произведения растворимости, почему BaCO_3 растворяется в разбавленной HCl , а BaSO_4 не растворяется.

17. *Получение и свойства оксалатов щелочноземельных металлов.* В три пробирки внесите по 5–7 капель растворов солей кальция, стронция, бария и в каждую добавьте по 5–7 капель раствора оксалата аммония. Испытайте действие соляной и уксусной кислот на осадки оксалатов, дайте объяснения. Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните растворение оксалатов щелочноземельных металлов в HCl , а оксалата кальция – и в CH_3COOH .

18. *Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов.* Платиновую проволочку внесите в раствор HCl (конц.), затем прокалите в пламени горелки. Очищенную проволоку опустите в насыщенный раствор BaCl_2 и снова внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами хлоридов стронция и кальция. Перед каждым опытом проволочку необходимо очистить. Укажите длины волн (в нм) спектральных линий кальция (кирпично-красное окрашивание пламени), стронция (карминово-красное окрашивание), бария (от светло-зеленого до зеленого окрашивания).

9.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Российская Федерация стала четвертой страной, которая смогла произвести бериллий, до этого его в страну ввозили за валюту из-за рубежа. Первая лабораторная партия этого металла составила 100 г. Согласно прогнозам промышленное производство бериллия может начаться в 2020 г. Ученые какого города РФ разработали технологию получения бериллия?

2. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

The physician and mineral collector Friedrich Gabriel Sulzer together with Johann Friedrich Blumenbach analysed the mineral from Strontian and named it strontianite. He also came to the conclusion that it was distinct from the witherite and contained a new earth (neue Grunderde in German). In 1793 Thomas Charles Hope, a professor of chemistry at the University of Glasgow proposed the name strontites. He confirmed the earlier work of Crawford and recounted: "...Considering it a peculiar earth I thought it is necessary to give it a name. I called it Strontites from the place it was found". The element was eventually isolated by Sir Humphry Davy in 1808 by the electrolysis of a mixture containing strontium chloride and mercuric oxide, and announced by him in a lecture to the Royal Society on 30 June 1808. In keeping with the naming of the other alkaline earths, he changed the name to strontium.

3. У незадачливого химика на лабораторном столе загорелся магний. Недолго думая, химик схватил углекислотный огнетушитель, направил его на пламя и нажал рычаг. Но магний продолжал гореть как ни в чем не бывало. Тогда он стал засыпать горящий магний речным песком. Однако пламя даже стало ярче. Химик был в отчаянии, так как пожар не унимался. Что бы вы сделали на его месте?

4. Высказано предположение, что любая химическая реакция, если ее уравнение составлено правильно, в принципе может протекать. Вы согласны с этим? Ответ поясните на примере реакции Mg с HF (р-р.).

5. Известно, что основной минеральной составляющей костной ткани человека является гидроксиапатит, формулу которого можно представить как $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. К какому классу соединений можно отнести данное вещество? Используя брутто-формулу, попробуйте изобразить структурную формулу гидроксиапатита.

6. Смесь бериллия и радия привела Дж. Чедвика в 1932 г. к открытию нейтрона и долгое время впоследствии использовалась в качестве лабораторного источника нейтронов. Предложите уравнение ядерной реакции (или нескольких), позволяющей использовать бериллий в качестве источника нейтронов.

7. Проведите поиск литературных источников, раскрывающих историю открытия стронция. Сколько ученых независимо друг от друга открыли данный элемент? Как в настоящее время в научном сообществе ученые делятся своими достижениями?

8. Изложите в форме эссе свое мнение о биологической роли магния. Оцените свой рацион питания с точки зрения поступления в него магния.

9. Жесткая вода неудобна не только тем, что препятствует образованию мыльной пены и поэтому хуже отстирывает белье; страшнее, что она образует слой накипи в паровых котлах и котельных установках, снижая их КПД и приводя к аварийным ситуациям. Как ведут борьбу с этим явлением? Приведите уравнения химических реакций. Интересно, что определять жесткость воды умели еще в Древнем Риме. В качестве реактива использовалось красное вино – его красящие вещества образуют осадок с ионами кальция и магния.

10. Этот минерал был самым древним строительным материалом, из него сооружено одно из восьми чудес света – знаменитые египетские пирамиды; многие здания в древней Москве возводились из этого минерала, и наша столица называлась «белокаменной». Что это за минерал?

11. Этому металлу нет альтернативы в качестве материала для облицовки внутренней стенки термоядерного реактора. В таком реакторе возникает мощный поток быстрых нейтронов. Их нужно замедлить, а кинетическую энергию превратить в тепло. Хороших замедлителей, кроме этого металла, известно два: углерод и тяжелая вода. Углерод в термоядерном реакторе, который топят дейтерием, невозможно применить – он превратится в метан. Вода не выдержит высоких температур. Остается только этот металл. Что это за металл?

12. Какова роль оксида бериллия и металлического вольфрама в проекте создания «атомной иглы» для исследования земных глубин?

13. Чем объяснить тот факт, что магний на воздухе (а особенно в атмосфере кислорода), в отличие от других металлов, горит белым ослепительным пламенем? Где использовалось и используется это свойство?

14. Чем отличается действие на организм человека природного стронция (нерадиоактивного) и радиоактивного изотопа стронция, выделяющегося в процессе техногенных катастроф?

9.7. Дополнительные опыты

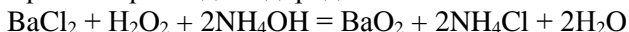
1. *Получение магнезимального цемента (цемент Сореля).* В фарфоровой чашке растворите около 2 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в таком количестве воды, чтобы получился 30 %-ный (по массе) раствор MgCl_2 . В полученный раствор постепенно прибавьте, помешивая стеклянной палочкой, такое количество прокаленного оксида магния,

чтобы на 2 весовые части MgO приходилась 1 весовая часть безводного MgCl_2 . Полученную тестообразную массу выложите на стеклянную пластинку и оставьте в столе до следующего занятия. Цемент застывает в твердую, легко полирующуюся массу. Какова структура магнезимального цемента? Где он применяется?

2. *Схватывание (отверждение) «жженого гипса»*. Навеску гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 2–3 г поместите в фарфоровую чашку и нагревайте 5–10 мин на песчаной бане при температуре не выше 150–160 °С. Крышку от тигля смажьте изнутри вазелином и положите на нее монету, тоже смазанную вазелином. Замешайте в фарфоровой чашке немного полученного после прокаливания так называемого «жженого гипса» с таким количеством воды, чтобы получилась негустая кашица. Заполните этой кашицей крышку от тигля с находящейся в ней монетой. Через 10–15 мин, как только гипс полностью затвердеет, выньте слепок монеты из формы. С чем связано отверждение гипсового теста?

9.8. Синтезы соединений щелочноземельных элементов

1. *Синтез пероксида бария*. Пероксид бария можно получить при взаимодействии хлорида бария и пероксида водорода:



В 25 мл дистиллированной воды растворите 10 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прибавьте 25 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 и перемешайте. К смеси постепенно небольшими порциями приливайте 20 мл NH_4OH (плотность 0,91 г/см³). Дайте смеси отстояться, после чего жидкость слейте. Осадок $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ декантируйте 2–3 раза холодной водой, отфильтруйте на воронке Бюхнера и тщательно промойте. Полученный осадок высушите в фарфоровой чашке при 50–70 °С, изредка растирая его шпателем. После того как содержимое превратится в рассыпчатую массу, повысьте температуру до 75–80 °С. Высушенный препарат разотрите в ступке и поместите в склянку с притертой пробкой. $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – гексагональные чешуйки с жемчужным блеском, с плотностью 2,29 г/см³, малорастворим в холодной воде. При 130 °С $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ теряет почти всю воду, полное обезвоживание достигается только при температуре выше 200 °С (с частичным отщеплением кислорода).

2. *Синтез кристаллогидрата хлорида кальция*. В химический стакан налейте 40 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты и в него до получения слабокислой среды небольшими порциями добавляйте рассчитанное количество мрамора или мела. Полученный раствор профильтруйте и упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до половины первоначального объема. После охлаждения раствора отделите выпавшие кристаллы на воронке Бюхнера, высушите на воздухе и взвесьте. Определите выход кристаллогидрата хлорида кальция в процентах. Во взвешенный железный тигель внесите 1–2 г полученного кристаллогидрата и прокалите в течение получаса в пламени газовой горелки. После охлаждения тигля до комнатной температуры взвесьте его. Рассчитайте потерю массы и сравните ее с теоретическим содержанием воды в кристаллогидрате хлорида кальция. Прокаленное вещество внесите в бюкс, который на несколько часов

оставьте открытым на воздухе. Что наблюдается? Бюкс взвесьте, объясните увеличение массы прокаленного вещества.

9.9. Задания для самостоятельной работы

1. Почему *s*-элементы второй группы более склонны к комплексообразованию, чем *s*-элементы первой группы? Какой из катионов *s*-элементов второй группы является лучшим комплексообразователем? Приведите примеры.

2. Напишите молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей BeSO_4 и Na_2BeO_2 .

3. Объясните, почему бериллий, магний и металлы подгруппы кальция имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем щелочные металлы.

4. Как изменяются кислотно-основные свойства фторидов в ряду BeF_2 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 ? Приведите примеры реакций.

5. Найдите ΔH° , ΔG° и ΔS° (приложение 1) для реакции



Приняв, что ΔH° и ΔS° от температуры не зависят, определите температуру, при которой давление паров CO_2 достигнет 1 атм, используя соотношение

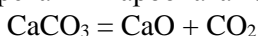
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

6. Объясните, почему при пропускании CO_2 через раствор BaCl_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ осадок BaCO_3 не выпадает, а при действии углекислого газа на баритовую воду осадок образуется.

7. Одним из методов удаления SO_2 из продуктов сгорания топлива является реакция поглощения его негашеной известью



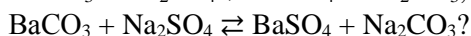
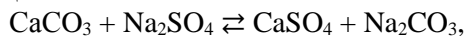
Оксид CaO получают при нагревании карбоната кальция:



Рассчитайте, какая масса (кг) карбоната кальция потребуется для улавливания SO_2 , образующегося при сгорании 1 т нефти, если массовая доля серы в ней составляет 1,7 %. Предположите, что эффективность этого способа удаления SO_2 – 22 %.

8. На рис. 15 приведена диаграмма состояния системы Mg-Pb . Укажите состав (в массовых процентах) эвтектических сплавов. Определите состав интерметаллического соединения, образующегося в указанной системе.

9. В какую сторону смещены равновесия реакций:



Напишите соответствующие им сокращенные ионно-молекулярные уравнения.

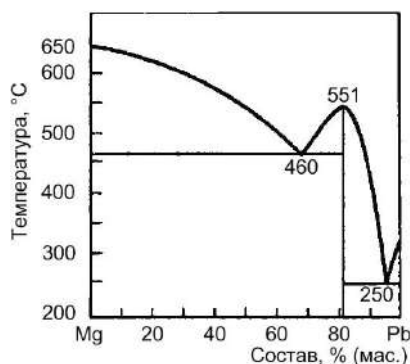


Рис. 15. Диаграмма состояния системы Mg-Pb

10. В насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 25 °С рН составляет 12,4. Вычислите концентрацию ионов кальция в растворе и произведение растворимости гидроксида кальция при этой температуре.

11. Найдите массу мрамора, которым следует заправить аппарат Киппа для того, чтобы получить 56 л CO_2 (н. у.).

12. Безводный перхлорат магния является хорошим осушителем. Объясните, почему.

13. Даны температуры плавления оксидов металлов подгруппы кальция:

МО	СаО	SrO	BaO
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2 570	2 430	1 920

Чем объясняется снижение температур плавления оксидов в этом ряду? Все оксиды имеют кристаллическую решетку типа NaCl.

14. Что такое алебастр? На какой реакции основано его применение в медицине?

15. Почему жесткая вода снижает эффективность моющих средств? Ответ мотивируйте составлением соответствующих уравнений реакций.

16. С чем связаны трудности, возникающие в процессе получения безводных галогенидов бериллия? Предложите способ получения безводного хлорида бериллия из его оксида. Укажите условия процесса и мотивируйте возможность его протекания.

17. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать в помещениях, воздух в которых загрязнен соединениями бериллия, особенно в виде пыли? С чем это связано?

Тема 10. АЛЮМИНИЙ, ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ

10.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Алюминий – основной представитель p -элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Свойства галлия, индия и таллия напоминают свойства алюминия, поскольку атомы этих элементов, как и атомы алюминия, имеют на внешнем уровне ns^2np^1 валентные электроны и могут проявлять степень окисления +3. Характеристики атомов и некоторые свойства простых веществ этих элементов представлены в табл. 7. Свойства галлия и индия часто рассматривают совместно с алюминием. Элементы главной подгруппы III группы электроположительны (в ряду напряжений стоят до водорода, за исключением таллия), в природе не встречаются в свободном состоянии, металлы вытесняют водород из растворов, не выделяются при электролизе водных растворов их солей. Элементы подгруппы галлия располагаются в периодической системе сразу после элементов d -семейства, поэтому на свойства галлия и его аналогов в значительной степени влияет d -сжатие. Как видно из табл. 7, от Al к Ga атомный радиус несколько уменьшается, а энергия ионизации имеет тенденцию к увеличению.

Таблица 7

Характеристики атомов, ионов и свойства металлов

Свойства	Al	Ga	In	Tl
$E_{и1}$, эВ	578	579	558	589
r_a , Å	1,43	1,39	1,66	1,71
$r_{и}$ (M^{3+}), Å	0,57	0,62	0,92	1,05
E° (M^{3+}/M), В	-1,66	-0,53	-0,34	0,72
ρ , г/см ³	2,70	5,91	7,36	11,85
$t_{пл}$, °С	660	30	157	303

На свойствах таллия сказывается f -сжатие, поэтому от In к Tl размер атома увеличивается незначительно, а энергия ионизации даже возрастает. В связи с эффектом экранирования устойчивость $6s^2$ -электронной пары возрастает, поэтому для таллия наиболее характерна степень окисления +1, а не +3, как для галлия и индия. Соединения галлия(I) и индия(I) неустойчивы, сильные восстановители. Элементы подгруппы галлия имеют сходство и с рядом стоящими в периодической системе цинком и кадмием.

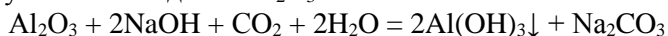
Из-за тенденции атомов металлов главной подгруппы третьей группы (Al, Ga, In) дополнить внешнюю электронную оболочку до октета их ковалентные соединения димеризуются (Al_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 , In_2I_6) или дают комплексы с молекулами или ионами, содержащими неподеленные пары электронов ($Cl_3AlN(CH_3)_3$, $[AlCl_4]^-$, $[GaCl_4]^-$).

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений алюминия и элементов подгруппы галлия. По распространенности в природе алюминий занимает третье место среди элементов (составляет 7,45–8,14 % от массы земной коры), уступая только кислороду

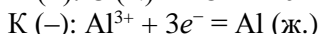
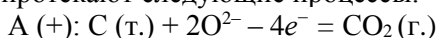
и кремнию. В природе алюминий встречается в виде соединений: бокситы – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n изменяется от 1 до 3); драгоценные камни рубин и сапфир – это корунд Al_2O_3 , окрашенный примесями хрома (красная окраска), железа и титана (синяя окраска разных оттенков); нефелины – $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$; корунд – Al_2O_3 ; полевые шпаты – $(\text{K},\text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и др.

Производство алюминия включает три основные стадии: добыча и обогащение руды (бокситов); получение из руды чистого оксида алюминия; восстановление алюминия из оксида электролизом расплавленных чистых криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ($t_{\text{пл}} = 980^\circ\text{C}$) и Al_2O_3 ($t_{\text{пл}} = 2072^\circ\text{C}$) с добавкой CaF_2 . Криолит образует с оксидом алюминия эвтектическую смесь (18 % Al_2O_3 , 82 % $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), имеющую более низкую температуру плавления (962°C), чем исходные вещества, и, кроме того, увеличивающую электропроводность расплава (чистый Al_2O_3 неэлектропроводен, а при растворении Al_2O_3 в криолите в расплаве образуются ионы натрия и фторсодержащие ионы, осуществляющие перенос тока). Этот метод изобретен почти одновременно в 1886 г. Чарльзом Холлом в США и Полем Эру во Франции.

Процесс получения чистого оксида алюминия включает нагревание боксита с едким натром, фильтрование, осаждение гидроксида алюминия и его прокаливание для получения безводного Al_2O_3 :

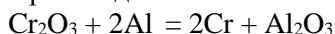


Расплав Al_2O_3 в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ в электролизере подвергают электролизу с угольными анодами; для подачи напряжения на катод используются стальные шины. На электродах протекают следующие процессы:



Поскольку жидкий алюминий имеет большую плотность, чем расплав смеси Al_2O_3 и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, то металл собирается в нижней части электролизера. При производстве алюминия расходуется очень много электроэнергии.

Из-за малой плотности и высокой электропроводности алюминий находит широкое применение. Хотя Al является распространенным элементом в земной коре, но трудности его получения из природных соединений ($E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$) приводили к тому, что он считался редким элементом. Первоначально металлический алюминий и изделия из него были очень дорогими. После разработки в 1886 г. метода электролитического получения алюминия из его оксида цены на него упали, и алюминий нашел широкое применение во многих областях техники и народного хозяйства благодаря своей малой плотности, высокой электропроводности. Чистый алюминий – конструкционный материал в строительстве, применяется в электротехнике, является раскислителем чугуна и стали, восстановителем оксидов в производстве металлов методом алюмотермии:



Алюминий применяется в качестве компонента твердых ракетных топлив, пиротехнических составов и взрывчатых веществ, используется для получения алюминиевых сплавов: дюралюминий – сплав алюминия, меди, магния и мар-

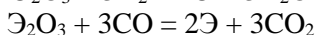
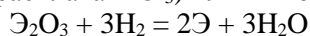
ганца; силумин – алюминия и кремния. Основное достоинство алюминиевых сплавов – малая плотность, удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии; из них изготавливают корпуса искусственных спутников Земли и космических кораблей, применяют сплавы в самолетостроении.

Широкое применение имеют и соединения алюминия. Оксид алюминия используется в качестве огнеупорного и абразивного материала. Гидроксид алюминия употребляется при производстве соединений алюминия, а также в медицине. Хлорид алюминия AlCl_3 является катализатором при переработке нефти и в различных органических синтезах; сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяется для очистки воды от коллоидных частиц, которые захватываются образующимся при гидролизе $\text{Al}(\text{OH})_3$, снижает жесткость воды:



В кожевенной и меховой промышленности применяются алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Галлий, индий и таллий – рассеянные элементы, встречаются в оксидных и сульфидных рудах, самостоятельных месторождений практически не образуют, входят в состав некоторых полиметаллических руд. Галлий получают из отходов производства алюминия и цинка. Он содержится в бокситах, так как радиусы ионов металлов близки: $r(\text{Al}^{3+}) = 0,57 \text{ \AA}$, $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$. Для получения металлов подгруппы галлия в свободном состоянии применяются электролитические методы (галлий выделяют электролизом из $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в расплаве NaOH , индий получают при электролизе расплава InCl_3) или их восстановление из оксидов:



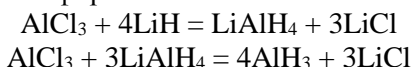
Элементы подгруппы галлия применяются в полупроводниковой промышленности. Для полупроводников IV группы (Si) наиболее важными акцепторными примесями являются элементы III группы – галлий, индий, таллий. Для осуществления ковалентной связи с четырехвалентным окружением этим атомам не хватает по одному электрону, которые они заимствуют у соседних атомов Si, в результате этого в валентной зоне возникает дырка, обуславливающая дырочную проводимость полупроводника.

Очень низкая температура плавления галлия ($29,78^\circ\text{C}$) обуславливает его применение в качестве запорной жидкости при измерениях объема газа, а также в качестве теплообменника в ядерных реакторах. Высокая температура кипения (2344°C) позволяет использовать галлий для наполнения высокотемпературных термометров.

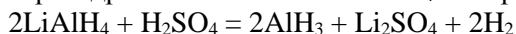
Введение небольшого количества индия в сплавы меди сильно повышает их устойчивость к действию морской воды. Сплавам для пломбирования добавка индия придает повышенную прочность. Электрическое покрытие индием других металлов хорошо предохраняет их от коррозии. Таллий используется главным образом для изготовления сплавов с оловом и свинцом, обладающих высокой кислотоупорностью. Таллий(I) сильно ядовит, причем по характеру действия похож на Pb^{2+} и As^{3+} . В медицине препаратами таллия пользуются для удаления волос (например, при лишаях).

Свойства алюминия, металлов подгруппы галлия. Соединения алюминия и элементов подгруппы галлия. Алюминий и металлы подгруппы галлия – серебристо-белые металлы, но тип кристаллической решетки у них разный (у алюминия – ГЦК), и это влияет на их физические свойства. Галлий и индий имеют тип решетки, не свойственный металлам (ромбическая и тетрагональная соответственно), к тому же у галлия в узлах решетки находятся двухатомные молекулы Ga₂, поэтому температура его плавления ниже, чем у алюминия и таллия, причем в расплавленном состоянии молекулы Ga₂ сохраняются.

Металлический алюминий электроположителен, устойчив к коррозии из-за плотной оксидной пленки на поверхности, растворим в кислотах, в щелочах. При разрушении оксидной пленки он растворяется в воде. Металлический алюминий не взаимодействует с H₂, чистый гидрид алюминия получают из гидрида лития в среде диэтилового эфира:

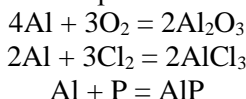


Полимерный гидрид алюминия (AlH₃)_n получают в виде порошков действием серной кислоты на тетрагидроалюминат лития LiAlH₄ в тетрагидрофуране:



Алюминий, если удалена оксидная пленка, реагирует:

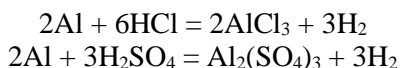
– почти со всеми неметаллами без нагревания:



– с водой:

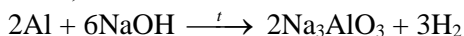


– с разбавленными кислотами:

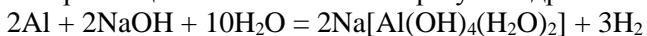


– с концентрированными HNO₃ и H₂SO₄ при обычных условиях не реагирует, а только при нагревании, пассивируется концентрированной HNO₃;

– со щелочами (сплавление):



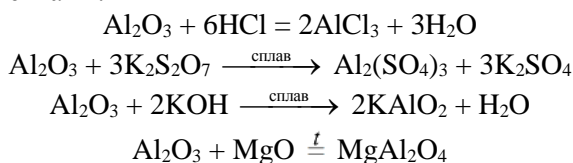
– с водными растворами щелочей алюминий образует гидроксокомплексы:



Также могут образоваться Na₃[Al(OH)₆], Na₂[Al(OH)₅] (состав зависит от концентрации щелочи).

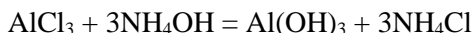
Оксид алюминия Al₂O₃ имеет несколько полиморфных модификаций и гидратных форм. Безводные модификации α-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃ построены посредством плотной упаковки оксид-ионов с различным положением катионов. Высокотемпературная модификация α-Al₂O₃ в природе встречается в виде минерала корунда; при низких температурах метастабильна, тверда, устойчива к действию кислот, не подвергается гидратации. Получить α-Al₂O₃ можно нагреванием γ-Al₂O₃ выше 1000 °С, последняя модификация получается дегидра-

тацией водного оксида при 450 °С; γ - Al_2O_3 легко поглощает воду, растворяется в кислотах. Амфотерный характер Al_2O_3 проявляется в реакциях с кислотными и основными реагентами:

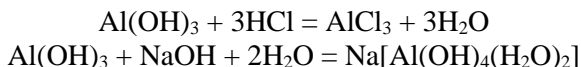


Образующийся по твердофазной реакции двойной оксид $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ относится к классу шпинелей типа $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (ZnAl_2O_4 , FeCr_2O_4). Гидратированные формы оксида алюминия имеют формы от AlOOH до $\text{Al}(\text{OH})_3$. Соединение состава AlOOH получают при приливании раствора гидроксида аммония к кипящему раствору соли алюминия, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде белых кристаллов – при пропускании CO_2 в щелочные растворы алюминатов.

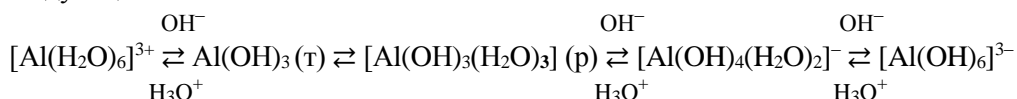
Белый студенистый осадок гидроксида алюминия можно получить по реакции



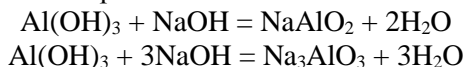
Он растворяется как в кислотах, так и в избытке растворов щелочей, проявляя амфотерность:



Амфотерный характер гидроксида алюминия можно представить в виде следующей схемы:



При $\text{pH} > 13$ и концентрации ионов алюминия менее 1,5 моль/л в растворе доминируют ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. При более высокой концентрации процессы конденсации могут привести к образованию биядерных частиц $[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$. При сплавлении со щелочами гидроксид алюминия, как и его оксид, образует соли метаалюминиевой или ортоалюминиевой кислот:



При нагревании гидроксид разлагается:



Водные растворы солей алюминия, содержащие ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеют кислую реакцию из-за гидролиза катиона

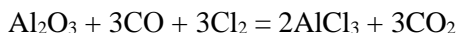


Соли алюминия и слабых кислот подвергаются полному гидролизу. Поэтому из водных растворов нельзя получить сульфид, карбонат, цианид, ацетат, сульфит алюминия.

Алюминий образует комплексные соединения, в которых он входит в состав катиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в состав аниона $[\text{AlF}_6]^{3-}$, дает нейтральные комплексы,

например $[\text{AlCl}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$. Образует алюминий комплексы, содержащие хелатные циклы, с β -дикетонатами, пирокатехином, 8-оксихинолином.

Галогениды алюминия AlF_3 в парах димерны (Al_2F_6) при температурах, близких к температурам кипения, при более высоких температурах происходит диссоциация димеров. В промышленности хлорид алюминия получают действием смеси Cl_2 и CO на обезвоженный каолин или боксит в шахтных печах:

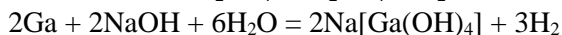
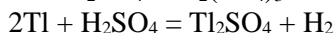
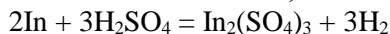


Галогениды алюминия растворяются в неполярных растворителях, например в бензоле, в этих растворах они также димерны. В так называемых «субсоединениях» AlX ($\text{X} - \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Al_2Y ($\text{Y} - \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) алюминий проявляет степень окисления +1. Эти соединения образуются при высоких температурах по уравнению реакции

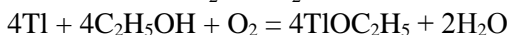
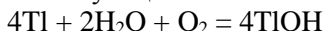


При выделении из газовой фазы «субсоединения» диспропорционируют на Al и AlX_3 .

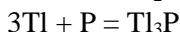
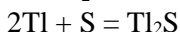
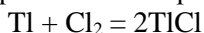
У галлия, как и у алюминия, амфотерные свойства, поэтому он растворяется в кислотах и щелочах, индий и таллий растворяются в кислотах; при этом галлий и индий образуют соли в степени окисления +3, а таллий – соли таллия(I):



Подобно алюминию галлий и индий на воздухе покрыты пассивирующей оксидной пленкой. Таллий на воздухе медленно окисляется. При нагревании металлы реагируют с кислородом, образуя оксиды Ga_2O_3 (белого цвета), In_2O_3 (желтого цвета), Tl_2O (черного цвета). В присутствии кислорода таллий растворяется в воде с образованием растворимого гидроксида одновалентного таллия, а со спиртами образует соответствующие спиртоалкоголяты:

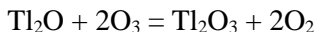


Чтобы избежать окисления, слитки таллия хранят под слоем дистиллированной прокипяченной воды. При комнатной температуре таллий непосредственно реагирует с галогенами, азотной и серной кислотами с образованием соединений одновалентного таллия, при нагревании – с серой и фосфором:



Таллий не растворяется в соляной кислоте из-за образования на поверхности металла пленки нерастворимого хлорида.

Оксид таллия(III) Tl_2O_3 (коричневого цвета) образуется окислением оксида таллия(I) озоном

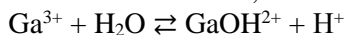


Все оксиды E_2O_3 малорастворимы в воде. Оксиды галлия(III) и индия(III) амфотерны. У оксида таллия(III) наблюдается преобладание основных свойств. Тер-

мическая устойчивость оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ в подгруппе сверху вниз падает, Tl_2O_3 при небольшом нагревании разлагается



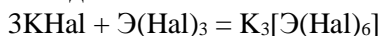
Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ – нерастворимые в воде студенистые осадки переменного состава – получают аналогично гидроксиду алюминия. У $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (белого цвета) основные и кислотные свойства проявляются практически в равной степени; у $\text{In}(\text{OH})_3$ (белого цвета) основные свойства преобладают над кислотными, а у $\text{Tl}(\text{OH})_3$ (красно-коричневого цвета) кислотные свойства практически не проявляются. При растворении оксидов и гидроксидов в кислотах образуются аквакомплексы состава $[\text{Э}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Поэтому соли этих элементов всегда выделяются в виде кристаллогидратов. Как и катион Al^{3+} , катионы Ga^{3+} , In^{3+} гидролизуются:



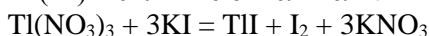
При растворении оксидов и гидроксидов в щелочах образуются гидроксокомплексы, например:



Галогениды таллия(III) образуются при взаимодействии галогенидов таллия(II) со свободными галогенами. Все они легко растворяются в воде, неустойчивы и при нагревании разлагаются. В ряду галогенидов ЭF_3 – ЭCl_3 – ЭBr_3 – ЭI_3 термическая устойчивость падает. Фториды галлия, индия, таллия тугоплавки, бромиды и иодиды легкоплавки и летучи. При взаимодействии с основными галогенидами образуют комплексные соединения:

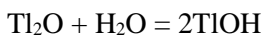


Все соединения таллия(III) – сильные окислители:

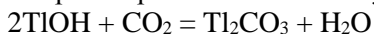


Соединения таллия(I). Положительная степень окисления таллия +1 наиболее устойчива. Для таллия характерно также образование соединений с формально промежуточной степенью окисления, в которых часть атомов таллия имеет степень окисления +1, а другая часть – +3 (Tl_2Cl_4 или $\text{Tl}^{+1}[\text{Tl}^{+3}\text{Cl}_4]$).

Оксид таллия(I) Tl_2O – черное кристаллическое вещество, получаемое окислением металлического таллия или термическим разложением оксида Tl_2O_3 . Оксид таллия(I) легко растворяется в воде с образованием гидроксида TlOH – желтого кристаллического вещества, проявляющего свойства сильного основания, подобно гидроксидам щелочных металлов:



Если гидроксид $\text{Tl}(\text{OH})_3$ – основание средней силы, то TlOH – сильное основание. По размерам ион Tl^{+1} близок к иону K^+ , отсюда близость свойств этих соединений. Гидроксид таллия(I) желтого цвета, отщепляет воду при нагревании до 100°C . При действии CO_2 на раствор TlOH можно получить карбонат таллия(I):



Соли таллия(I) напоминают соли серебра(I), при освещении разлагаются. Соединения таллия(I) по свойствам близки, с одной стороны, соединениям щелочных металлов (TlOH , Tl_2O дают сильнощелочную реакцию), а с другой – соединениям серебра и свинца(II) (малорастворимы галиды, сульфид и др.).

Сульфат таллия(I) Tl_2SO_4 представляет собой белый порошок, получаемый растворением металлического таллия в разбавленной серной кислоте. Подобно галогенидам серебра, фторид таллия TlF хорошо растворим в воде, а хлорид $TlCl$, бромид $TlBr$, иодид TlI – малорастворимые вещества. Сульфид таллия(I) Tl_2S – черное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, может быть получен прямым синтезом из простых веществ при повышенной температуре.

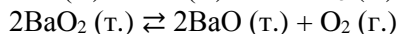
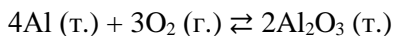
Как и для щелочных металлов, для таллия(I) комплексообразование нехарактерно. Одновалентный таллий может быть окислен в растворе только сильными окислителями, такими как пероксид водорода, персульфаты, перманганат калия.

10.2. Семинар 11. Соединения алюминия и элементов подгруппы галлия

1. Сравнительная характеристика алюминия и элементов подгруппы галлия. Получение и свойства металлов.
2. Получение, свойства и строение оксида и гидроксида алюминия. Соли, комплексные соединения алюминия.
3. Соединения таллия(I), получение и свойства.

Упражнения

1. Чем объяснить устойчивость алюминия к коррозии, несмотря на то что его стандартный потенциал $E^\circ = -1,66$ В? Что такое «анодированный алюминий»?
2. Опишите кристаллическую структуру шпинели. Что такое обратные шпинели?
3. Пользуясь справочной и учебной литературой, перечислите возможно больше подобных бериллия с алюминием, подтверждающих проявление диагонального сходства.
4. Константа равновесия K_c равна $1 \cdot 10^6$ л³/моль³ и 0,3 моль/л соответственно для реакций



Какие вещества – реагенты или продукты – преобладают в равновесной смеси? Дайте обоснованный ответ.

5. Объясните характер изменения энтальпий образования в ряду галогенидов алюминия:

	$AlF_3 (т.)$	$AlCl_3 (т.)$	$AlBr_3 (т.)$	$AlI_3 (т.)$
ΔH_f° , кДж/моль	-1511,4	-704,6	-513,4	-308,0

6. Объясните наличие желтой окраски у иодида таллия(I).
7. Исходя из размеров ионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} (приложение 5), объясните характер изменения кислотно-основных свойств их гидроксидов.
8. Объясните отличие температур плавления фторидов галлия и индия от температур плавления их хлоридов:

	GaF_3	$GaCl_3$	InF_3	$InCl_3$
$t_{пл}$, °С	100	78	1172	586

9. Объясните низкое значение температуры плавления галлия. На каком свойстве галлия основано его применение для изготовления жидкостных кварцевых термометров, применяемых при измерении высоких температур (~ 1200 °C)?

10.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Используя зависимость ΔG_f° реакций образования оксидов от температуры (приложение 13), объясните, имеется ли возможность получения алюминия восстановлением его из оксида простыми веществами. Как получают металлический алюминий?

2. Используя диаграмму состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ (рис. 16), укажите число эвтектических составов и формулу химического соединения, образующегося при нагревании смеси оксидов.

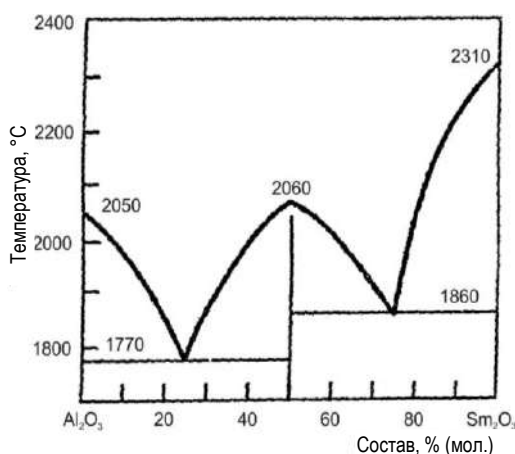
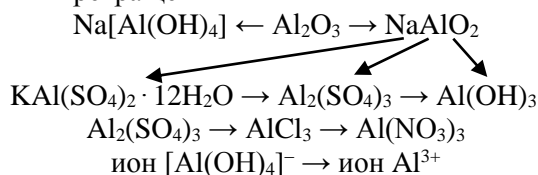


Рис. 16. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$

3. Как осуществить превращения



Составьте уравнения реакций.

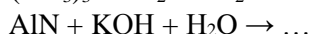
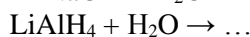
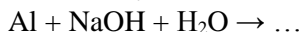
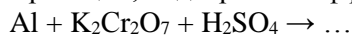
4. Вычислите pH насыщенного раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$.
5. Как можно получить сульфид, гидрид алюминия, безводный AlCl_3 ?
6. Приведите примеры координационных соединений алюминия.
7. Что происходит при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, KCN или CH_3COONa на раствор сульфата алюминия?

8. Определите молекулярную формулу карбида алюминия по следующим данным химического анализа: 75,0 % (мас.) Al; 25,0 % (мас.) C.

9. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций гидролиза солей: AlCl_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; KAlO_2 ; $\text{K}[\text{AlCl}_4]$.

10. Почему практически нерастворимый в воде алюминий может растворяться в водных растворах NH_4Cl , Na_2CO_3 ? Напишите уравнения реакций.

11. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



12. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

10.4. Образец теста

1. Катион Al^{3+} имеет внешнюю электронную оболочку, состоящую из:

а) 2 электронов;

в) 10 электронов;

б) 8 электронов;

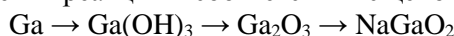
г) 18 электронов.

2. Допишите исходные вещества и методом полуреакций подберите коэффициенты:



3. Напишите уравнение реакции взаимодействия гидроксида алюминия с водой:

4. Составьте уравнения реакций в соответствии с цепочкой превращений:



5. Галогениды алюминия являются:

а) кислотами Льюиса;

в) основаниями Бренстеда;

б) основаниями Льюиса;

г) кислотами Бренстеда.

10.5. Лабораторная работа 13. Алюминий, соединения алюминия

Свойства металлического алюминия

1. *Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами.* В три пробирки внесите по 1–2 мл 2 моль/л растворов кислот: соляной, серной, азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку алюминиевой фольги или гранулы алюминия. Во всех ли случаях протекает реакция на холоде? Осторожно нагрейте пробирки на малом пламени горелки. Отметьте, что наблюдается. Какие газы выделяются при взаимодействии алюминия с разбавленными азотной, серной и соляной кислотами?

2. *Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами.* В три пробирки внесите по 0,5–1 мл концентрированных соляной, серной и азотной кислот. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку алюминия. Как протекают реакции на холоде? С какими кислотами алюминий не взаимодействует и почему?

Осторожно нагрейте пробирки. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций, учитывая, что при нагревании азотная кислота восстанавливается алюминием в основном до диоксида азота, а серная – до сернистого газа на холоде и частично до свободной серы при нагревании.

3. *Взаимодействие алюминия с водным раствором щелочи.* Внесите в пробирку 1–1,5 мл воды и кусочек алюминия. Почему не наблюдается выделение водорода? Добавьте в пробирку 2–3 мл 2 моль/л раствора NaOH. Отметьте выделение водорода. Напишите уравнения последовательных реакций растворения оксидной пленки в щелочи с образованием тетрагидроксоалюмината натрия, растворения алюминия в воде с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и дальнейшим его растворением в NaOH.

4. *Взаимодействие амальгамированного алюминия с водой.* Две полоски алюминия очистите наждачной бумагой, промойте спиртом, осушите фильтровальной бумагой. Смочите поверхность одной полоски каплями раствора нитрата или хлорида ртути(II), наблюдайте образование амальгамы алюминия. Через 2–3 мин осушите алюминий фильтровальной бумагой и опустите в пробирку с дистиллированной водой. Опустите в воду также полоску алюминия, не обработанную солью ртути. Отметьте, что наблюдается, проведите сравнение. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с солью ртути(II), а затем с водой. Укажите окислитель и восстановитель в этих реакциях.

5. *Взаимодействие алюминия с иодом (опыт проводите под тягой!)* В тигель поместите смесь порошкообразного алюминия и иода (1 : 12). К смеси добавьте 1–2 капли дистиллированной воды. Отметьте появление паров иода. Укажите тепловой эффект реакции и роль воды в ней.

6. *Взаимодействие алюминия с серой (тяга!).* На кусочке фильтровальной бумаги перемешайте 2–3 порции порошка алюминия и 4–6 порций порошка серы (порции отмерьте микрошпатель). Приготовленную смесь перенесите в тигель, поместите его в кольцо штатива и нагрейте снизу пламенем горелки. Во время нагревания смесь перемешивайте стеклянной палочкой; небольшие вспышки объясняются экзотермичностью процесса соединения алюминия и серы. После окончания реакции полученный Al_2S_3 перенесите в сухую пробирку и сохраните для опыта 11. Напишите уравнение реакции получения сульфида алюминия.

Гидроксид алюминия, его получение и свойства

7. *Получение и свойства гидроксида алюминия.* В пробирку поместите 3 мл раствора соли алюминия и по каплям вносите 2 моль/л раствор NaOH до образования осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученный осадок разделите на три части и испытайте действие на $\text{Al}(\text{OH})_3$ избытка 2 моль/л растворов NaOH, HCl и раствора NH_4OH (1 : 1). О каких свойствах гидроксида алюминия говорят проделанные реакции? Напишите схему диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Как смещается равновесие диссоциации гидроксида алюминия при добавлении кислоты и щелочи?

Получение и свойства солей алюминия

8. *Получение алюмокалиевых квасцов.* На предметное стекло нанесите 1 каплю раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, добавьте к нему несколько кристаллов K_2SO_4 , смесь размешайте стеклянной палочкой и поместите под объектив микроскопа. Рассмотрите полученные кристаллы, зарисуйте их форму.

9. *Получение ортофосфата алюминия.* В пробирку внести 3–4 капли раствора соли алюминия, 2–3 капли раствора ацетата натрия и 2–3 капли гидрофосфата натрия. Отметьте выпадение осадка ортофосфата алюминия. Напишите уравнение реакции, укажите роль ацетата натрия в этой реакции.

10. *Гидролиз хлорида алюминия.* В пробирку внесите 0,5 мл раствора хлорида алюминия и 5–6 капель нейтрального раствора лакмуса. Отметьте, как изменилась окраска лакмуса и объясните причину этого изменения. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакции гидролиза хлорида алюминия, протекающего преимущественно по первой ступени. Почему гидролиз этой соли не протекает до конца?

11. *Гидролиз сульфида алюминия.* В пробирку с полученным в опыте 6 сульфидом алюминия (с частью его) добавьте 1–2 мл воды. Отметьте выделение газа. Осторожно определите по запаху, какой газ выделяется. Объясните, почему в данном случае гидролиз протекает практически необратимо.

12. *Гидролиз гидроксиалюмината натрия.* В пробирку внесите 1–2 мл раствора соли алюминия и по каплям приливайте 2 моль/л раствора NaOH до растворения образовавшегося вначале осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. К полученному тетрагидроксоалюминату натрия добавьте ~ 1 мл воды и несколько кристалликов хлорида аммония. Нагрейте раствор до кипения. Опишите наблюдаемое. Объясните, какой ион и почему способствует усилению гидролиза гидроксиалюмината натрия.

10.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Самостоятельно изучите виды минералов, в которых алюминий встречается в природе. Приведите их состав и названия. Объясните, почему именно такие соединения существуют в природе. Компонентом каких драгоценных камней является алюминий?

2. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Aluminum is a very active metal. In a series of potentials it stands after the alkali and alkaline earth metals. However, when exposed to air it is fairly stable, since its surface is covered with a very thick oxide film which protects the metal from contact with air. If we remove the protective oxide film from aluminum wire, the aluminum starts interacting vigorously with oxygen and water vapour from the air, turning into a loose mass – aluminum hydroxide. This reaction is accompanied by the release of heat. Without protective film aluminum oxide reacts with water to release hydrogen. Aluminium is readily soluble in dilute sulfuric and hydrochloric acids. Diluted nitric

acid passivates aluminum when it is cold but when aluminum is heated it dissolves in the nitric acid with the release of nitric oxide, nitrous oxide, ammonia, and free nitrogen. Concentrated nitric acid passivates aluminum. Since aluminum oxide and hydroxide have amphoteric properties, aluminum is easily dissolved in all aqueous solutions of alkalis, except ammonium hydroxide.

3. Имея смесь металлических цинка и алюминия, получите из нее индивидуальные оксиды Al_2O_3 и ZnO . Запишите уравнения соответствующих реакций.

4. Современные производители уже давно перестали выпускать алюминиевую посуду. Чем это обусловлено? Почему ее нельзя мыть щелочными средствами?

5. В чем разница двух солей алюминия – гидрата хлорида алюминия и алюмокалиевых квасцов? Как они отличаются по воздействию на кожу и какая из солей алюминия используется в качестве дезодоранта? Вредны ли химические дезодоранты?

6. Предлагается самостоятельно изучить раздел «Природные соединения галлия, промышленные методы извлечения галлия из алюминиевых руд». Приведите схему получения металлического галлия.

7. Одним из металлургов был получен сплав алюминия с 22 % (мас.) цинка, названный им цинкалем. Для изучения механических свойств цинкаля металлург изготовил из него пластинку и вскоре забыл о ней, занимаясь получением других сплавов. Во время одного из опытов, чтобы защитить лицо от теплового излучения горелки, он отгородил ее оказавшейся под рукой пластинкой цинкаля. По окончании работы металлург с удивлением обнаружил, что пластинка удлинилась более чем в 20 раз без каких-либо признаков разрушения. Так была открыта группа сверхпластичных сплавов. Температура сверхпластичной деформации цинкаля оказалась равной 250°C , много меньше температуры плавления исходных металлов. Объясните причину сверхпластичности сплава.

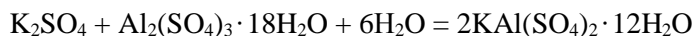
8. Безртутные металлические пломбы уже применяются в стоматологии. Каким металлом и почему ртуть заменена в пломбах?

10.7. Дополнительный опыт

1. *Пассивирование алюминия азотной кислотой.* Алюминиевую пластинку погрузите в разбавленную соляную кислоту (1 : 4). Когда начнет выделяться водород, выньте алюминий из соляной кислоты, промойте водой и погрузите на некоторое время в концентрированную азотную кислоту. Выньте алюминий из азотной кислоты, промойте водой и снова опустите в соляную кислоту. Объясните наблюдаемое.

10.8. Синтезы соединений алюминия

1. *Получение алюмокалиевых квасцов.* Двойную соль, алюмокалиевые квасцы, можно получить, смешивая растворы сернокислого алюминия и сернокислого калия:



Взвесьте 1,84 г сульфата калия и 6,06 г сульфата алюминия. Растворите отдельно в горячей воде (доведенной до кипения) сульфат калия в 7 мл, а сульфат алюминия – в 6 мл. Горячие растворы слейте и перемешайте. При непрерывном перемешивании и быстром охлаждении смеси выпадают мелкие кристаллы квасцов. Для получения крупных кристаллов раствор следует оставить без перемешивания при медленном остывании. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите на воздухе, затем взвесьте и определите выход квасцов. Квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – большие бесцветные прозрачные октаэдрические кристаллы сладкого вяжущего вкуса, с плотностью 1,75 г/см³, плохо растворимы в холодной воде, хорошо – в горячей. Квасцы легко теряют воду при нагревании до 120 °С.

2. *Получение алюмокобальтовой шпинели.* Небольшое количество свежесозданного гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, тщательно промытого водой, поместите в углубление пластинки из оксида магния (или в тонкостенную фарфоровую лодочку) и осторожно обезводьте в сушильном шкафу (температура высушивания должна быть ниже температуры разложения гидроксида; см. справочник). К высушенному $\text{Al}(\text{OH})_3$ прибавьте несколько капель очень разбавленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, смесь прокалите в окислительном пламени горелки. Каков состав образующейся кобальтовой шпинели, окрашенной в голубой цвет? Напишите уравнение реакции.

3. *Получение алюмината натрия.* Возьмите по 0,5 г оксида алюминия и безводного карбоната натрия, мелко изотрите в ступке, тщательно перемешайте и поместите в железный тигель, который сильно нагрейте на фарфоровом треугольнике пламенем горелки до прекращения выделения углекислого газа. Тигель охладите, извлеките плав и разотрите его в ступке. Небольшую часть полученного алюмината натрия поместите в стакан и залейте водой. Испытайте индикатором среду в растворе. Напишите уравнения реакций получения метаалюмината натрия и его гидролиза.

10.9. Задания для самостоятельной работы

1. Сравните гидролизуемость AlCl_3 и BCl_3 , кислотно-основные свойства H_3BO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Почему $\text{Tl}(\text{OH})_3$ осаждается при значительно более низких значениях pH, чем $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$?

3. Объясните резкое отличие в температурах плавления и растворимости AlF_3 (1290 °С; 0,559 г в 100 г воды) и AlCl_3 (193 °С; 44,38 г в 100 г воды).

4. Какова роль AlF_3 в кислотно-основных реакциях с KF , MgF_2 , BF_3 , SiF_4 ? Напишите уравнения реакций.

5. Как действует на раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ избыток водных растворов NH_4OH и NaOH ? Напишите уравнения реакций.

6. В водном растворе ионы Al^{3+} , Zn^{2+} и Co^{2+} находятся в октаэдрическом окружении молекул воды. Какой из этих ионов и почему окрашен? Дайте объяснения.

7. Примесные ионы хрома(III) в октаэдрических дырках плотно упакованной оксидной решетки Al_2O_3 обуславливают красную окраску рубина. Изобразите диаграмму расщепления энергетического d -подуровня иона Cr^{3+} в кристаллическом поле указанного окружения.

8. Приведите уравнение реакции и условия получения LiAlH_4 . Почему он взрывается при соприкосновении с водой, а LiBH_4 растворяется в ней?

9. Чем можно объяснить способность галогенидов алюминия и трехвалентных элементов подгруппы галлия к димеризации?

Тема 11. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ

11.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Главная подгруппа четвертой группы является примером подгруппы, в которой сильно отличаются свойства элементов: углерод – типичный неметалл, а олово и свинец – металлы. Химия германия похожа на химию кремния. Электронные конфигурации атомов в основном состоянии, характеристики атомов и некоторые свойства металлов элементов подгруппы германия представлены в табл. 8. У валентных электронов ns^2np^2 атомов элементов подгруппы германия значение главного квантового числа n изменяется от 4 до 6.

Таблица 8

Характеристики атомов и свойства металлов элементов подгруппы германия

Атом, металл	Валентные электроны	$r_a, \text{\AA}$	$E_{и1}, \text{кДж/моль}$	Степени окисления	$E^\circ (\text{Э}^{+2}/\text{Э}^0), \text{В}$	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Ge	$4s^24p^2$	1,39	762	-4, (+2), +4	0,00	937,4
Sn	$5s^25p^2$	1,58	709	(-4), +2, +4	-0,14	232,0
Pb	$6s^26p^2$	1,75	716	+2, (+4)	-0,13	327,6

Можно указать на некоторые закономерности в главной подгруппе четвертой группы:

– способность атомов элементов проявлять степень окисления, равную номеру группы, падает с ростом порядкового номера элемента: если у германия наиболее устойчивая степень окисления +4, то у свинца – степень окисления +2 из-за инертности конфигурации $6s^2$;

– склонность к образованию цепей из атомов уменьшается в ряду $\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn} \gg \text{Pb}$, что можно лишь частично объяснить уменьшением энергии связей Э–Э:

Связь	C–C	Si–Si	Ge–Ge	Sn–Sn
$E_{\text{Э–Э}}, \text{кДж/моль}$	347,2	175,7	167,4	154,8

– изменение электроотрицательности атомов элементов в последовательности $\text{C} > \text{Ge} > \text{Si} \approx \text{Sn} \gg \text{Pb}$ обусловлено экранированием d - и f -электронами валентных электронов атомов непереходных элементов, следующих за переходными элементами и лантаноидами;

– образование π -связей для германия, олова и свинца нехарактерно, как и для кремния;

– для атомов Ge–Pb в отличие от углерода характерно КЧ, равное 6 ($[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$).

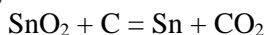
Нахождение элементов в природе, получение и применение металлов подгруппы германия. Германий принадлежит к рассеянным элементам. Общее содержание германия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-4} \%$ (мас.); это больше, чем сурьмы, серебра, висмута. При незначительном содержании в земной коре германий

внедряется в кристаллические решетки других минералов, поэтому собственные минералы германия встречаются редко. Почти все минералы представляют собой сульфидные соединения (Ge^{4+} – 18-электронный катион, имеющий сродство к донорному атому серы): германит $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$, аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, конфильдит $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$ и др. Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов: в сульфидных рудах цветных металлов, железных рудах, некоторых оксидных минералах (хромите, магнетите, рутиле и др.), гранитах, базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, содержится иногда в золе каменных и бурых углей, в некоторых месторождениях нефти.

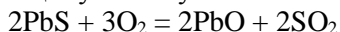
Содержание олова и свинца в земной коре составляет $3,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{-3}$ % (мас.). Основной формой природного олова является минерал касситерит SnO_2 (оловянный камень). Важнейшей рудой свинца является галенит PbS (свинцовый блеск), а также минерал церуссит PbCO_3 . Германий был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г., а открыт в 1886 г. Олово и свинец давно известны человечеству.

Германий получают главным образом как побочный продукт при переработке некоторых цинковых руд. Из содержащих германий природных материалов выделяют в конечном счете GeO_2 , который затем при температуре около 1000°C восстанавливают водородом до металла. Для применения германия в качестве полупроводника он должен быть очень чистым. Например, содержание As не может превышать 10^{-7} % (мол.), т.е. одного атома As на миллиард атомов германия. При очистке германия методом зонной плавки последовательно нагревают до плавления отдельные участки помещенного в тиглоплавкую лодочку металла, и перемещающаяся зона расплава несет с собой примеси в один конец слитка (при частичной кристаллизации расплавленного вещества примеси неодинаково распределяются между твердой и жидкой фазами). Во избежание окисления очищаемого вещества кристаллизацию проводят в вакууме или инертной атмосфере.

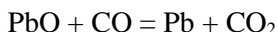
Выплавка олова ведется путем восстановления касситерита углем:



Свинец в настоящее время получают в основном пирометаллургическими способами. Сульфидный свинцовый концентрат совместно с флюсами подвергается окислительно-сжигающему обжигу:



Полученный агломерат плавится в шахтной печи при восстановительной атмосфере (около 60 % CO):

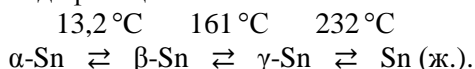


Углерод кокса также частично восстанавливает PbO .

Германий является типичным полупроводником *n*- и *p*-типа с шириной запрещенной зоны 0,75 эВ и находит разнообразное использование в электронике. Важной областью использования германия является инфракрасная оптика. Олово применяют главным образом для лужения железа с целью предохранения его от ржавления. Свинец необходим для изготовления аккумуляторных пластин, обкладок электрических кабелей, пуль и дроби, для защиты от рентгеновского

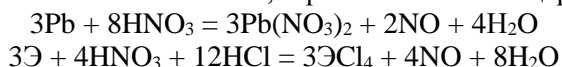
излучения, а также в химической промышленности (трубопроводы и т.д.). Очень большие количества олова и свинца расходуются на изготовление ряда технически важных сплавов. Важнейшими из них являются различные бронзы (сплавы Cu и Sn), сплавы для подшипников (баббиты, изготавливаемые обычно на основе Pb или Sn и содержащие также Sb и Cu), типографские сплавы (5–30 % Sn, 10–20 % Sb, остальное – Pb).

Свойства металлов и соединений элементов подгруппы германия. Германий обычно существует в структурной форме, подобной алмазу; олово имеет три кристаллические модификации:

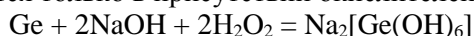


Серое олово ($\alpha\text{-Sn}$) имеет структуру алмаза с плотностью $5,75 \text{ г/см}^3$, обладает полупроводниковыми свойствами, устойчиво при температурах ниже $13,2^{\circ}\text{C}$; белое олово ($\beta\text{-Sn}$) (как и $\gamma\text{-Sn}$) обладает металлическими свойствами, имеет плотность $7,31 \text{ г/см}^3$, устойчиво при температурах выше $13,2^{\circ}\text{C}$. Металлический свинец образует структуру с плотной кубической упаковкой.

При прокаливании на воздухе германий и олово образуют высшие оксиды MO_2 , а свинец – низший оксид PbO . Под действием кислорода воздуха германий и олово не изменяются, а свинец окисляется. Поэтому свинцовые предметы всегда покрыты синевато-серым слоем оксида. При нагревании на воздухе начинает окисляться и олово. Германий взаимодействует с кислородом лишь выше 700°C . Все три элемента способны соединяться с галогенами и серой. Вода не действует на германий и олово. Она постепенно растворяет оксидную пленку свинца и тем самым способствует его дальнейшему окислению. Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, германия и олова – царская водка:



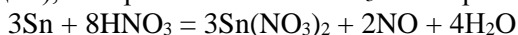
В ряду напряжений (см. табл. 8) олово и свинец стоят перед водородом, а германий располагается после водорода между медью и серебром, поэтому в щелочах растворяется только в присутствии окислителей:



При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой германий и олово образуют малорастворимые гидратированные диоксиды $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которым приписывают формулы H_2GeO_3 (германиевая кислота) и $\beta\text{-H}_2\text{SnO}_3$ (β -оловянная кислота):

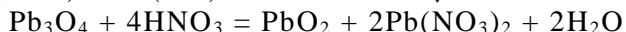
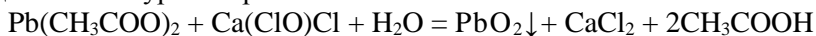


В этих реакциях проявляются неметаллические свойства германия и олова (сходство с углеродом), но с разбавленной HNO_3 олово реагирует как металл:

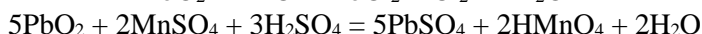


Для элементов подгруппы германия известны оксиды типов ЭO и ЭO_2 . Все рассматриваемые оксиды представляют собой твердые вещества. Монооксиды германия и олова имеют черную окраску, PbO – желтовато-красную, GeO_2 и SnO_2 – белую, PbO_2 – темно-коричневую. Для всех трех диоксидов известна

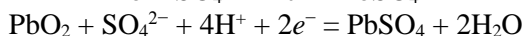
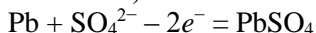
структура рутила (GeO_2 имеет две модификации, SnO_2 – три). В воде они почти нерастворимы. Диоксидам ЭО₂ присуща амфотерность. Основные свойства GeO_2 выражены слабо, хотя в концентрированной HCl диоксид растворяется с образованием GeCl_4 ; SnO_2 проявляет амфотерные свойства, PbO_2 является довольно инертным, но амфотерные свойства проявляются. Диоксид свинца получают окислением солей свинца(II) бромом, гипохлоритом или электролитическим способом. В технике его получают окислением ацетата свинца хлорной известью или взаимодействием сурика с разбавленной азотной кислотой:



Диоксид свинца обладает сильными окислительными свойствами, окисляет хлорид-ион в растворе концентрированной соляной кислоты при нагревании, окисляет соли марганца(II) в кислой среде до перманганата:



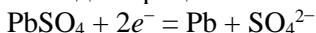
Диоксид свинца находит применение в качестве катализатора в некоторых химических процессах, широко применяется в свинцово-сернокислотных аккумуляторах. Аккумулятором называется химический источник тока, который способен накапливать в себе электрическую энергию и по мере необходимости отдавать ее во внешнюю цепь. При заряде аккумулятора (пропускании по нему постоянного тока от зарядного устройства) происходит превращение электрической энергии в химическую, в результате чего аккумулятор сам становится источником тока. Аккумулятор после разряда может быть вновь заряжен и служить источником электрической энергии. В свинцово-кислотном аккумуляторе имеется электрод из диоксида свинца PbO_2 и электрод из свинца Pb , электролитом служит раствор серной кислоты (28–39 % (мас.)). При работе (разряде) аккумулятора в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой металлический свинец (анод, заряжен отрицательно) окисляется, а диоксид свинца (катод, заряжен положительно) восстанавливается:



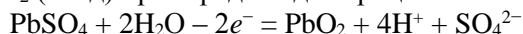
Электроны при этом передаются от одного электрода к другому по внешней цепи. Во внутренней цепи (в растворе) при работе аккумулятора происходит перенос ионов: у анода расходятся анионы, а у катода – катионы. В итоге раствор остается электронейтральным. Суммарное уравнение реакции, протекающей в аккумуляторе при его работе (разряде), имеет вид:



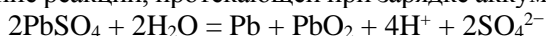
Для зарядки аккумулятор подключают к внешнему источнику тока. В результате этого электрохимические процессы на электродах «обращаются». На свинцовом электроде (катод) теперь происходит процесс восстановления:



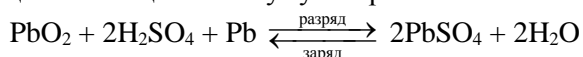
На электроде из PbO_2 (анод) при зарядке идет процесс окисления:



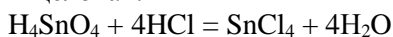
Суммарное уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора, имеет вид:



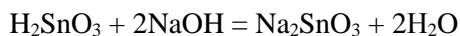
Химические реакции в свинцовом аккумуляторе можно описать уравнением:



Германиевые, оловянные и свинцовые кислоты, как и кремневые, в индивидуальном виде выделить трудно. При их получении обычно образуются коллоидные растворы различного состава, которые превращаются в студенистые осадки состава $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Продукту взаимодействия соединения олова(IV) со щелочью приписывают формулы $\text{Sn}(\text{OH})_4$ или H_4SnO_4 (α -оловянная кислота). Свежеосажденная α -оловянная кислота, проявляя амфотерные свойства, легко растворяется в кислотах и щелочах:



Со временем α -оловянная кислота переходит в β -форму (β - H_2SnO_3), взаимодействующую со щелочами только при сплавлении, при этом образуются оксостаннаты:

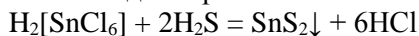


Разница в реакционной способности α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и β - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вероятно, обусловлена различием в размерах частиц, природой их поверхности и др.

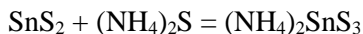
Известны германаты, станнаты и плюмбаты. Метагерманаты $\text{M}_2^{\text{I}}\text{GeO}_3$ и ортогерманаты $\text{M}_2^{\text{II}}\text{GeO}_4$ можно получить в кристаллическом состоянии, спекая $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со щелочными компонентами (Na_2O , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$). В водных растворах германат-ион существует в основном в виде анионов $[\text{GeO}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Кристаллические станнаты(IV) и плюмбаты(IV) получают гидратированными, например $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они рассматриваются как соли, содержащие анионы $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Из соединений четырехвалентных элементов подгруппы германия важны также тетрагалогениды, оксосоединения и сульфиды. Для подгруппы германия известны все галогениды, за исключением PbBr_4 и PbI_4 (бромид- и иодид-ионы восстанавливают четырехвалентный свинец). Тетрахлориды – ковалентные, дымящие жидкости – в разбавленных водных растворах полностью гидролизуются с образованием $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; в солянокислых растворах образуют комплексные анионы $[\text{SnCl}_5]^-$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$. Хлоро- и фторокомплексы германия(IV) и олова(IV) устойчивы как в растворах, так и в кристаллических солях, аналогичные соединения свинца(IV) гидролизуются.

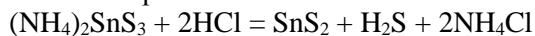
Дисульфиды известны только для германия и олова:



Проявляя кислотный характер, MS_2 растворяются в сульфиде щелочных металлов и аммония:



Тиогерманаты и тиостаннаты разлагаются кислотами:



Из соединений четырехвалентных элементов подгруппы германия можно привести еще комплексные оксалаты состава $M_2^I[\text{Э}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, получаемый при взаимодействии смешанного оксида свинца Pb_3O_4 с горячей ледяной уксусной кислотой; сульфат $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают окислением SnSO_4 ; нитрат олова(IV) – белое летучее вещество – получают при взаимодействии N_2O_5 со SnCl_4 .

Важны и металлоорганические соединения кремния и элементов подгруппы германия, имеющие общую формулу $\text{R}_{4-n}\text{MX}_n$, где R – алкил или арил, X – чаще всего H, Cl. Связи C–Si и C–Ge более термически устойчивы и менее реакционно-способны, чем связи C–Sn и C–Pb. Связи Э–C обычно образуются при взаимодействии алкильных соединений лития, ртути или алюминия, реагента Гриньяра с галогенидами элементов четвертой группы. Органические соединения олова (R_2SnX_2 , R_3SnX) находят применение в составе красок, как фунгициды и др. Органические соединения свинца, такие как $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, используются как антидетонаторы моторных топлив. Неполлярную токсичную жидкость $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ в промышленности получают нагреванием в автоклаве натриево-свинцового сплава с CH_3Cl в толуоле:



Для двухвалентных элементов подгруппы германия водородные соединения нехарактерны, а для четырехвалентных устойчивость их по ряду Ge–Sn–Pb уменьшается (увеличивается длина связи l , уменьшается ее энергия, увеличивается энтальпия образования) настолько, что свойства PbH_4 плохо изучены. В табл. 9 приведены некоторые характеристики гидридов.

Таблица 9

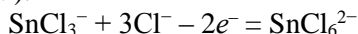
Характеристики гидридов элементов подгруппы германия

Характеристики	GeH_4	SnH_4	PbH_4
ΔH_f° , кДж/моль	90,2	163	250
$l_{\text{Э-Н}}$, Å	1,53	1,70	–
$E_{\text{Э-Н}}$, кДж/моль	309	297	205

Все три гидроида образуются как примеси к водороду при разложении кислотами сплавов этих металлов с магнием. От водорода они могут быть отделены охлаждением смеси газов жидким воздухом. Гидриды элементов подгруппы германия ЭH_4 являются ковалентными, так как различие в электроотрицательности между водородом и элементом не столь велико, как у ионных гидридов, поэтому они представляют собой бесцветные газы с низкими температурами плавления и кипения соответственно (–185, –166, –146; –112, –88, –52 °C). Пространственная структура гидридов ЭH_4 отвечает тетраэдру с атомом Э в центре. По физическим свойствам GeH_4 и SnH_4 похожи на аналогичные соединения Si и C. При хранении гидриды германия и олова постепенно разлагаются на элементы, гидриды по ядовитости близки к мышьяковистому водороду. Моногерман GeH_4 может быть получен обработкой Mg_2Ge раствором бромистого аммония в жидком аммиаке.

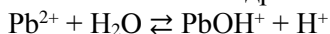
Для соединений двухвалентных элементов подгруппы германия характерна амфотерность. Гидроксид двухвалентного германия может быть получен восстановлением фосфористой кислотой раствора GeO_2 в крепкой HCl с последующим осаждением избытком аммиака. Все операции проводятся в атмосфере азота. Цвет выделившегося $\text{Ge}(\text{OH})_2$ (белый, желтый или красный) зависит от условий получения. Растворимость этого гидроксида в HCl выше, чем в NaOH , т.е. основные ее свойства преобладают над кислотными.

При добавлении щелочи к раствору соли олова(II) или при гидролизе формиата олова образуется осадок гидратированного оксида олова ($5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которому приписывают формулу $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Гидроксид олова(II) обладает амфотерными свойствами, в избытке щелочи растворяется с образованием гидроксоанионов состава $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и, вероятно, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$. При стоянии из щелочных растворов выделяется оксид SnO , который при температуре 70°C диспропорционирует с образованием $\beta\text{-Sn}$ и SnO_2 . При нагревании гидратированного оксида олова(II) в атмосфере азота при 120°C получается темно-синий SnO . Галогениды олова(II) можно получить взаимодействием олова с газообразными HF , HCl . Из солянокислого раствора олова выделяется $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе хлорид олова(II) гидролизуетсся с образованием SnOHCl ; в растворах, содержащих галогенид-ионы, олово(II) существует в основном в виде анионного комплекса SnCl_3^- . Все растворы солей двухвалентного олова, особенно на свету, легко окисляются кислородом воздуха, и в растворе содержится некоторое количество олова(IV):



Для предохранения олова(II) от окисления в раствор его соли помещают металлическое олово.

Гидроксид свинца(II) – нестехиометрический гидратированный оксид $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – обладает амфотерными свойствами, образуя в щелочных растворах гидроксоплюмбаты(II) ($\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$), при сплавлении со щелочами – оксоплюмбаты(II) (Na_2PbO_2). Ион Pb^{2+} частично гидролизуетсся водой:



Галогениды свинца(II) безводны и в растворах образуют комплексные ионы $\text{Pb}\Gamma^+$, $\text{Pb}\Gamma_2$, $\text{Pb}\Gamma_3^-$. Мало растворимы в воде PbSO_4 , PbCrO_4 , ограниченно растворимы PbCl_2 , PbI_2 , хорошо растворимы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При действии на раствор соли свинца(II) кислого карбоната выпадает осадок среднего карбоната PbCO_3 , из более основного карбонатного раствора – $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ («свинцовые белила»).

Сравнение кислотно-основных свойств гидроксидов двух- и четырехвалентных элементов подгруппы германия приводит к выводу, что им присуща амфотерность, но у гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_2$ основные свойства преобладают над кислотными, и в ряду $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ основные свойства усиливаются. У гидроксидов $\text{Ge}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Pb}(\text{OH})_4$ преобладают кислотные свойства, поэтому их и называют германиевой, оловянной и свинцовой кислотами соответственно. Кислотные свойства усиливаются в ряду $\text{Pb}(\text{OH})_4\text{--Sn}(\text{OH})_4\text{--Ge}(\text{OH})_4$.

11.2. Семинар 12. Металлы и соединения элементов подгруппы германия

1. Природные соединения элементов подгруппы германия, получение из них германия, олова и свинца. Физические и химические свойства металлов, их применение.

2. Закономерности в изменении свойств соединений элементов подгруппы германия в четырехвалентном состоянии (гидридов, галогенидов, оксидов, гидроксидов, сульфидов).

3. Соединения олова и свинца в двухвалентном состоянии (оксиды, гидроксиды, соли). Получение, свойства.

Упражнения

1. На примере реакций взаимодействия простых веществ с концентрированной и разбавленной азотной кислотой продемонстрируйте увеличение металлических свойств в ряду углерод–свинец.

2. Могут ли образовывать твердые растворы кремний и германий, кремний и свинец? Приведите доказательства.

3. Используя диаграмму $\Delta G_f^\circ - T$ (приложение 13), укажите, какие простые вещества можно использовать для восстановления олова и свинца из их оксидов.

4. Прокомментируйте характер изменения физических констант простых веществ и некоторых соединений элементов главной подгруппы четвертой группы:

Простое вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	
		ЭO_2	ЭF_4	ЭCl_4
C	> 4 000	–57 (под P)	–182	77
Si	1 400	1 730	–95 (возг.)	57
Ge	938	1 120	–37 (возг.)	83
Sn	232	1 130	705 (возг.)	113
Pb	327	290 (разлаг.)	$t_{\text{пл}} = 600$ (разлаг.)	разлаг.

Объясните:

- почему так значительно уменьшается температура плавления при переходе от углерода к кремнию;
 - какие изменения в структуре приводят к закономерному понижению температуры плавления простых веществ в ряду C–Pb;
 - аномально низкое значение температуры плавления CO_2 и термическую нестабильность PbO_2 ;
 - низкую температуру кипения CF_4 и уменьшение летучести в ряду SiCl_4 – PbCl_4 .
- При объяснении указанных фактов используйте отличия в электроотрицательности элементов, способности к образованию π -связей и др.

5. Напишите уравнения реакций, протекающих при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора.

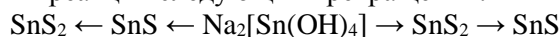
6. Расчетами оцените термодинамическую возможность использования магния, алюминия и водорода в качестве восстановителей при получении германия из его диоксида.

7. Объясните характер изменения устойчивости высшей степени окисления в ряду C–Si–Ge–Sn–Pb.

11.3. Подготовка к лабораторной работе

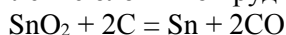
1. Учитывая, что растворы SnCl_2 легко гидролизуются и окисляются кислородом воздуха, предложите условия сохранения солей олова(II) в растворе. Какие соединения олова и свинца используются в лаборатории в качестве восстановителей, окислителей?

2. Как из металлического олова получить: α -, β -оловянную кислоты, станнат натрия, гидрокостаннит натрия, оксид олова(II)? Напишите уравнения реакций. Составьте уравнения реакций следующих превращений:



3. Сравните гидролизуемость соединений олова: SnCl_2 и SnCl_4 ; Na_2SnO_2 и Na_2SnO_3 .

4. Сколько тонн металлического олова можно получить из 10 т руды, содержащей 92 % SnO_2 ? Восстановление оловянной руды идет по реакции:



5. Объясните, почему не существует соединений PbBr_4 и PbI_4 . Почему водный раствор желтого иодида свинца(II) бесцветен?

6. Что такое «кассиев золотой пурпур»?

7. Используя диаграмму состояния системы Mg–Ge (рис. 17), укажите состав (в массовых процентах) эвтектических сплавов и определите формулу интерметаллического соединения.

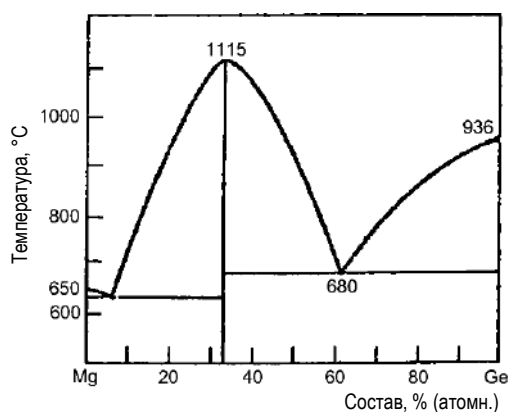
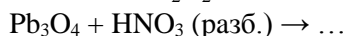
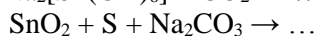
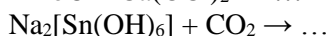
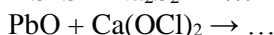
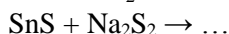
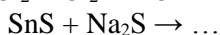
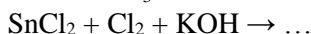
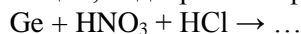


Рис. 17. Диаграмма состояния системы Mg–Ge

8. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



9. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

11.4. Образец теста

1. Для получения гидроксида свинца(II) используется избыток водного раствора аммиака, но не избыток щелочи, потому что соединения свинца(II):

- а) не образуют аммиакаты;
- б) образуют аммиакаты;
- в) образуют гидроксокомплексы.

2. В ряду $\text{Ge}(\text{OH})_4$ – $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – $\text{Pb}(\text{OH})_4$ кислотные свойства:

- а) усиливаются;
- б) ослабевают;
- в) не изменяются.

3. При действии на олово концентрированной азотной кислоты образуется:

- а) нитрат олова(II);
- б) нитрат олова(IV);
- в) α -оловянная кислота;
- г) β -оловянная кислота.

4. ЭДС гальванического элемента (В), составленного из медного ($E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$) и оловянного ($E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$) электродов, равен величине:

- а) 0,246; б) 0,104; в) 2,50; г) 0,48.

5. Составьте схему электролиза и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора нитрата свинца(II) с инертными электродами.

11.5. Лабораторная работа 14. Получение, свойства металлических олова и свинца, соединений элементов

Олово

1. *Получение олова восстановлением его солей цинком.* В подкисленный соляной кислотой раствор хлорида олова(II) опустите металлическую цинковую пластинку или кусочек цинка. Объясните наблюдаемое, привлекая значения стандартных электродных потенциалов соответствующих пар.

2. *Взаимодействие олова с кислотами и щелочью.* Испытайте действие на металлическое олово разбавленных и концентрированных кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , а также 20 %-ного раствора NaOH . Для этого поместите в шесть пробирок по небольшому кусочку олова. В первую пробирку прибавьте 1 мл 2 моль/л раствора HCl . Поскольку реакция протекает медленно, пробирку нагрейте на водяной бане, отметьте выделение газа. Раствор разбавленной HCl слейте, и к олову прибавьте 1 мл конц. HCl . Что наблюдается? Во вторую и третью пробирки добавьте 1 моль/л раствор H_2SO_4 и конц. H_2SO_4 соответственно. Наблюдайте растворение олова с образованием SnSO_4 и водорода во второй пробирке, сульфата олова(IV) и сернистого газа – в третьей. В четвертую и пятую пробирки прилейте 1 мл разбавленной и конц. HNO_3 соответственно. Наблюдайте растворение олова с образованием $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ и NO в четвертой пробирке и осадка β -оловянной кислоты H_2SnO_3 (этот осадок сохраните для опыта 3) и NO_2 – в пятой. В шестой пробирке наблюдайте взаимодействие олова с 20 %-ным раствором NaOH с образованием тетрагидроксостаннита натрия. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы, напишите уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах олова.

3. *Получение и свойства гидроксида олова(IV).* К солянокислому раствору SnCl_4 (~ 5 мл), содержащему $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, по каплям прилейте раствор конц. NH_4OH до полного осаждения α -оловянной кислоты. Осадок разделите на три части, испытайте отношение α -оловянной кислоты к концентрированным растворам HCl и NaOH . Составьте уравнения реакций, учитывая образование гексахлоростаннат- и гексагидроксостаннат-анионов. Третью часть осадка прокипятите длительное время, охладите и испытайте действие избытка кислоты и щелочи на осадок образовавшейся β -оловянной кислоты. Дайте объяснения. Полученную в опыте 2 β -оловянную кислоту промойте водой, испытайте ее отношение к кислоте и щелочи.

4. *Получение и свойства сульфида олова(IV).* К солянокислому раствору SnCl_4 ($\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$) (~ 2 мл) прилейте сероводородную воду. Отметьте цвет осадка, изучите отношение SnS_2 к растворам Na_2S , Na_2S_2 , конц. HCl , конц. NaOH , запишите уравнения реакций. Проведите сравнение свойств SnS_2 и SnO_2 .

5. *Получение и свойства гидроксида олова(II).* К раствору соли олова(II) (~ 1 мл) по каплям прибавляйте раствор конц. NH_4OH до выпадения осадка гидроксида. Испытайте отношение гидроксида олова(II) к избытку растворов HCl и NaOH , учитывая, что в последнем случае в растворе образуется гидроксостаннит натрия. Напишите уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах гидроксида олова(II).

6. *Восстановительные свойства соединений олова(II).*

а) К 1 мл раствора хлорида олова(II) по каплям при перемешивании прибавляйте раствор NaOH до растворения образовавшегося гидроксида. В полученный раствор гидроксостаннита натрия внесите небольшое количество $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (получите его действием раствора NaOH на раствор соли висмута(III)). Что наблюдается?

б) К ~ 0,5 мл раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавьте несколько капель раствора SnCl_2 до образования осадка, а затем – избыток раствора хлорида олова. Образующийся вначале осадок каломели Hg_2Cl_2 восстанавливается до металлической ртути. Раствор со ртутью слейте в склянку с отходами соединений ртути. Напишите уравнения проделанных реакций, сделайте вывод о восстановительных свойствах

двухвалентного олова в кислой и щелочной средах, сравнив стандартные восстановительные потенциалы.

7. *Получение и свойства сульфида олова(II)*. К нескольким каплям слабосолянокислого раствора SnCl_2 прибавьте по каплям сероводородную воду. Наблюдайте выделение осадка сульфида олова(II). Испытайте действие на осадок растворов Na_2S и Na_2S_2 . Что наблюдается? Укажите цвет и величину произведения растворимости SnS .

8. *Гидролиз хлорида олова(II)*. В пробирку поместите несколько кристалликов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по каплям внесите небольшое количество воды. Объясните образование осадка при растворении соли, с помощью индикаторов установите среду в растворе SnCl_2 . К полученному раствору прилейте несколько капель конц. HCl до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций, объясните, как можно подавить гидролиз хлорида олова(II).

Свинец

При работе необходимо помнить, что соединения свинца ядовиты!

9. *Получение свинца восстановлением его соединений*. Смешайте 1,3 г оксида свинца, предварительно высушенного при 100°C , с 0,13 г мелко измельченного древесного угля, смесь перенесите в фарфоровый тигель, засыпьте древесным углем и прокалите в муфельной печи при 800°C в течение 45 мин. Во время прокаливания содержимое тигля перемешайте угольным стержнем. Расплавленный свинец вылейте в шамотовый тигель, охладите и используйте в дальнейших опытах.

Получите также свинец цементацией на грануле цинка при помещении последнего в раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

10. *Взаимодействие свинца с кислотами и щелочью*. Испытайте действие разбавленных и концентрированных кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4), а также 20 %-ного раствора NaOH на свинец при комнатной температуре и нагревании. Опыты проведите так же, как с металлическим оловом. Наблюдается ли растворение свинца в разбавленной соляной и разбавленной серной кислотах? Оформите результаты наблюдений в виде таблицы, напишите уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах свинца.

11. *Кислотно-основные свойства гидроксида свинца(II)*. К 1 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавляйте по каплям раствор NH_4OH до выделения обильного осадка. Осадок разделите на две части, одну часть обработайте избытком разбавленной HNO_3 , вторую – концентрированным раствором NaOH до растворения осадка. Какими свойствами обладает гидроксид свинца(II)?

12. *Получение осадков солей свинца(II)*. К 0,5–1 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по каплям прибавьте по отдельности растворы NaCl , KI , Na_2SO_4 , Na_2CrO_4 . Укажите цвета образующихся осадков, их произведения растворимости. Осадки хлорида и иодида свинца разделите на две части, исследуйте их растворимость при нагревании и при действии на них концентрированных растворов NaCl и KI соответственно с образованием галогенидных комплексов.

13. *Свойства сульфида свинца(II)*. К 1 мл раствора ацетата свинца прилейте сероводородную воду, отцентрифугируйте осадок. Часть осадка обработайте разбавленным раствором азотной кислоты, ко второй части прилейте пероксид водорода и перемешайте раствор. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Объясните, почему при получении сульфида свинца действием H_2S на соль свинца в качестве соли берется ацетат свинца.

14. *Получение и свойства диоксида свинца*. К 3–5 мл раствора ацетата свинца (или нитрата свинца), подкисленного 2 моль/л раствором уксусной кислоты, прибавьте профильтрованный раствор хлорной извести, смесь кипятите 15 мин. После охлаждения раствор отфильтруйте, осадок PbO_2 промойте водой и сразу используйте для проведения трех опытов. К части осадка прибавьте концентрированный раствор KOH и осторожно нагрейте. Что наблюдается? Часть осадка PbO_2 внесите в пробирку, прибавьте 5–8 капель конц. HCl и содержимое пробирки нагрейте на водяной бане. К отверстию пробирки поднесите крахмальную бумажку, смоченную раствором KI , запишите свои наблюдения. Третью часть PbO_2 поместите в пробирку, в нее внесите 1–2 мл конц. HNO_3 , 0,5 мл раствора $MnSO_4$, нагрейте, дайте раствору отстояться и наблюдайте красно-фиолетовую окраску марганцовой кислоты (ион MnO_4^-). Составьте уравнения проведенных реакций, обсудите кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида свинца(IV).

11.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Олово используется для предохранения железа от ржавления. Одним из способов получения олова в промышленности является переработка так называемой «белой жести». Как ее перерабатывают? Приведите уравнения реакций.

2. Какой объем 10 %-ного раствора Na_2SO_4 ($\rho = 1,09$ г/мл) в качестве антидота потребуется при отравлении 2 г «свинцового сахара»?

3. Как доказать присутствие в сурике (Pb_3O_4) атомов свинца в разных степенях окисления? Кратко опишите процесс, приведите уравнения реакций.

4. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Tin halides are known for both oxidation states. For tin(IV), all four halides are well known: SnF_4 , $SnCl_4$, $SnBr_4$, and SnI_4 . The three heavier members are volatile molecular compounds, whereas the tetrafluoride is polymeric. All four halides are known for tin(II) as well: SnF_2 , $SnCl_2$, $SnBr_2$, and SnI_2 . All are polymeric solids. Of these eight compounds, only the iodides are colored. Tin(II) chloride (also known as stannous chloride) is the most important tin halide in a commercial sense. For example, chlorine reacts with tin metal to give $SnCl_4$ whereas the reaction of hydrochloric acid and tin gives $SnCl_2$ and hydrogen gas. Stannous chloride can also be obtained via the process called comproportionation (when both substances in reaction contain the same element, but at different oxidation levels):



Tin can form many oxides, sulfides, and other chalcogenide derivatives. The dioxide SnO_2 (cassiterite) is formed when tin is heated in the presence of air. SnO_2 is amphoteric, which means that it dissolves in both acidic and basic solutions. There are also stannates with the structure $[\text{Sn}(\text{OH})_6]_2^-$, like $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, although the free stannic acid $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ is unknown. The sulfides of tin exist in both +2 and +4 oxidation states: tin(II) sulfide and tin(IV) sulfide (mosaic gold).

5. Что такое «сусальное золото», как его получают и для чего оно используется?

6. В средние века невежественные церковники считали, что «оловянная чума» вызывается наговорами ведьмы, поэтому многие ни в чем не повинные женщины были сожжены на «очистительных» кострах. С развитием науки нелепость таких утверждений становилась очевидной, но найти истинную причину «оловянной чумы» ученые еще долго не могли. Когда это стало возможным? Чем обусловлена «оловянная чума»? Дайте подлинно научное объяснение этому загадочному явлению.

7. С чем связан тот факт, что картины, при изготовлении которых были использованы свинцовые белила, со временем приобретают серый оттенок? Как можно провести обновление картин? Приведите соответствующие уравнения реакций.

8. Обнаруживаемые при раскопках останки древних римлян содержат большие количества свинца. С чем, кроме политических, социальных, экономических причин, связывают некоторые ученые падение Великой Римской империи?

9. Обследовав три тысячи областей страны, американские ученые сделали заключение: уровень преступности в регионах с максимальной по стране концентрацией свинца в 4 раза превосходит показатели в областях, где концентрация свинца минимальна. С каким заболеванием это может быть связано?

11.7. Дополнительные опыты

1. Установление мольного состава иодида свинца(II) методом Тананаева. В пробирку внесите с помощью бюретки 5 мл 1 моль/л раствора иодида калия. Добавьте в нее из другой бюретки 0,5 мл 1 моль/л раствора нитрата свинца и из третьей – 4,5 мл дистиллированной воды. Размешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и отцентрифугируйте в течение 30 с. Измерьте высоту осадка в миллиметрах. Повторите вышеизложенные действия, используя объемы растворов иодида калия, нитрата свинца и воды, указанные в табл. 10.

Таблица 10

Соотношение объемов изомолярных растворов иодида калия и нитрата свинца

№	$V(\text{KI})$, мл	$V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	Высота осадка h , мм
1	5,0	0,5	4,5	
2	5,0	1,0	4,0	
3	5,0	1,5	3,5	
4	5,0	2,0	3,0	

№	$V(\text{KI})$, мл	$V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	Высота осадка h , мм
5	5,0	2,5	2,5	
6	5,0	3,0	2,0	
7	5,0	3,5	1,5	
8	5,0	4,0	1,0	
9	5,0	4,5	0,5	
10	5,0	5,0	0,0	

Постройте зависимость высоты осадка от объема раствора нитрата свинца. Для максимальной высоты осадка (в мм) найдите молярное соотношение нитрата свинца и иодида калия, равное отношению объемов их изомолярных растворов – растворов одинаковой концентрации:

$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) : n(\text{KI}) = V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) : V(\text{KI})$$

В соответствии с составом образовавшегося осадка запишите уравнение реакции получения иодида свинца(II) и приведите величину его произведения растворимости. Объясните, почему из бесцветных ионов иода и свинца образуется окрашенный иодид свинца.

2. *Получение олова электролизом раствора хлорида олова(II).* Для проведения работы соберите простейший электролизер (рис. 18), который состоит из пробирки 1 с пробкой. В пробку вставьте медный катод 3 и графитовый анод 2 (можно взять графитовый стержень из карандаша) в стеклянной трубке 4, в которой графит крепится при помощи кусочка резиновой трубки. Чтобы электроды не соприкасались, конец трубки 4 должен быть ниже графитового электрода. Электролизер до $1/2-3/4$ его объема заполните 0,25 моль/л раствором хлорида олова(II), пробирку 1 укрепите в штативе, закройте пробкой с электродами, которые присоедините к источнику постоянного тока (выпрямитель, батарейка от фонарика или 2–3 последовательно соединенных сухих элемента). Электролиз ведите при силе тока 0,1–0,2 А в течение 2–3 мин. Предварительно взвесьте медный (сухой) катод, проводите электролиз при фиксированных силе тока и времени, осушите катод и снова его взвесьте, вычислите количество полученного олова. Как очистить медный катод от олова?

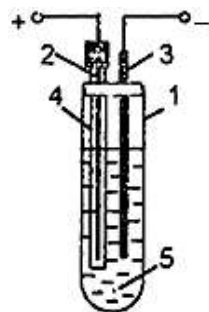
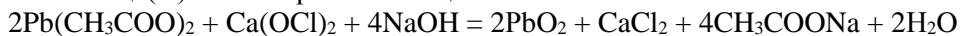


Рис.18. Электролизер для получения олова

11.8. Синтезы соединений олова и свинца

1. *Получение диоксида свинца.* Оксид свинца(IV) получают окислением соединений свинца(II) гипохлоритом кальция:

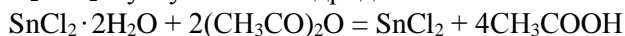


Навеску в 5 г ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворите в 10 мл воды и смешайте с раствором 2,5 г NaOH в 25 мл воды. К смеси добавьте 25 мл профильтрованного раствора, содержащего 6 г хлорной извести в 50 мл воды. Раствор

нагрейте до исчезновения запаха уксусной кислоты. Диоксид свинца выделяется в виде коричневого осадка. Если при добавлении новой порции раствора хлорной извести осадок образуется снова, процесс окисления продолжайте, как описано выше. Полученный препарат промойте несколько раз горячей водой, затем смешайте с 15 мл 3 моль/л раствора HNO_3 для удаления плумбатов и $\text{Pb}(\text{OH})_2$, образующихся в небольших количествах. Осадок многократно промойте горячей водой методом декантации, отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

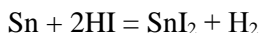
Диоксид свинца – темно-коричневый микрокристаллический осадок, выше 345°C разлагающийся с выделением кислорода и образованием Pb_3O_4 и PbO .

2. *Получение безводного хлорида олова(II)*. Хлорид олова(II) получают обезвоживанием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уксусным ангидридом:



В стакан емкостью 100 мл поместите 10,2 г уксусного ангидрида (99–100 %-ного) и при помешивании прибавьте 11,3 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Работу необходимо проводить под тягой, так как обезвоживание, начинающееся при смешении компонентов, сопровождается выделением тепла и временами ангидрид вскипает. Безводная соль выделяется из раствора в виде белых мелких кристаллов. Через 1,5 ч смесь отфильтруйте, соль промойте два раза абсолютным эфиром и высушите в вакуум-эксикаторе. Безводный SnCl_2 – белое кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 247^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кип}} = 606^\circ\text{C}$.

3. *Получение иодида олова(II)*. Иодид олова(II) получают по уравнению реакции



Чистое олово (~ 3 г) поместите в колбу 1 со шлифом, снабженную обратным холодильником 2, и прилейте конц. HI в избытке (рис. 19). Смесь нагревайте на водяной бане 3 в течение продолжительного времени, пока весь металл не перейдет в раствор и не начнут выделяться красные кристаллы SnI_2 . После охлаждения раствора выпадает основная масса SnI_2 , которую необходимо отфильтровать на стеклянном фильтре, для очистки перекристаллизовать из спирта. Препарат высушите в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Препарат представляет собой красное вещество, в 100 мл воды растворяется 0,96 г его при $19,8^\circ\text{C}$.

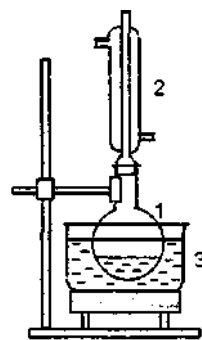


Рис. 19. Прибор для получения иодида олова(II)

11.9. Задания для самостоятельной работы

1. Сульфид олова(IV) растворим в сульфиде аммония, в щелочи и соляной кислоте. Напишите уравнения реакций, объясните, на какие свойства сульфида олова(IV) указывают эти реакции.

2. Объясните, почему растворяется в кислоте и щелочи малорастворимый в воде хромат свинца PbCrO_4 . Напишите уравнения реакций.

3. Чем объяснить, что SnS растворяется в растворе дисернистого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, а PbS – нет?

4. Какое вещество называется суриком? Как получают и где используют сурик?

5. Используя приведенные ниже данные, сравните термодинамическую стабильность ЭH_4 , дайте объяснения:

	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
ΔG_f° , кДж/моль	-51,0	57,3	112,9	187,7
$E_{\text{Э-H}}$, кДж/моль	413,8	317,7	309,3	296,8

Возможен ли синтез гидридов из простых веществ при стандартных условиях?

6. Напишите уравнения реакций и укажите условия, при которых из SnO_2 и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ получаются соответственно оксо- и гидроксоостаннаты(IV) щелочных металлов.

7. Вычислите pH насыщенного раствора гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-15}$).

8. Укажите объем воды, в котором можно растворить 0,001 г PbCO_3 ($\text{ПР} = 3,3 \cdot 10^{-14}$) при 25 °С.

9. Используя значения электродных потенциалов, покажите, будет ли вытеснять металлический цинк олово из раствора его дихлорида.

10. Как можно объяснить факт «старения» гидроксида олова(IV), имеющего переменный состав $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, при стоянии, нагревании, повышении pH?

11. Какой вывод можно сделать, исходя из характера изменения величины запрещенной зоны в ряду элементов главной подгруппы четвертой группы:

	C (алмаз)	Si	Ge	$\alpha\text{-Sn}$	$\beta\text{-Sn}$	Pb
ΔE , эВ	5,6	1,12	0,78	0,08	0	0

12. Какими методами получают германий для полупроводниковой промышленности?

Тема 12. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ

12.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Валентные электроны $(n-1)d^{10}ns^1$ атомов элементов подгруппы меди находятся в d - и s -состояниях, отличающихся значением главного квантового числа на единицу. Электронные конфигурации атомов элементов этой подгруппы в основном состоянии даны в табл. 11. Поскольку энергия d -подуровня предпоследнего квантового слоя и s -подуровня внешнего слоя близки, то легко идет возбуждение электронов из $(n-1)d$ -состояния в ns -состояние. Поэтому элементы подгруппы меди проявляют переменные степени окисления: медь +2 (+1, +3); серебро +1 (+2, +3); золото +3 (+1). Элементы подгруппы меди являются единственными в периодической системе, образующими соединения, в которых их валентность выше номера группы. У атомов Cu и Au d -электроны более подвижны, чем d -электроны атома Ag.

Таблица 11

**Характеристики атомов элементов и простых веществ
главной и побочной подгрупп первой группы**

Характеристика атома, металла	Cu	Ag	Au	K	Rb	Cs
Электронная конфигурация	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
r_a , Å	1,28	1,44	1,44	2,36	2,48	2,65
$E_{и1}$, кДж/моль	745	731	890	419	403	376
ρ , г/см ³	8,92	10,50	19,30	0,85	1,50	1,90
Твердость	3,0	3,7	2,5	0,5	0,3	0,2
$t_{пл}$, °C	1083	961	1063	63	39	29

В отличие от элементов главной подгруппы атомы элементов побочной подгруппы первой группы на предпоследнем слое имеют не 8, а 18 электронов, что видно на примере атомов элементов одного и того же периода, но разных подгрупп:

K 2, 8, 8, 14;

Cu 2, 8, 18, 1.

Вследствие меньшего экранирования заряда ядра 18-электронным уровнем по сравнению с 8-электронным, в силу большего заряда ядра атомов побочной подгруппы у атомов элементов подгруппы меди меньше атомные и ионные радиусы, больше потенциалы ионизации, чем у щелочных металлов. Участие в образовании металлической связи не только s -, но и d -электронов, обуславливает более высокие температуры плавления и кипения, твердость, плотность металлов подгруппы меди по сравнению со щелочными металлами. В табл. 11 приводятся некоторые характеристики атомов и свойства металлов элементов главной и побочной подгрупп больших периодов. Как видно из приведенных данных, эффект лантаноидного сжатия приводит к одинаковым значениям атомных радиусов серебра и золота.

Наличие одного *ns*-валентного электрона у элементов подгруппы меди ведет к некоторому сходству их со щелочными металлами. Металлы побочной подгруппы являются восстановителями, хотя менее активными, чем щелочные металлы, поскольку валентный *s*-электрон находится ближе к ядру и сильнее им удерживается, чем у щелочных металлов. Поэтому Cu, Ag, Au стоят в ряду напряжений после водорода, не разлагают воду и не взаимодействуют с кислотами-неокислителями; встречаются в природе в свободном виде, очищаются электролизом водных растворов солей. Если атомы элементов подгруппы меди окисляются труднее, чем атомы щелочных металлов, то ионы элементов подгруппы меди восстанавливаются легче, проявляя окислительные свойства (реакция «серебряного зеркала»):

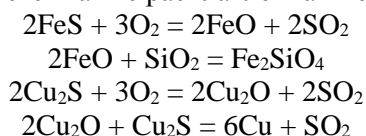


Ионы щелочных металлов имеют наименьшую склонность к комплексообразованию, а ионы элементов подгруппы меди – ярко выраженные комплексообразователи, так как имеют акцепторные *s*-, *p*-, *d*-орбитали внешнего уровня, необходимые для образования донорно-акцепторной σ -связи с донорными электронами лиганда. Эти ионы имеют также донорные *d*-электроны, которые могут участвовать в дативном π -взаимодействии при наличии у лиганда вакантных орбиталей (например, в случае фосфорсодержащих лигандов). Оновалентные медь, серебро и золото проявляют КЧ 2, а двух- и трехвалентные элементы – 4, 5, 6. Если у щелочных металлов имеется сродство к кислородсодержащим лигандам, то у элементов подгруппы меди – к кислород-, азот-, серу-, хлор-, бром-, углеродсодержащим лигандам. Ионы Cu^+ , Ag^+ , Au^+ являются мягкими кислотами и поэтому имеют сродство к мягким основаниям, таким как хлорид-, сульфид-, тиосульфат-анионы, олефины ($[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$).

Стереохимия комплексных соединений элементов подгруппы меди очень разнообразна: линейные комплексные ионы ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$), тетраэдрические комплексные ионы ($[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$), октаэдрические комплексные ионы ($[\text{AuBr}_6]^{3-}$) и др. Большинство комплексов двухвалентной меди имеют искаженную тетраэдрическую структуру.

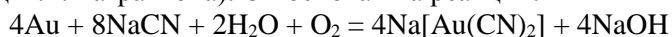
Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов подгруппы меди. Содержание в земной коре меди, серебра и золота составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2} \%$, $1 \cdot 10^{-5} \%$, $5 \cdot 10^{-7} \%$ (мас.) соответственно. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд, главные минералы меди: халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Самородная медь встречается редко, наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов. Самородное серебро также встречается редко, природное серебро находится в виде сульфидных минералов (аргентит, или серебряный блеск, Ag_2S и др.), которые обычно содержатся как примесь в полиметаллических рудах (спутники Cu, Ni, Pb). Золото, наоборот, встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. Иногда встречаются золотые самородки массой до десятка килограммов. Золото, так же как и серебро, может быть примесью в полиметаллических рудах, но содержание в них Au меньше, чем Ag.

Основными примесями медных руд являются кварц SiO_2 и силикаты, а также соединения железа, главным образом FeS_2 . Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди. Применяется несколько вариантов ее пирометаллургического производства. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения руд FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS . После окислительной плавки такого концентрата в отражательной печи при нагревании остается расплав, состоящий из FeS и Cu_2S (штейн). В конвертере для выплавки меди, в который вдувают воздух (как при получении стали), сульфид железа превращается в оксид, переходящий в шлак, и образуется также расплавленная медь:

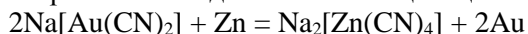


Шлак сливают, затем выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию – окислительной плавке в присутствии флюсов. Очищают медь электролизом (аноды – пластины из технической меди, катоды – тонкие листы чистой меди, электролит – раствор CuSO_4 с добавкой H_2SO_4). На катоде выделяется чистая медь (99,99 % Cu). Шлам содержит Ag , Au , платиновые металлы, Se , Te , As . Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Если руда содержит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разбавленной H_2SO_4 . Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.

Серебро выделяют из неочищенных металлов – меди, свинца и других, в рудах которых всегда содержится примесь Ag . Так, серебро, извлекаемое в процессе электрохимического рафинирования меди, переходит в анодный шлак. Полученное серебро очищают электролитическим методом. Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой. Этот метод отделения основан на большой разности плотностей Au и SiO_2 . Часто промывку совмещают с амальгамным способом выделения золота. Из полученной амальгамы (раствор Au в Hg) ртуть удаляют отгонкой. Широко применяется химический способ извлечения золота из золотоносных пород обработкой их раствором цианида натрия (метод П.Р. Багратиона). Он основан на реакции:



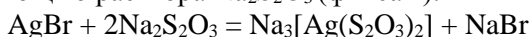
Из полученного раствора золото выделяют с помощью цинка:



Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

По электропроводности среди всех металлов серебро занимает первое место, медь – второе, что обуславливает их широкое применение в электротехнике, электронике. Широко применяются металлы в виде сплавов. Сплав меди с цинком называется латунью, меди с оловом – бронзой, меди с алюминием – алюминидной бронзой. Медь входит в состав монетного серебра и монетного золота. Около 50 % добываемой меди идет на изготовление проводов. Ряд соедине-

ний меди используется для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве. Значительные количества серебра идут на изготовление фотобумаги и фотопленки, эмульсионный слой которых обычно содержит бромид серебра. При проявлении изображения пленку или бумагу обрабатывают растворами, содержащими восстановители (гидрохинон и др.), под действием которых AgBr восстанавливается до Ag. Оставшийся после получения изображения невосстановленный AgBr удаляют с помощью раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (фиксаж):

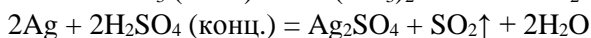
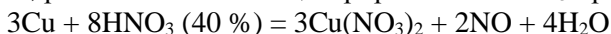


Образующийся тиосульфатный комплекс серебра переходит в раствор. Серебро используется для изготовления зеркал оптических приборов. В настоящее время серебряные покрытия все больше заменяют алюминиевыми (вакуумное распыление Al) или никелевыми (химическое никелирование). Значительное количество серебра идет на изготовление предметов домашнего обихода и украшений. Золото является эквивалентом денег, большая часть его сосредоточена в хранилищах банков. Золото используется в радиоэлектронике и производстве ЭВМ, в изготовлении украшений и при золочении.

Важна биологическая роль элементов подгруппы меди. Медь играет важную биологическую роль, она является необходимым элементом для всех высших растений и животных. В токе крови медь переносится главным образом белком церулоплазмином, встречается в большом количестве ферментов. Колларгол (коллоидное серебро) – соединение оксида серебра, нитрата серебра или другой соли серебра с желатином, сывороточным альбумином, казеином. Колларгол является антисептиком, противовоспалительным средством. Органические соединения золота применяются в медицине при лечении аутоиммунных заболеваний, например ревматоидного артрита.

Свойства металлов подгруппы меди. Медь, серебро и золото – металлы соответственно красного, серебристо-белого (коэффициент отражения света у серебра близок к 100 %) и желтого цвета, пластичные (особенно золото), высоко тепло- и электропроводны.

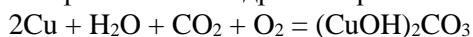
Лучшими растворителями металлической меди и серебра являются концентрированная H_2SO_4 , разбавленная и концентрированная HNO_3 при нагревании:



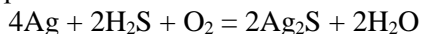
На золото эти кислоты не действуют, оно растворяется в царской водке с образованием золотохлористоводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, а также растворяется в селеновой кислоте при 200 °C:



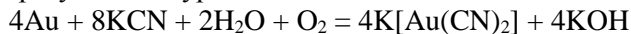
По отношению к такому реагенту, как кислород, химическая активность металлов в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ падает. Медь медленно окисляется на воздухе при обычной температуре с образованием гидроксокарбоната:



Серебро и золото в этих условиях устойчивы. В общем серебро химически менее активно, чем медь, но исключение составляют его реакции с серой и сероводородом, при которых серебряные поверхности быстро чернеют, покрываясь сульфидом серебра:



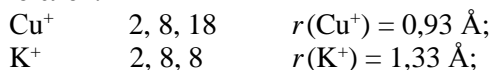
Золото сравнительно легко реагирует с кислородом при участии комплексобразователей. Так, в водных растворах цианидов при доступе кислорода золото растворяется, образуя цианоаураты:



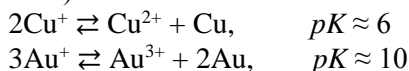
При нагревании Cu и Ag реагируют с серой, образуя сульфиды Cu_2S и Ag_2S . Хлориды CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 также образуются в результате взаимодействия простых веществ при нагревании.

Соединения элементов подгруппы меди различаются значительно больше, чем в других побочных подгруппах. Большинство различий между серебром, золотом и медью не имеет простого объяснения, поэтому лучше рассматривать химию каждого элемента по отдельности.

Соединения меди(I, II, III). Различие в поведении одновалентных ионов элементов подгруппы меди и щелочных металлов связано с различием структуры внешнего квантового слоя:



18-электронные катионы элементов подгруппы меди обладают сильным поляризующим действием, что приводит к невысокой полярности связи в соединениях (сравните CuCl , AuCl с NaCl , KCl), слабоосновному характеру оксидов и гидроксидов (сравните Cu_2O , CuOH и K_2O , KOH). Кроме аналогии в стехиометрии соединений одновалентных элементов подгруппы меди и щелочных металлов, между ними мало общего. Если в водном растворе ионы щелочных металлов существуют в виде акватированных ионов $\text{M}^+ \cdot aq$, то элементы подгруппы меди дают устойчивый катион серебра Ag^+ , а ионы Cu^+ и Au^+ подвергаются диспропорционированию и в водных растворах существуют в очень низких концентрациях ($< 10^{-2}$ моль/л):



Ионы Cu^+ и Au^+ стабилизируются только в малорастворимых соединениях (CuCl , AuCl , CuCN , AuCN , CuI , Cu_2O , Cu_2S) или в прочных комплексных ионах ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и др.).

Химия одновалентной меди – это химия малорастворимых ковалентных кристаллов (Cu_2O , CuCl , CuI , Cu_2S) и устойчивых комплексных соединений в растворе ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$), твердых комплексов. Для получения хлорида меди(I) нагревают смесь CuCl_2 , конц. HCl и порошкообразной меди:

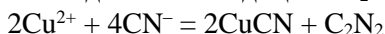


Малоустойчивый комплекс $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ при сильном разбавлении раствора водой диссоциирует на HCl и CuCl , последний выпадает в осадок. С хлоридами ще-

лочных металлов CuCl образует хлорокупраты(I), например $K[CuCl_2]$, с аммиаком – бесцветные аммиакаты, в частности $[Cu(NH_3)_2]Cl$. При добавлении к раствору $CuSO_4$ иодида калия выделяются иод и белый осадок иодида меди(I):



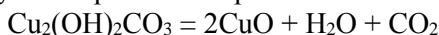
Эта реакция обусловлена неустойчивостью CuI_2 , который сразу разлагается за счет окислительно-восстановительного процесса (ион Cu^{2+} – окислитель, ион I^- – восстановитель). Осадок CuI растворяется при действии $Na_2S_2O_3$, образуя прочный комплекс $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$. Неустойчив также цианид меди(II) $Cu(CN)_2$, поэтому при действии цианидов на растворы солей Cu^{2+} идет процесс окисления-восстановления, образуется осадок $CuCN$ и дициан C_2N_2 :



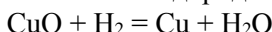
Оксид меди(II) CuO получается при нагревании меди до 400–500 °С в присутствии кислорода, выше 1100 °С CuO разлагается на Cu_2O и O_2 :



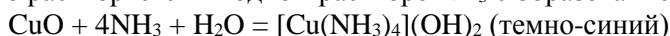
Таким образом, при высокотемпературном окислении меди образуется Cu_2O . Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди:



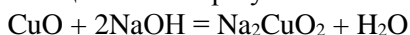
Оксид меди(II) легко восстанавливается водородом при 300 °С:



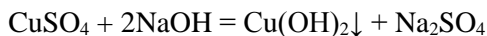
Оксид не взаимодействует с водой, с кислотами реагирует с образованием солей Cu^{2+} , легко растворяется в водном растворе NH_3 с образованием комплекса



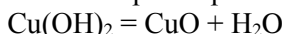
Оксид и гидроксид меди(II) имеют слабо выраженный амфотерный характер, в небольшом количестве растворяются в очень концентрированных растворах щелочей. При сплавлении CuO со щелочами образуются темно-синие купраты M_2CuO_2 :



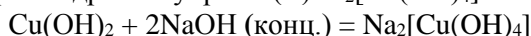
При действии щелочей на растворы солей меди(II) осаждается синий гидроксид $Cu(OH)_2$:



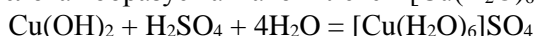
Гидроксид меди(II) легко разлагается при нагревании:



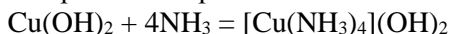
Это слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами: оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов(II) $M_2[Cu(OH)_4]$:



В разбавленных кислотах образует аквакомплексы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$:

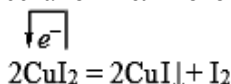


В растворе аммиака растворяется с образованием аммиачного комплекса:



Продукт растворения $Cu(OH)_2$ в аммиаке – водный раствор гидроксида тетрааммиаката меди(II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ – носит название реактива Швейцера, он растворяет клетчатку и используется в производстве искусственного шелка.

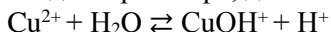
Известно много солей меди(II). Хлорид меди(II) получают действием HCl на CuO, Cu(OH)₂ или Cu₂(OH)₂CO₃. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы CuCl₂ · 2H₂O. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода (обезвоживание на воздухе дает продукт, загрязненный основными солями в результате гидролиза). С хлоридами щелочных металлов CuCl₂ образует хлорокупраты(II), например K₂[CuCl₄]. По структуре CuCl₂ – неорганический полимер, каждый атом меди окружен шестью атомами хлора, образующими искаженный октаэдр. При увеличении поляризуемости анионов в ряду F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ катионом Cu²⁺ углубляется окраска соответствующих соединений: CuF₂–CuCl₂–CuBr₂. Соединение CuI₂ нестабильно из-за протекания окислительно-восстановительного процесса внутри частицы:



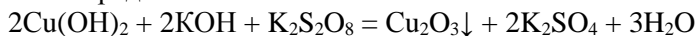
На практике часто применяется синий CuSO₄ · 5H₂O – медный купорос. При нагревании он обезвоживается, безводный сульфат CuSO₄ бесцветен. При действии избытка водного аммиака на растворы, содержащие ионы Cu²⁺, образуются комплексные ионы [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺. Сульфат тетраамминмеди(II) [Cu(NH₃)₄]SO₄ · H₂O (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему CuSO₄ и NH₃, этилового спирта, в котором аммиачный комплекс малорастворим. Нитрат меди(II) образует кристаллогидрат Cu(NO₃)₂ · 6H₂O синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение соли:



Соли меди гидролизуются в водном растворе, давая кислотную реакцию:

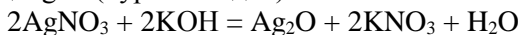


Известно несколько соединений меди(III), в частности оксид Cu₂O₃ (красная окраска, сильный окислитель), который получают окислением меди(II) персульфатом в щелочной среде:

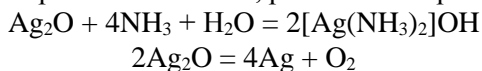


Соединения меди(III) устойчивы в кристаллах (KCuO₂, K₃CuF₆).

Соединения серебра(I, II). Для серебра наиболее типичным является одновалентное состояние. При действии щелочей на растворы, содержащие ионы Ag⁺, выпадает оксид Ag₂O (бурый осадок):



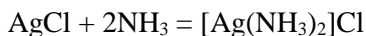
Образование этого оксида обусловлено тем, что гидроксид серебра AgOH за счет поляризующего действия 18-электронного катиона Ag⁺ и контраполяризующего действия протона на атом кислорода при выделении разлагается. Оксид Ag₂O немного растворим в воде, раствор имеет щелочную реакцию, так как AgOH – сильное основание, поэтому соли серебра не подвергаются гидролизу. Оксид серебра(I) растворяется в аммиаке, разлагается при 300 °C:



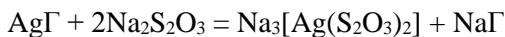
Оксиду серебра, обладающему основными свойствами, соответствует ряд солей: AgNO_3 , AgClO_3 , AgClO_4 , AgF – растворимые соли; Ag_2SO_4 , AgOOCCH_3 , AgCNS , Ag_2CrO_4 , AgI – малорастворимые соли. Наиболее широко применяемым соединением серебра является нитрат AgNO_3 , который получается растворением металлического серебра в конц. HNO_3 . Такие соли, как AgCl , AgBr , имеют решетку NaCl , но связь $\text{Ag}-\text{I}$ носит существенно ковалентный характер. При увеличении поляризуемости аниона катионом серебра (переход от ионного к ковалентному типу связи) постепенно происходит снижение растворимости и углубление окраски соответствующих соединений:

	AgF	AgCl	AgBr	AgI	Ag_2S
$-\lg \text{PP}$	хорошо растворим	9,96	12,40	16,00	49
Окраска	бесцветная	белая	желтоватая	светло-желтая	черная

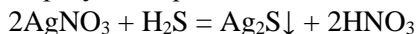
Хлорид серебра растворяется в водном растворе аммиака с образованием амминокомплекса:



Аналогичная реакция происходит с AgBr , но не идет с AgI , так как иодид серебра очень малорастворим ($\text{PP} = 10^{-16}$). Все галогениды серебра растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Сульфид Ag_2S (черный) образуется при взаимодействии ионов Ag^+ (р.) и S^{2-} (р.):



Из соединений двухвалентного серебра известны только AgO и AgF_2 , являющиеся сильными окислителями. Оксиду серебра(III) приписывают состав Ag_2O_3 , комплексные фториды имеют состав KAgF_4 , CsAgF_4 .

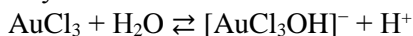
Соединения золота(I, III). Химия одновалентного золота представлена в основном комплексными соединениями в растворах, а также ковалентными кристаллами (AuCl , AuI). У золота(I), как и у серебра(I), малорастворимы хлорид, бромид и иодид. Иодид золота(I) образуется при добавлении KI к раствору золота(III) (сходство с реакцией получения CuI):



Хлорид золота(I) AuCl образуется при нагревании AuCl_3 до 185°C :

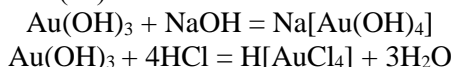


Соединения золота(III) – это в основном комплексные соединения. Из соединений золота(III) наиболее используются тетрахлоораурат(III) водорода, или тетрахлорозолотоводородная кислота, $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (желтые игольчатые кристаллы), получаемый растворением золота в царской водке; хлорид и бромид золота AuCl_3 , образующиеся при взаимодействии золота и галогенов (200°C). Хлорид и бромид золота(III) димерны в кристаллах и в парах. Растворяясь в воде, галогениды гидролизуются:



В избытке галогеноводородной кислоты дают комплексные ионы AuCl_4^- , AuBr_4^- . Получены комплексы золота(III) с координационными числами 5, 6 (AuBr_5^{2-} , AuBr_6^{3-}).

При действии щелочей на растворы AuCl_3 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ осаждается бурый гидроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$, при осторожном нагревании его до 140–150 °C получается оксид Au_2O_3 , который при нагревании выше 160 °C разлагается на Au и O_2 . Гидроксид золота(III) является слабой кислотой:



Из раствора можно выделить желтую соль $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Трехвалентное золото проявляет окислительные свойства.

Несмотря на сходство в электронном строении атомов, сходство между самими элементами подгруппы меди весьма ограничено и заключается в следующем:

- металлы кристаллизуются в одной и той же гранецентрированной кубической решетке; Cu_2O и Ag_2O – в объемноцентрированной кубической;
- одновалентные ионы элементов этой подгруппы образуют однотипные комплексные ионы: $[\text{MCl}_2]^-$, $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- для ионов одновалентной меди и серебра устойчивость галогенидных комплексов увеличивается в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- некоторые комплексы меди(II) и серебра(II) изоморфны; трехвалентные медь, серебро и золото также дают однотипные комплексы.

12.2. Семинар 13. Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы меди

1. Распространение в природе элементов подгруппы меди, получение металлических Cu, Ag и Au. Физические и химические свойства металлов, их сплавы, применение.

2. Комплексные соединения элементов подгруппы меди в одновалентном состоянии, меди(II) и золота(III).

3. Соединения меди(I), принципы получения, свойства. Реакции диспропорционирования соединений меди(I).

Упражнения

1. Постройте, проанализируйте графическую зависимость атомных, ионных радиусов Э^+ , энергий ионизации ($E_{\text{и1}}$, $E_{\text{и2}}$ и $E_{\text{и1}} + E_{\text{и2}}$) от порядкового номера элементов подгруппы меди (приложения 4, 5, 6).

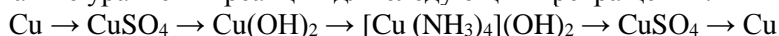
2. Энергия диссоциации $E_{\text{д}}$ газообразных молекул Cu_2 , Ag_2 , Au_2 составляет 200,6; 157,2; 215,3 кДж/моль соответственно. Почему она выше $E_{\text{д}}$ газообразных молекул K_2 , Rb_2 , Cs_2 (49,3; 45,1; 42,8 кДж/моль)?

3. Чем объяснить различие физико-химических свойств (тип кристаллической решетки, температуры плавления и кипения, термическая стабильность, растворимость в воде и органических растворителях и т.д.) соединений натрия и меди(I), имеющих одинаковые радиусы (0,98 Å)? Приведите примеры.

4. Какие оксосоединения золота вы знаете?
5. С чем связана способность серебра и золота неограниченно растворяться друг в друге?
6. Как связано изменение окраски комплексов меди(II) при замещении молекул H_2O на молекулы NH_3 и этилендиамина с различиями в силе поля этих лигандов?
7. Сравните химическую активность меди, серебра и золота по отношению к сероводороду, кислороду и хлору.
8. Какие металлы используются в сплавах с золотом для получения желтого, белого и черного золота?

12.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Составьте уравнения реакций для следующих превращений:



2. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций гидролиза солей CuCl_2 , $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{K}[\text{CuCl}_2]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

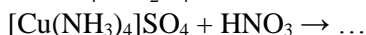
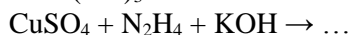
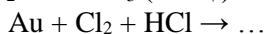
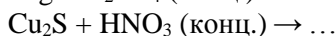
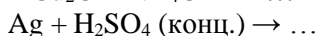
3. Укажите роль серебра, образующегося при действии света на фотобумагу в процессе проявления. Напишите уравнение реакции, протекающей при закреплении фотобумаги.

4. Как объяснить почернение серебряных и позеленение медных изделий при длительном пребывании их на воздухе? Напишите уравнения реакций.

5. Вода, выдержанная в серебряном сосуде («серебряная вода») обладает бактерицидными свойствами. С помощью каких реакций возможно образование ионов Ag^+ ?

6. Используя значения констант нестойкости комплексов состава $[\text{AgL}_2]^{1-2n}$, где $\text{L}^{n-} - \text{CNS}^-, \text{CN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, расположите в ряд лиганды по мере увеличения растворимости AgCl в 0,1 моль/л растворах NaCNS , NaCN и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

7. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



8. Почему AgNO_3 необходимо хранить в склянках из темного стекла и в защищенном от света месте?

9. На каких свойствах основано применение препаратов серебра в медицине?

10. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

12.4. Образец теста

1. Наиболее характерная степень окисления для меди:
а) +1; б) +2; в) +3.
2. Допишите уравнение реакции и укажите сумму всех коэффициентов в нем:
$$\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \dots$$

а) 21; б) 22; в) 23; г) 24.
3. Невозможно получить реакцией обмена соединение:
а) $\text{Au}(\text{OH})_3$; б) CuI_2 ; в) Ag_2O ; г) CuCN .
4. Золото растворяется в следующих реагентах:
а) HNO_3 ; б) NH_3 (водн.) + O_2 ; в) HF ; г) царская водка; д) H_2SeO_4 .
5. Наиболее характерные координационные числа для комплексов меди и золота:
а) 1 и 2; б) 2 и 4; в) 4 и 6; г) 2, 4 и 6.

12.5. Лабораторная работа 15. Медь, серебро и соединения элементов

Медь

Получение и свойства металлической меди

1. *Получение меди из раствора нитрата меди(II) вытеснением железом.* В раствор нитрата меди(II) поместите предварительно очищенную наждачной бумагой железную пластинку. Через 3–5 мин выньте пластинку. Что наблюдается?

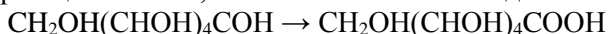
2. *Окисление меди серой.* В вытяжном шкафу укрепите пробирку в зажиме штатива над чашкой с песком и расплавьте в ней несколько кусочков серы. Как только расплав закипит, в пары серы внесите с помощью металлических щипцов нагретую тонкую медную проволочку. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции, дайте объяснение.

3. *Взаимодействие меди с кислотами.* В три пробирки внесите по 1 мл 1 моль/л растворов серной, азотной и соляной кислот. В каждую добавьте немного медных стружек. В какой пробирке идет реакция? В две пробирки внесите по 0,5–1 мл концентрированной серной и азотной кислот и немного медных стружек. Что наблюдается? Слегка подогрейте содержимое пробирок на пламени спиртовки. Отметьте выделение газов. Что это за газы? Составьте соответствующие уравнения реакций. Чем объяснить различное отношение меди к разбавленным и концентрированным серной и азотной кислотам?

Получение и свойства соединений меди(I)

4. *Получение и свойства оксида меди(I).* Приготовьте раствор 1,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл теплой воды и внесите в него 0,9 г глюкозы, прилейте 1,5 мл 20 %-ного раствора NaOH и нагрейте. Объясните превращение желто-оранжевого осадка

гидроксида меди(I) при более сильном нагревании в красный осадок Cu_2O , напишите уравнения реакций. Учтите, что глюкоза окисляется до глюконовой кислоты:



После стояния реакционной смеси осадок промойте водой, разделите на три части. К одной части прилейте по каплям концентрированную HCl до растворения появляющегося белого осадка (какого состава?). Объясните растворение осадка в избытке HCl , раствор сохраните для следующего опыта. Ко второй и третьей частям Cu_2O прилейте по каплям 25 %-ный раствор аммиака до растворения осадков, одну пробирку быстро плотно закройте, а вторую – оставьте открытой, встряхните обе пробирки. Объясните наблюдаемое, напишите уравнения реакций.

5. *Получение и свойства гидроксида меди(I).* К раствору оксида меди(I) в HCl , полученному в предыдущем опыте, по каплям приливайте 20 %-ный раствор NaOH до выделения осадка. Каков состав осадка, его цвет? Слив раствор, промойте осадок водой, отцентрифугируйте, разделите на три части и исследуйте его отношение к растворам HCl , NaOH и NH_4OH . Сделайте вывод о свойствах гидроксида меди(I).

6. *Получение и свойства хлорида меди(I).* В 6 мл воды приготовьте раствор 0,5 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, к нему прилейте 1 мл концентрированной HCl и внесите 0,75 г мелких кусочков медной проволоки или стружек. Медленно кипятите раствор, добавляя воду для поддержания постоянного объема, до тех пор, пока проба раствора не будет окрашивать воду в пробирке в голубой цвет. Когда реакция закончится (какое вещество образовалось в растворе?), раствор перенесите в стакан с холодной водой (50–75 мл). Что наблюдается? Напишите уравнения реакций получения хлоридного комплекса и хлорида меди(I). Осадок хлорида меди(I) отфильтруйте, промойте водой, спиртом, разделите на три части. Испытайте отношение CuCl к горячей концентрированной HCl и концентрированному раствору гидроксида аммония. Что наблюдается при стоянии полученных растворов на воздухе? К третьей части осадка CuCl прилейте по каплям насыщенный раствор NaCl или KCl до полного растворения соли, а затем к полученному раствору прилейте 2–3 мл воды. Объясните наблюдаемое, напишите уравнения реакций.

7. *Получение и свойства иодида меди(I).* К 3,5 мл 0,5 моль/л раствора сульфата меди(II) прилейте такой же объем 0,5 моль/л раствора KI . Что наблюдается? Пропустив ток сернистого газа, уберите окраску иода в растворе. Осадок CuI отфильтруйте, промойте хорошо водой. Испытайте отношение иодида меди(I) к концентрированной HCl , к раствору аммиака и к нагреванию. Напишите уравнения реакций, объясните изменение окраски CuI при нагревании.

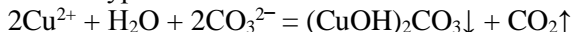
Получение и свойства соединений меди(II)

8. *Получение и свойства гидроксида меди(II).* Внесите в пробирку 5 мл раствора соли меди(II), добавьте столько же по объему 2 %-ного раствора щелочи. Отметьте цвет выпавшего осадка. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и разделите на четыре части. К одной части добавьте несколько

капель 1 моль/л раствора соляной кислоты, к другой – концентрированного раствора щелочи. Отметьте растворение осадка в первой пробирке. Какого цвета раствор получился? Содержимое второй пробирки слегка нагрейте. Отметьте растворение осадка и цвет полученного раствора. Какими свойствами обладает гидроксид меди(II)? К третьей части гидроксида меди прибавьте по каплям избыток раствора аммиака, запишите наблюдения и уравнения реакций, дайте название промежуточному и конечному продуктам реакции. Четвертую часть осадка с раствором нагрейте, отметьте изменение цвета осадка. С чем это связано? Сделайте заключение о термической устойчивости гидроксида меди(II).

9. *Получение и свойства оксида меди(II)*. В пробирку поместите ~ 2 мл 5 %-ного раствора гидроксида натрия и нагрейте его на пламени спиртовки. К горячему раствору приливайте раствор соли меди(II) до полного осаждения меди(II). Полученную смесь нагревайте в течение 10–15 мин на пламени спиртовки, постоянно перемешивая стеклянной палочкой. Отметьте цвет полученного осадка. Испытайте отношение оксида меди(II) к концентрированным и разбавленным соляной, серной и азотной кислотам, а также к раствору NaOH на холоде и при нагревании. Составьте уравнения реакций.

10. *Гидролиз соли меди(II) и получение основного карбоната*. Поместите в пробирку 8–10 капель раствора сульфата меди(II) и с помощью индикатора (какого?) определите среду раствора. Затем в пробирку внесите 8–10 капель раствора Na_2CO_3 , отметьте образование зеленого осадка основного карбоната меди(II) в соответствии с уравнением:



Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза сульфата меди и молекулярное уравнение образования гидрокарбоната меди(II).

11. *Получение аммиакатного комплекса меди(II)*. В пробирку внесите 10 капель раствора сульфата меди(II) и по каплям прибавляйте раствор гидроксида аммония до выделения осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ белого цвета. К осадку прибавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения. Отметьте цвет полученного раствора. Внесите в пробирку 10 капель сероводородной воды. Что наблюдается? Пользуясь значениями константы нестойкости аммиачного комплекса меди(II) и произведения растворимости сульфида меди(II), объясните образование черного осадка CuS из раствора комплекса.

Серебро. Получение, свойства серебра и соединений серебра(I)

12. *Получение серебра восстановлением его соли медью*. В пробирку внесите 1 мл раствора нитрата серебра и поместите в него медную проволоку, предварительно очищенную наждачной бумагой. Что наблюдается? Какое место занимает серебро в ряду напряжений металлов? В каких кислотах растворяется серебро?

13. *Получение оксида серебра*. В пробирку с 10 каплями раствора нитрата серебра прилейте столько же раствора гидроксида натрия. Укажите, какое вещество выпадает в осадок, учитывая, что гидроксид серебра неустойчив. Отметьте цвет осадка, испытайте его отношение к растворам азотной кислоты и щелочи, сделайте выводы, напишите уравнения химических реакций.

14. *Гидролиз нитрата серебра.* Растворите в пробирке несколько кристаллов нитрата серебра и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите среду в растворе этой соли. К сильным или слабым основаниям относится гидроксид серебра?

Нанесите раствором нитрата серебра надпись на фильтровальной бумаге. Дайте просохнуть и слегка подогрейте. Объясните происходящее, напишите уравнение реакции.

15. *Получение малорастворимых галогенидов серебра.* В три пробирки внесите по 1 мл раствора AgNO_3 и добавьте по 1 мл растворов соответственно хлорида натрия, бромиды калия и йодида калия. Отметьте цвета полученных осадков. Сравните величины произведений растворимости полученных галидов серебра. Какой галогенид-ион является наиболее чувствительным реагентом на ион серебра Ag^+ ? Осадки отцентрифугируйте, каждый разделите на две части, к первой части добавьте раствор аммиака, а ко второй – раствор тиосульфата натрия. Объясните наблюдаемое. Почему йодид серебра не растворяется в избытке аммиака, но растворим в растворе тиосульфата натрия? Объяснение подтвердите величинами констант нестойкости соответствующих комплексов состава 1 : 2.

16. *Получение малорастворимого хромата серебра.* В пробирку с 0,5 мл раствора нитрата серебра внесите 0,5 мл раствора хромата натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Осадок разделите на две части, в первую добавьте избыток раствора аммиака, во вторую – 0,5–1 мл разбавленной азотной кислоты. Отметьте растворение осадка в обоих случаях.

17. *Получение малорастворимых фосфатов серебра.* В две пробирки внесите по 0,5 мл раствора нитрата серебра. В первую добавьте 0,5 мл раствора ортофосфата натрия, во вторую – 1,5 мл метафосфата натрия. Отметьте цвет выпавших осадков. Разделите осадки на две части, к первой добавьте избыток раствора аммиака, ко второй – избыток 1 моль/л раствора азотной кислоты. Наблюдайте растворение осадков.

18. *Восстановление иона серебра пероксидом водорода.* В пробирку внесите 2–4 капли раствора нитрата серебра, 6–10 капель 3 %-ного раствора пероксида водорода и 2–4 капли раствора гидроксида натрия. Отметьте образование мелкодисперсного металлического серебра. Напишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель.

19. *Получение комплексных соединений серебра.* В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора нитрата серебра и по каплям добавляйте в первую – раствор аммиака, во вторую – раствор тиосульфата натрия до растворения образующихся вначале осадков. Отметьте цвета образующихся осадков оксида, тиосульфата серебра. Составьте уравнения реакций образования комплексных соединений, приведите значения их констант нестойкости (приложение 11).

12.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Найдите в литературе информацию об истории открытия элементов меди и олова, а так же историю установления названий этих элементов. Выдвиньте

гипотезы, как древние люди догадались, что если сплавить пластичные медь и олово, то получится более твердая бронза.

2. Проведите поиск литературных источников по областям применения металлического серебра как катализатора, представьте отчет в виде списка литературы (книг, статей, журналов) и напишите краткий обзор (1–2 страницы).

3. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

The Bronze Age began 6 000 years ago, and lasted for 3 000 years. It is characterized by the fact that the weapons, utensils, objects of art were made out of bronze. Bronze is an alloy of two low-melting metals: copper and tin. Copper (Cu) crystallizes in face-centered cubic lattice. It is a malleable, soft, ductile metal of reddish color with the melting point of 1083 degrees. Copper is second only to silver in electrical and thermal conductivity. Copper unlike gold and silver is reactive with oxygen at room temperature and in the presence of CO₂ and water vapour is coated with greenish film of basic carbonates. Tin (Sn) is a silvery-white metal with high ductility. Under normal conditions it is stable to water and air. When heated, tin is oxidized with oxygen of air and at a temperature above the melting point it burns in the air to form SnO₂.

4. Увеличение устойчивости галогенидных комплексов в ряду [AgF₂]⁻, [AgCl₂]⁻, [AgBr₂]⁻, [AgI₂]⁻ объясняют усилением π-дативного взаимодействия между комплексообразователем и лигандом. А как можно наглядно (экспериментально) продемонстрировать этот факт? Приведите схему эксперимента.

5. Почему золото для изготовления ювелирных изделий используется не в чистом виде, а всегда сплавляется с медью или серебром?

6. Швейцарская фирма Valcambi выпускает золотые слитки Combibar в форме, напоминающей плитку шоколада (дольки весом в 1 грамм). В чем преимущество таких слитков перед привычными?

7. Чистота золота определяется в каратах. Что это такое и откуда произошел термин «карат»?

8. Объясните, почему медные водопроводные трубы резко повысили общественное здоровье в тех городах, где были введены, а дверные ручки часто делают из латуни. Какие процессы при этом протекают?

9. Раньше серебряные зеркала стоили баснословно дорого, их могли купить только очень богатые люди. Таким зеркалам приписывались особые магические свойства. Самому древнему серебряному зеркалу около 5 тыс. лет. Какое свойство серебра позволяет в настоящее время применять его для изготовления особых зеркал, тогда как в обычных используется алюминий? Известно, что серебряные зеркала обеспечивают энергией опреснительные установки в Саудовской Аравии и теплоэлектростанцию в Калифорнии.

10. От чего зависит цвет коллоидного раствора золота? В конце XIX в. химикам впервые удалось получить фиолетовые коллоидные растворы золота, в 1905 г., действуя спиртом на разбавленные растворы хлористого золота, получили коллоидные растворы золота синего и красного цветов.

11. Что послужило источником легенды про «Золотое руно»?

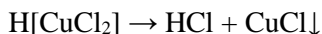
12.7. Дополнительный опыт

1. *Серебрение стекла.* Легкостью восстановления ионов серебра в его соединениях пользуются при серебрении предметов. В пробирку, примерно на четверть заполненную 10 %-ным раствором азотнокислого серебра, прибавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения образующегося первоначально осадка серо-бурого цвета (что это за осадок?). К полученному раствору прибавьте такой же объем раствора глюкозы и слегка нагрейте пробирку. Наблюдайте появление на стенках пробирки блестящего серебряного зеркала. Оставшийся в пробирке раствор немедленно слейте в банку с остатками соединений серебра. Напишите уравнения реакций.

12.8. Синтезы соединений элементов подгруппы меди

1. *Получение хлорида меди(І).* Хлорид одновалентной меди получают в реакции $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} + 2\text{HCl} = 2\text{H}[\text{CuCl}_2]$ с дальнейшим разрушением водой комплексного соединения меди(І) $\text{H}[\text{CuCl}_2]$.

В круглодонную колбу внесите раствор 2 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды и 10 мл концентрированной HCl (отметьте окраску раствора), затем 2 г порошка меди. Смесь нагревайте под тягой на песчаной бане (прибавляя воду, чтобы объем раствора был постоянным) до тех пор, пока несколько капель раствора, внесенные в пробирку с водой, перестанут окрашивать ее в голубой цвет. Раствор слейте с непрореагировавшей меди в колбу, содержащую 300 мл прокипяченной воды, и плотно закройте пробкой от воздуха. При разбавлении водой разрушается комплекс меди(І):



Выпавший осадок CuCl промойте декантацией 2 %-ным раствором HCl , отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте этанолом или ацетоном. Быстро высушите осадок между листами фильтровальной бумаги, перенесите во взвешенный бюкс, взвесьте, вычислите выход продукта. Испытайте отношение соли к концентрированным растворам NH_4OH , HCl , NaCl , NaOH , а влажной соли – к воздуху. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций.

Хлорид меди(І) – малорастворимое вещество ($\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-6}$), $t_{\text{пл}} = 430^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1490^\circ\text{C}$. Влажные кристаллы соли быстро зеленеют на воздухе вследствие образования основной соли меди(ІІ).

2. *Получение оксида меди(І).* Оксид меди(І) получают восстановлением меди(ІІ) глюкозой:



В раствор, содержащий 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл воды, внесите 1,5 г глюкозы и 2,5 мл 20 %-ного раствора NaOH , смесь кипятите 10 мин, затем оставьте на 10 мин. Осадок Cu_2O промойте декантацией, отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите между листами фильтровальной бумаги, взвесьте, рассчитайте выход продукта. При осторожном нагревании под тягой испытайте отношение оксида к конц.

H_2SO_4 . Что наблюдается? К оксиду меди(II) прибавьте по каплям концентрированную HCl до растворения образующегося вначале осадка. Прибавьте к оксиду концентрированный раствор NH_4OH , оставьте пробирку открытой на воздухе. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Оксид меди(II) – карминово-красный кристаллический порошок (аморфный оксид – желтый или оранжевый) с температурой плавления 1235°C , нерастворим в воде.

3. *Получение меди восстановлением природным газом из оксида.* Одним из способов получения меди в лаборатории и промышленности является восстановление ее из оксида. В качестве восстанавливающих агентов можно использовать водород, углерод, монооксид углерода, метан (природный газ). *Работу следует проводить в вытяжном шкафу!*

В пробирку из огнеупорного стекла с небольшим отверстием (рис. 20) поместите 2–4 г оксида меди(II). Пробирку закрепите горизонтально в штативе и закройте пробкой со стеклянной трубкой, подсоединенной к бытовому газу. Включите и через 10 с подожгите поток газа. Отрегулируйте подачу газа, получив пламя высотой 2–3 см. Сильным пламенем горелки нагревайте оксид до тех пор, пока он полностью не превратится в медь. При необходимости передвигайте горелку вдоль пробирки, чтобы все твердое вещество было прогрето. После полного восстановления меди из оксида отключите горелку и, не прекращая подачу газа (почему?), остудите пробирку. Когда пробирка остынет, выключите газ. Восстановленную медь взвесьте. Рассчитайте выход продукта. Обсудите полученный результат.

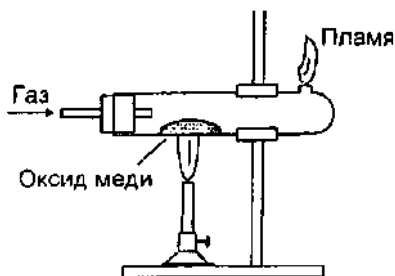
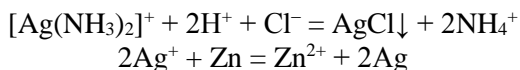


Рис. 20. Прибор для получения меди из оксида

4. *Извлечение серебра из его отходов.* Металлическое серебро может быть извлечено из аммиачных растворов серебра. Эти растворы нельзя долго хранить, так как со временем возможно образование осадка взрывоопасного нитрида Ag_3N . Извлечение основано на осаждении серебра из раствора комплекса в виде хлорида и последующем восстановлении его из солянокислого раствора цинком:



Для этого раствор, находящийся над отходами серебра, смешайте с раствором соляной кислоты до прекращения образования осадка AgCl . Осадок отфильтруйте,

промойте водой. Перенесите в фарфоровую чашку, добавьте раствор HCl (1 : 1), тщательно все перемешав. Вводите порциями палочки (или гранулы) цинка до полного восстановления серебра. При необходимости добавляйте раствор HCl . Полученный серебряный шлам отмойте горячей водой от кислоты, ионов цинка, отфильтруйте и высушите, сдайте лаборанту.

5. *Получение серебра из хлорида серебра.* Поместите в стакан 0,5 г хлорида серебра, 0,9 мл 4 %-ного раствора формалина и добавляйте небольшими порциями при постоянном перемешивании 1 мл 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Выделившееся серебро промойте водой, разбавленным раствором аммиака, снова водой и высушите между листами фильтровальной бумаги. Полученный продукт сдайте лаборанту.

Серебро – мягкий, пластичный металл, $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 960,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2184^\circ\text{C}$. Устойчив к воде, на воздухе покрывается тонким слоем Ag_2S , лучшим растворителем металла является HNO_3 , переводящая серебро в AgNO_3 .

6. *Получение золотохлористоводородной кислоты.* Небольшую навеску металлического золота (~ 0,1 г) растворите в царской водке (смесь 3,2 мл конц. HCl , 0,65 мл конц. HNO_3 и 3,2 мл H_2O). После полного растворения металла прилейте 1 мл концентрированной соляной кислоты и упарьте раствор до появления кристаллов. Напишите уравнение реакции.

Золотохлористоводородная кислота – очень гигроскопичные кристаллы желто-оранжевого цвета, $\rho = 2,44 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 196^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в воде и в этиловом спирте.

12.9. Задания для самостоятельной работы

1. Характер кривых на диаграмме состояния системы Au-Pb (рис. 21) указывает на образование двух неустойчивых интерметаллических соединений. Каков их состав?

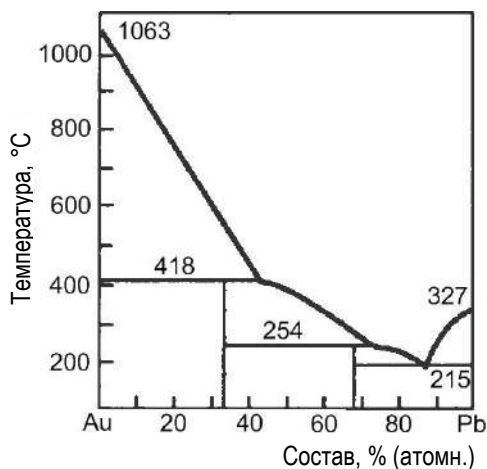


Рис. 21. Диаграмма состояния системы Au-Pb

2. Чем обусловлена различная окраска солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
3. Используя значения электродных потенциалов, покажите, будет ли происходить восстановление подкисленных растворов солей меди(II) растворами KCl , KBr , KI .
4. Объясните диамагнетизм и плоско-квадратное строение комплексов золота(III).
5. Объясните, почему комплексные анионы $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{ZnCl}_5]^{3-}$ и $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ выделяются в виде твердых солей только с катионами типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
6. Какое количество металлической меди можно получить из 1 кг минерала халькопирита CuFeS_2 , предполагая, что процесс характеризуется 100 %-ной эффективностью?
7. Почему голубой гидроксид меди(II) чернеет при нагревании?
8. Оксид меди массой 1 г реагирует с газообразным водородом, при этом образуется вода и 0,799 г металлической меди. Удельная теплоемкость меди равна 0,385 Дж/(г · К). Определите по этим данным атомную массу меди.
9. К 0,5 л раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л ионов серебра, приливают 0,5 л раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л ионов CrO_4^{2-} . Образуется или нет осадок Ag_2CrO_4 ?
10. Вычислите растворимость фосфата серебра Ag_3PO_4 в воде при 25 °C (приложение 3).
11. Железная пластинка опущена в раствор сульфата меди(II). Через некоторое время масса пластинки изменилась на 2,14 г. Рассчитайте массу вещества, выделившегося на пластинке.
12. Укажите особенности электронного строения атомов Cu , Ag и Au , объясняющие высокую электропроводность указанных металлов.

Тема 13. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

13.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Для атомов элементов побочной подгруппы второй группы в основном состоянии в табл. 12 приведены электронные конфигурации, некоторые характеристики атомов и свойства простых веществ – металлов подгруппы цинка. Завершенность *d*-подуровня предвнешнего электронного слоя и *s*-подуровня внешнего обуславливает:

- 1) отличие этих металлов от остальных *d*-элементов;
- 2) сходство с *d*-металлами первой группы;
- 3) сходство с металлами главной подгруппы второй группы.

Таблица 12

Характеристики атомов и свойства металлов элементов подгруппы цинка

Атом, металл	Электронная конфигурация атома	r_a , Å	$E_{и1}$, кДж/моль	ЭО	СО	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$E^\circ (M^{2+}/M)$, В
Zn	[Ar]3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²	1,39	906	1,6	+2	7,13	419,7	908	–0,76
Cd	[Kr]4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ²	1,56	868	1,7	+2	8,64	321,0	765	–0,40
Hg	[Xe]4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ²	1,60	1007	1,9	+1, +2	13,59	–38,7	357	0,85

За счет *s*-электронов внешнего слоя металлы подгруппы цинка в своих соединениях имеют степень окисления +2: ZnCl₂, ZnSO₄ · 7H₂O, ZnS, CdSO₄ · 3H₂O, CdS, Hg(NO₃)₂ · H₂O, HgCl₂, HgO, HgS. В некоторых соединениях атому ртути приписывается формальная степень окисления +1 (Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O, Hg₂Cl₂), на самом деле в этих соединениях атомы ртути димеризованы –Hg–Hg–, в них степень окисления (+1) и валентность (два) численно не совпадают.

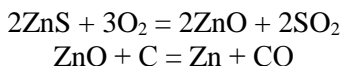
Цинк и кадмий можно назвать гомологами, они имеют много общего: это электроположительные металлы (см. табл. 12); в соединениях этих элементов достаточно высока ионность связи; ртуть отличается от них агрегатным состоянием в виде простого вещества, меньшим сродством к кислороду (но не к сере), меньшей электроположительностью (в ряду напряжений стоит после водорода, в отличие от Zn и Cd); ртуть склонна к образованию ковалентных связей, к образованию металлоорганических соединений R₂Hg, RHgX.

Хотя элементы подгруппы цинка и образуют двухзарядные катионы, они мало похожи на бериллий, магний и особенно элементы подгруппы кальция. Правда, имеются сходства между цинком, бериллием и магнием. Так ZnO, Zn(OH)₂, ZnS имеют ту же структуру, что и BeO, Be(OH)₂, BeS; химия растворов и комплексных соединений Mg²⁺ и Zn²⁺ имеет общие черты; купоросы ZnSO₄ · 7H₂O и MgSO₄ · 7H₂O при совместной кристаллизации из растворов образуют изоморфные смеси. Основная причина различия химии элементов главной и побочной подгрупп второй группы – легкая деформируемость заполненного *d*-подуровня ионов подгруппы цинка по сравнению с благородногазовой оболочкой ионов щелочноземельных металлов. Поэтому в соединениях элементов подгруппы цинка связи носят существенно ковалентный характер (сравните BaCl₂ и HgCl₂).

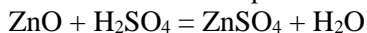
По химическому поведению элементы подгруппы цинка напоминают элементы подгруппы меди: у них близки значения электроотрицательности; дают окрашенные соединения (HgS , CuS); образуют, как и элементы подгруппы меди, слабоосновные гидроксиды, комплексные соединения, сплавы. Образование комплексов для Zn , Cd , Hg несколько менее характерно, чем для Cu , Ag , Au . В отличие от переходных элементов, элементы подгруппы цинка не проявляют переменной валентности. Атомы Zn , Cd , Hg имеют завершённый d -подуровень (d^{10}), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, поэтому ионы M^{2+} бесцветны. Для комплексов цинка, кадмия, ртути характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов (хотя известны комплексы и с другими КЧ; у кадмия КЧ = 6).

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов подгруппы цинка. Содержание в земной коре цинка, кадмия и ртути составляет соответственно $8,0 \cdot 10^{-3}$, $1,3 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ % (мас.). Основные минералы этих металлов: цинковая обманка, или сфалерит, ZnS , смитсонит ZnCO_3 , гринокит CdS , киноварь HgS . Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди.

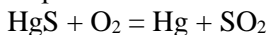
Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:



Цинк при этом выделяется в виде пара, который при охлаждении превращается в цинковую пыль. Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Руду, содержащую ZnS , обжигают и затем обрабатывают разбавленной H_2SO_4 :



Полученный раствор ZnSO_4 подвергают электролизу. Кадмий, сопутствующий цинку, обычно извлекают из образующихся при гидрометаллургическом производстве цинка растворов ZnSO_4 , содержащих примеси CdSO_4 и CuSO_4 . К раствору добавляют цинковую пыль, цинк вытесняет Cd и Cu и образует так называемый меднокадмиевый кек. Его обрабатывают серной кислотой и из раствора CdSO_4 выделяют кадмий электролизом (аналогично получению цинка) или действием цинка. Кадмий высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией. Ртуть получают обжигом киновари:



При этом образуется металлическая ртуть, а не HgO , так как это соединение при нагревании разлагается. От большинства примесей ртуть очищают промыванием 20 %-ным раствором HNO_3 . Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией или электролизом.

Металлический цинк в основном применяется для нанесения защитных покрытий изделий из железа (цинкование) и производства сплавов, основным из которых является латунь (сплав меди с цинком). Значительное количество цинка используется для получения других металлов металлотермическим методом.

Сульфид цинка, а также оксид цинка входят в группу веществ, обладающих способностью люминесцировать – испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов. Кадмий используют в атомной энергетике как поглотитель нейтронов (регулирующие стержни), а также для производства легкоплавких и типографских сплавов. Сульфид CdS и селенид CdSe используют как пигмент в лаках и красках.

Ртуть применяют в измерительных приборах, установках для собирания газов, электролизерах (жидкий катод), а также в металлургии для извлечения золота и серебра методом амальгамирования. Ртуть используется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом). Широко внедряются методы амальгамной металлургии, этими методами получают Cd, Tl, Ga, In, редкоземельные элементы (РЗЭ), Pb, Zn, Sb и другие металлы. Амальгаму натрия применяют как восстановитель в синтезах многих органических и неорганических веществ. Широко используются ртутные термометры.

Цинк – биометалл, входит в состав инсулина (гормона поджелудочной железы) и некоторых ферментов. Имеется указание на пониженное содержание цинка в крови больных раком. Суточная потребность человека в цинке составляет около 15 мг и полностью покрывается обычной пищей.

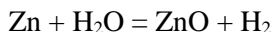
Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме, и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Упругость паров ртути при 20°C составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, менее ядовиты соединения цинка.

Свойства металлов, соединений элементов подгруппы цинка. Цинк, кадмий и ртуть – мягкие и легкоплавкие металлы, их температуры плавления ниже, чем у металлов подгруппы меди, так как малоподвижные *d*-электроны не участвуют в образовании металлической связи, и ниже температур плавления щелочно-земельных металлов:

Металл	Zn	Cd	Hg	Mg	Ca	Sr	Ba
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	419,4	320,9	-38,8	650	810	800	850

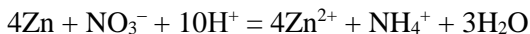
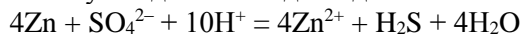
Все три металла обладают летучестью, особенно ртуть. В связи с высокой летучестью и токсичностью ртуть хранят в закрытых контейнерах, работают с нею в помещениях с хорошей вентиляцией. Металлические Zn, Cd и Hg легко образуют сплавы со многими металлами. Особое место занимают сплавы ртути – амальгамы, состав которых может меняться непрерывно в широких пределах. Некоторые амальгамы имеют определенный состав (Hg_2Na). Железо не дает амальгам.

Цинк – довольно активный металл. При нагревании он легко окисляется кислородом, галогенами и другими неметаллами, образуя бинарные соединения: ZnO , ZnCl_2 , ZnS , Zn_3P_2 и др. При температуре 150 °C цинк реагирует с парами воды с выделением водорода:



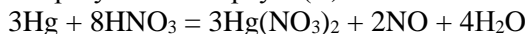
Цинк и кадмий реагируют с кислотами-неокислителями, выделяя водород, но восстановительные свойства цинка и кадмия выражены слабее, чем у метал-

лов главной подгруппы. Причина этому – малые атомные радиусы и большие потенциалы ионизации цинка и кадмия. Цинк и кадмий легко растворяются в азотной и концентрированной серной кислотах. В зависимости от условий цинк способен восстанавливать концентрированную серную кислоту до серы или сероводорода, а азотную – до азота и даже до иона аммония:

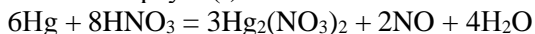


Ртуть, как видно из значения ее стандартного электродного потенциала ($E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ В}$), в растворах кислот-неокислителей не растворяется. Азотная кислота растворяет ртуть с образованием двух типов солей:

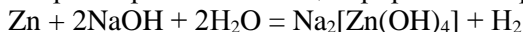
– в избытке кислоты образуется соль ртути(II):



– при избытке металла – соль ртути(I):



Цинк растворяется при нагревании в концентрированных растворах щелочей:



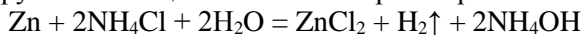
Кадмий в щелочах не растворяется. В отличие от кадмия и ртути, цинк – очень сильный восстановитель в щелочных растворах (в щелочной среде $E^\circ = -1,21 \text{ В}$, в кислой $E^\circ = -0,76 \text{ В}$). Поэтому нитраты в щелочной среде восстанавливаются цинком до аммиака:



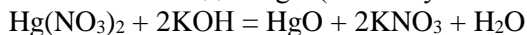
Подобно магнию, цинк и кадмий не растворяются в воде, так как их поверхность покрывается тонкой пленкой практически нерастворимых в воде гидроксидов в результате реакции



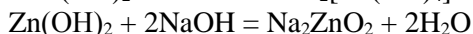
Увеличение кислотности среды (даже за счет гидролиза хлорида аммония) способствует разрушению защитной пленки и растворению металла:



Соединения двухвалентных элементов подгруппы цинка многочисленны. Оксиды – ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) – образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании, а также при прокаливании гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей ртути(II) выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO (как в случае солей серебра – Ag_2O):

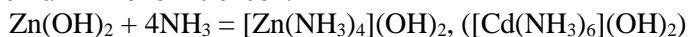


В аналогичных реакциях с солями цинка и кадмия получают белые гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – типичное амфотерное соединение: при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$, при сплавлении со щелочами – оксоцинкаты M_2ZnO_2 :

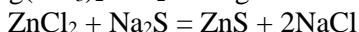
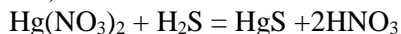


При растворении в кислотах $\text{Zn}(\text{OH})_2$ образует соли с катионом цинка (ZnCl_2 , ZnSO_4 и др.). Амфотерные свойства гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены

очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. В водном растворе аммиака $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворяются с образованием амминокомплексов:



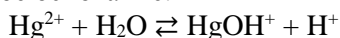
Сульфиды ZnS , CdS , HgS получают прямым синтезом или обменными реакциями в растворе. Сульфиды кадмия и ртути (ПР соответственно равно $7,9 \cdot 10^{-27}$ и $3 \cdot 10^{-52}$) выделяются сероводородом из кислых растворов, сульфид цинка – из нейтральных или щелочных (ПР у сульфида цинка выше, чем у сульфидов кадмия и ртути, и равно $8 \cdot 10^{-25}$):



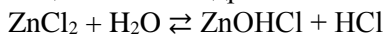
Сульфиды ZnS (белый), CdS (желтый) в зависимости от условий получения могут изменять окраску до светло-желтой и ярко-оранжевой соответственно. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS , при высокотемпературном синтезе – красная. Сульфид ZnS растворяется в разбавленных кислотах-неокислителях с образованием соли металла и H_2S . На CdS разбавленные кислоты не действуют, он растворяется только в концентрированных кислотах. На HgS практически не действуют и концентрированные кислоты, не являющиеся окислителями. Это весьма устойчивое соединение растворяется при действии сильных окислителей, например при кипячении с царской водкой:



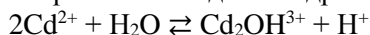
Галогениды ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 получают прямым синтезом, а также с помощью других реакций, например при взаимодействии ЭО с Hg . Существующие в газовой фазе молекулы ЭГ_2 линейны вследствие *sp*-гибридизации валентных орбиталей атомов Zn , Cd , Hg . Галогениды цинка (кроме ZnF_2) очень хорошо растворимы в воде. При действии раствора NH_3 на ZnF_2 и CdF_2 образуются аммиакаты $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Г}_2$. Хлорид ртути(II), или сулема, HgCl_2 также хорошо растворим в H_2O . В виде ярко-красного осадка HgI_2 выделяется при введении KI в раствор соли Hg^{2+} , при действии избытка KI образуется растворимый комплекс $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Аналогичные комплексы образуют с Hg^{2+} ионы CN^- и SCN^- . У галогенидов цинка, кадмия преобладает ионный тип связи, у галогенидов ртути(II), за исключением HgF_2 , – ковалентный. Так, HgCl_2 имеет молекулярную решетку ($t_{\text{пл}} = 280^\circ\text{C}$), растворяется в органических растворителях; в водном растворе существует исключительно ($\sim 99\%$) в виде молекул HgCl_2 , а не ионов Hg^{2+} , за счет этого раствор HgCl_2 слабо гидролизуются. Сульфат, нитрат, хлорат ртути(II) имеют ионный характер, в отличие от HgCl_2 , но сильно гидролизуются, так как гидроксид ртути(II) – слабое основание:



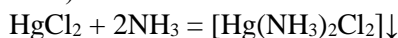
Поэтому растворы указанных солей ртути при приготовлении необходимо подкислять. Растворы солей цинка из-за гидролиза также имеют кислый характер:



В концентрированных растворах солей кадмия гидролиз протекает по схеме:



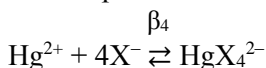
По отношению к аммиаку соединения ртути(II) ведут себя не так, как соединения цинка и кадмия. Соли ртути(II) образуют аммиакаты типа $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ (X – одновалентный кислотный остаток) только при очень большом избытке аммиака и солей аммония. Реакция взаимодействия HgCl_2 с водным раствором аммиака при наличии значительной концентрации NH_4Cl протекает с образованием белого осадка, называемого «плавким белым преципитатом» (плавится с разложением при нагревании):



В отсутствие NH_4Cl образуется амидное соединение – «неплавкий белый преципитат»:



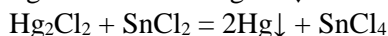
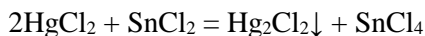
Устойчивость галогенидных комплексов ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} на несколько порядков меньше устойчивости галогенидных комплексов ртути(II). Устойчивость комплексов состава $[\text{HgX}_4]^{2-}$ 18-электронного катиона Hg^{2+}



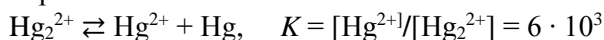
увеличивается при возрастании размеров и деформации аниона:

Комплекс	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
$\lg \beta_4$	15,07	21,64	29,83

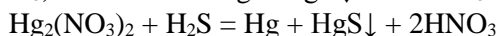
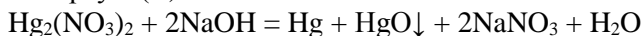
Соединения ртути(II) легко восстанавливаются, при этом сначала образуется ион Hg_2^{2+} , а затем Hg:

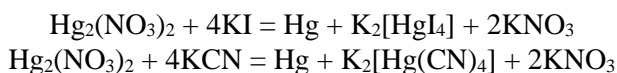


Соединения ртути(I). Соединения ртути(I) получают растворением ртути в азотной кислоте при избытке металла ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), восстановлением солей ртути(II) (Hg_2Cl_2 , Hg_2SO_4). Для равновесия процесса диспропорционирования ртути(I) константа равновесия составляет $6 \cdot 10^3$:



Любые реагенты, которые за счет комплексообразования или осаждения понижают концентрацию Hg^{2+} в значительно большей степени, чем концентрацию Hg_2^{2+} , будут вызывать диспропорционирование ртути(I). Поскольку таких реагентов много (S^{2-} , OH^- , I^- , CN^- и др.), то число устойчивых соединений одновалентной ртути ограничено: каломель Hg_2Cl_2 устойчива из-за плохой растворимости (~ 1 мг в 1 л воды); $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ не диспропорционирует из-за малой устойчивости нитратных комплексов ртути(II). Оксид, сульфид, иодид, цианид ртути(I) нельзя получить добавлением соответствующего аниона к водному раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, потому что в результате реакции диспропорционирования ртути(I) образуется ртуть и соединения ртути(II):





Взаимодействие хлорида ртути(I) Hg_2Cl_2 с раствором аммиака приводит к образованию хлоридамидного соединения ртути(II) и металлической ртути:



13.2. Семинар 14. Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы цинка

1. Распространение в природе элементов подгруппы цинка. Получение металлических Zn, Cd и Hg, их физические и химические свойства, применение. Сплавы металлов, амальгамы.

2. Комплексные соединения элементов подгруппы цинка, закономерности в их термодинамической устойчивости.

3. Соединения ртути(I), принципы получения, свойства. Реакции диспропорционирования ртути(I).

Упражнения

1. Обсудите графическую зависимость атомных, ионных (Э^{2+}) радиусов, энергий ионизации $E_{\text{и1}}$, $E_{\text{и2}}$ от порядкового номера элементов подгруппы цинка (приложения 4, 5, 6).

2. Перечислите и проанализируйте свойства цинка, кадмия и ртути, которые обуславливают возможность отнесения их к *d*-элементам, и те свойства, которые обуславливают возможность отнесения их к числу *s*-элементов.

3. Приведите примеры комплексных соединений кадмия, укажите КЧ иона кадмия.

4. Укажите способы получения оксидов двухвалентных цинка, кадмия и ртути. Объясните характер изменения температур разложения гидроксидов металлов на оксид и воду:

	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$
$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	250	200	комнат.

5. Чем обусловлена слабая диссоциация в растворах HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$?

6. Чем объясняется усиление окраски одготипных соединений (оксидов, сульфидов, иодидов) в ряду цинк–ртуть?

7. Объясните меньшую устойчивость газообразных молекул Zn_2 , Cd_2 и Hg_2 по сравнению с молекулами Cu_2 , Ag_2 и Au_2 .

8. Используя величины констант нестойкости тетрагалогидных комплексов ртути(II), определите, пойдет ли реакция замещения во внутренней сфере комплексных ионов при сливании растворов солей $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KCl ; $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ и KI .

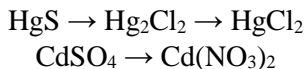
9. Для ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} радиусы равны 0,74 и 0,99 Å соответственно. Почему ион Zn^{2+} имеет меньший радиус?

13.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Укажите правила работы со ртутью и ее соединениями. Как собрать и обезвредить случайно разлитую ртуть?

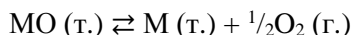
2. Почему соли ртути(I) хранят в склянках, на дне которых находится немного металлической ртути?

3. Как можно получить Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$? Составьте уравнения реакций, соответствующих превращениям



4. Почему дихлорид ртути образует осадки с белками и алкалоидами?

5. Для оксидов ZnO , CdO , HgO энергия Гиббса ΔG_f° (кДж/моль) равна соответственно $-320,88$, $-229,30$, $-58,60$. Объясните, как в указанном ряду изменяется термическая устойчивость оксидов по отношению к реакции диссоциации



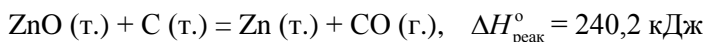
6. Капелька жидкой ртути диаметром 1 мм при 20°C полностью испаряется внутри закрытого помещения ($2 \times 4,5 \times 5$) м³. Установите, будет ли (да, нет) превышено значение предельно допустимой концентрации ртути в воздухе, равное 0,01 мг/м³.

7. Почему ртуть может быть растворена в иодоводородной кислоте с выделением водорода? Напишите уравнение реакции, дайте пояснения.

8. Какой состав имеют цинковые белила, как их получают?

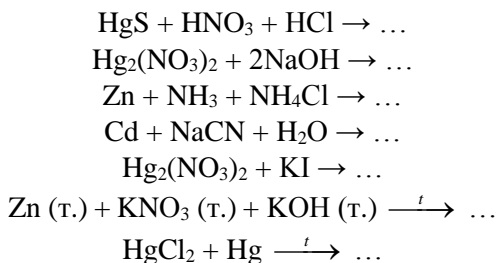
9. Какое положение занимает кадмий в ряду напряжений? Каким металлом можно выделить кадмий из раствора его соли?

10. Вычислите энтальпию образования ΔH_f° ZnO (т.) , исходя из уравнения реакции



11. Почему насыщенный раствор сулемы после добавления кристаллического NaCl показывает нейтральную реакцию?

12. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



13.4. Образец теста

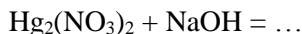
1. Укажите верную последовательность увеличения электрохимической активности металлов II Б подгруппы:

- а) Zn, Cd, Hg; б) Hg, Zn, Cd;
в) Cd, Hg, Zn; г) Hg, Cd, Zn.

2. Установите соответствие «вещество–химическое свойство»:

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; | а) растворяется в водном растворе NH_3 , образуя аммиакатный комплекс с координационным числом 4; |
| 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; | б) неустойчиво при комнатной температуре, склонно к диспропорционированию; |
| 3) Hg; | в) при растворении в воде образует аквакомплексы с координационным числом 6; |
| 4) $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ | г) не растворяется в щелочах, растворяется в азотной кислоте и царской водке. |

3. Закончите уравнение реакции:



4. Как меняется растворимость и окраска сульфидов элементов II Б группы в ряду ZnS – CdS – HgS ? Все ли из указанных сульфидов можно осадить сероводородом из растворов солей?

5. Приведите примеры реакций образования анионных и катионных комплексных соединений цинка.

13.5. Лабораторная работа 16. Получение, свойства металлических цинка, кадмия, ртути и соединений элементов

Цинк, кадмий

Свойства металлических цинка и кадмия

1. *Получение металлического кадмия.* В пробирку внесите 1–2 мл раствора сульфата кадмия и маленький кусочек цинка. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов цинка и кадмия, объясните образование металлического кадмия.

2. *Взаимодействие цинка и кадмия с кислотами.* В четыре пробирки поместите по кусочку цинка, добавьте по 1 мл кислот: в первую пробирку – разбавленной соляной, во вторую – разбавленной серной, в третью – концентрированной серной, в четвертую – разбавленной азотной. Третью пробирку слегка нагрейте. Какие газы выделяются в каждой из пробирок? Те же опыты проделайте с кадмием. Пробирки с кислотами и кадмием слегка подогрейте. Выделение каких газов наблюдается? Составьте уравнения реакций. Сравните отношение цинка и кадмия к кислотам.

3. *Отношение цинка и кадмия к растворам щелочей.* В две пробирки внесите немного порошка цинка. В первую добавьте 7–10 капель 5 %-ного раствора гидроксида натрия, во вторую – столько же 25 %-ного раствора аммиака. Слегка подогрейте обе пробирки. Отметьте выделение газа. Какого? Составьте уравнения реакций, учитывая, что в реакциях участвует вода, а продукты – комплексные соединения цинка. Дайте им названия. Исследуйте отношение металлического кадмия к растворам щелочи и аммиака, проделав аналогичные опыты. Сделайте вывод о сравнительной активности цинка и кадмия по отношению к растворам NaOH и NH₄OH.

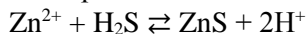
Получение и свойства соединений цинка и кадмия

4. *Гидролиз солей цинка и кадмия.* В две пробирки внесите по 10 капель дистиллированной воды и по несколько кристалликов солей: в первую – нитрата цинка, во вторую – нитрата кадмия. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите реакцию в растворах этих солей.

5. *Получение оксидов цинка и кадмия термическим разложением солей.* В две сухие пробирки внесите микрошпатель по одной порции кристаллов нитрата цинка и нитрата кадмия. Вначале их осторожно нагрейте, а затем сильно прокалите на пламени горелки (*тяги!*). Выделение какого газа наблюдается? Какой цвет имеют получившиеся оксиды? Напишите уравнения реакций.

6. *Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия.* В две пробирки внесите по 1,5 мл растворов солей: в первую – нитрата цинка, во вторую – нитрата кадмия. В каждую из пробирок по каплям добавляйте раствор щелочи до выделения осадков. Отметьте цвет выпавших осадков ($PP(Zn(OH)_2) = 7,1 \cdot 10^{-18}$; $PP(Cd(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-14}$). Содержимое каждой пробирки разделите на три части и исследуйте отношение гидроксидов: а) к раствору серной кислоты; б) к раствору щелочи; в) к раствору аммиака. Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов цинка и кадмия. Составьте схему равновесия диссоциации гидроксида цинка в водном растворе. Укажите координационные числа цинка и кадмия в их аммиачных и гидроксокомплексах.

7. *Получение и свойства сульфидов цинка и кадмия.* В две пробирки с 3–4 каплями растворов солей нитрата цинка и нитрата кадмия добавьте по 1–2 капли раствора сульфида натрия. Отметьте цвет выделившихся осадков. Составьте уравнения реакций. Приведите значения произведений растворимости сульфида цинка (сфалерит, цинковая обманка) и сульфида кадмия. Следует обратить внимание, что количественное определение цинка сероводородом в виде сульфида невозможно, так как образуется сильная кислота, растворяющая сульфид, произведение растворимости которого недостаточно низко, $\sim 10^{-24}$:



Однако осаждение цинка сероводородом становится возможным в присутствии ацетатного буфера ($NaCH_3COO + CH_3COOH$). Объясните этот факт.

Ртуть

Металлическая ртуть испаряется, и большинство ее соединений – сильные яды! При работе со ртутью и ее соединениями строго соблюдайте следующие правила:

- опыты с металлической ртутью проводите под тягой;
- все приборы и посуду, содержащие металлическую ртуть, ставьте на поднос;
- остатки ртутьсодержащих реактивов сливайте в специальную склянку с отходами ртути;
- случайно пролитую ртуть тут же собирайте оловянной или свинцовой палочкой или дезактивируйте концентрированным раствором FeCl_3 , серой или иодом и переносите в склянку с отходами ртути;
- по окончании работы тщательно вымойте руки.

Получение и свойства металлической ртути

8. *Получение ртути.* В две пробирки внесите по 0,5–1 мл раствора нитрата ртути(II), в одну опустите маленький кусочек цинка, в другую – кусочек медной фольги. Объясните образование металлической ртути в обоих случаях, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов ртути, меди и цинка.

9. *Отношение ртути к кислотам.* В две пробирки с 1–2 каплями металлической ртути внесите по ~ 1 мл растворов азотной кислоты: в первую – разбавленной, во вторую – концентрированной. Наблюдайте растворение металла и выделение газов. Каких? Напишите уравнения реакций, имея в виду, что при действии на ртуть концентрированной HNO_3 получается $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, а при действии на избыток ртути разбавленной HNO_3 – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Получение и свойства соединений ртути(II)

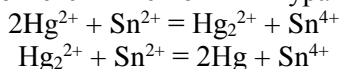
10. *Гидролиз нитрата ртути(II).* В пробирку с 1 мл дистиллированной воды внесите несколько кристалликов нитрата ртути(II). С помощью универсальной индикаторной бумаги или нейтрального раствора лакмуса определите реакцию среды. Отметьте появление осадка основной соли ртути(II). Напишите уравнение реакции гидролиза нитрата ртути(II). В каких условиях можно получить прозрачный раствор этой соли?

11. *Получение и свойства гидроксида ртути(II).* В две пробирки внесите по ~ 1 мл растворов нитрата ртути(II) и гидроксида натрия. Отметьте цвет образовавшихся осадков. Испытайте отношение выпавшего в первой пробирке оксида ртути(II), разделив его на три части, к растворам азотной кислоты, гидроксида натрия и аммиака (избыток). Осадок оксида ртути(II), находящийся во второй пробирке, нагрейте на слабом пламени горелки. Отметьте изменение цвета осадка при нагревании и возвращение окраски при последующем охлаждении. Напишите уравнения реакций, объясните, почему при взаимодействии растворов солей ртути(II) с раствором щелочи образуется оксид, а не гидроксид ртути.

12. *Получение и свойства сульфида ртути(II).* В пробирку с ~ 0,5 мл раствора нитрата ртути(II) прилейте несколько капель сероводородной воды. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Промойте осадок водой путем декантации и

определите его растворимость в соляной и разбавленной (1 : 5) азотной кислотах. Используя значение произведения растворимости сульфида ртути(II), объясните, почему он нерастворим в соляной и разбавленной азотной кислотах.

13. *Восстановление ртути(II) хлоридом олова(II)*. В пробирку внесите 4–5 капель раствора нитрата ртути(II), прибавьте 2–3 капли раствора хлорида олова(II). Что наблюдается? Внесите еще 6–8 капель раствора соли олова. Как изменяется цвет осадка? Составьте молекулярные уравнения реакций последовательного восстановления ртути в соответствии с ионными уравнениями:



14. *Получение тетраиодомеркурата(II) калия*. В пробирку внесите 6–7 капель раствора нитрата ртути(II) и по каплям прибавляйте раствор иодида калия до выделения осадка. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Продолжайте прибавлять раствор иодида калия до полного растворения осадка и образования тетраиодомеркурата(II) калия. Составьте уравнения реакций.

Получение и свойства соединений ртути(I)

15. *Получение и свойства хлорида ртути(I)*. В пробирку с 4–5 каплями раствора нитрата ртути(I) добавьте 2–3 капли раствора хлорида натрия. Отметьте образование осадка и его цвет. К полученному осадку Hg_2Cl_2 прилейте 4–5 капель раствора аммиака. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций получения хлорида ртути(I), указав ПР соли, и его взаимодействия с аммиаком, учитывая, что в последнем случае образуются HgNH_2Cl и металлическая ртуть. Дайте название (системное и условное) соединениям Hg_2Cl_2 и HgNH_2Cl .

16. *Диспропорционирование соединений ртути(I)*. В три пробирки внесите по 4–5 капель раствора нитрата ртути(I). В первую добавьте 2–3 капли раствора щелочи, во вторую – столько же раствора иодида калия, в третью – столько же раствора сульфида аммония (или сероводородной воды). Отметьте цвета образовавшихся осадков в каждой пробирке, сравните их с цветами оксида, иодида и сульфида ртути(II). Чем объясняется различие? Напишите уравнения реакций.

13.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Как называются сплавы на основе меди с добавлением цинка, иногда с добавлением олова, никеля, свинца, марганца, железа и других элементов?

2. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Mercury has been known for many centuries, perhaps because its extraction is easy; it has an almost unique appearance, it readily displaces gold from its ores and forms amalgams with many other metals, those are the properties which caused the alchemists to regard it as one of the fundamental chemical elements.

It occurs chiefly as cinnabar, the red sulphide HgS , from which it is readily extracted either by roasting (to give the metal and sulphur dioxide) or by heating with calcium oxide; the metal distils off and can be purified by vacuum distillation.

Mercury has a large relative atomic mass, but like zinc and cadmium the bonds in the metal are not strong. These two factors together may account for the very low melting point and boiling point of mercury. The low boiling point means that mercury has an appreciable vapour pressure at room temperature; 1 m³ of air in equilibrium with the metal contains 14 mg of vapour, and the latter is highly toxic. Exposure of mercury metal to any reagent that produces volatile mercury compounds enhances the toxicity.

3. Напишите схематично уравнение реакции, описывающее взаимодействие соединений ртути с сульфгидрильными группами (HS⁻-группы) молекул белка. Какие соединения ртути при этом образуются? Известен случай, когда солью ртути отравился известный химик Тенар. Причем случилось это во время его лекции. Тенар по ошибке выпил раствор сулемы, полагая, что это питьевая вода. К счастью, он знал, как поступить и попросил студентов быстро принести _____, прием которых в итоге и спас ему жизнь.

4. Одно из широко используемых соединений ртути – фульминат Hg(CNO)₂, соль гремучей кислоты HCNO. Его называют также гремучей ртутью. При ударе фульминат легко детонирует, поэтому его используют в капсулах патронов и снарядов в качестве детонатора, взрыв которого приводит к воспламенению пороха. Напишите соответствующее уравнение реакции, протекающей при ударе фульмината. Какие газообразные продукты при этом выделяются?

5. Для цитратного комплексного иона ртути(II) [HgC₃H₄OH(COO)₃]⁻ приведены значения lgβ₁, определенные при ионной силе 0,1 и 25 °C в серии опытов. Найдите среднее значение lgβ₁ и доверительный интервал для него с надежностью 95 %:

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
lgβ ₁	11,16	10,97	11,05	10,92	10,64	10,81	10,83

6. Кратко представьте план организации и проведения процесса оказания первой помощи при отравлении тяжелыми металлами (Hg, Cd, Pb).

7. В 1947 г. американские физики Ингрэм, Гесс и Гайдн проводили эксперимент по измерению эффективного сечения поглощения нейтронов ядрами атомов ртути. В качестве побочного эффекта эксперимента было получено около 35 мкг золота (радиоактивного). Напишите уравнение ядерной реакции. Так была осуществлена многовековая мечта алхимиков – «трансмутация» ртути в золото. Почему такое производство золота не имеет экономического значения?

8. В районе японской шахты Камиока в конце XIX в. стали вырабатывать кадмий. Элемент был плохо известен ученым, и отходы просто выбрасывали, после чего они проникали в грунтовые воды. Через некоторое время окрестные жители начали жаловаться на страшные боли. Кадмий, попавший в организм, буквально крошил в порошок их кости. Предложите и обоснуйте механизм действия кадмия на организм.

13.7. Дополнительный опыт

1. *Коррозия при контакте различных металлов.* В изогнутую под прямым углом стеклянную трубку, укрепленную в штативе (рис. 22), налейте 0,005 моль/л раствор H_2SO_4 и с двух сторон вставьте цинковую и медную полоски или проволоки. При отсутствии контакта между металлами отметьте выделение водорода на цинковой пластинке. При установлении контакта между металлами водород начинает выделяться на меди. Объясните наблюдаемые явления, запишите уравнения реакций. Какой из двух металлов при контакте подвергается коррозии?

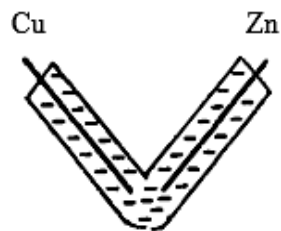
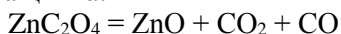


Рис. 22. Опыт по наблюдению коррозии металлов в сернокислом растворе

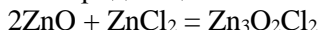
13.8. Синтезы соединений элементов подгруппы цинка

1. *Получение оксида цинка ZnO .* Оксид цинка может быть получен термическим разложением оксалата цинка:



Для получения оксалата цинка растворите 3,26 г соли $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды, добавьте 0,5 мл 1 моль/л раствора HCl . Одновременно приготовьте второй раствор: в 22 мл воды растворите 3,13 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и добавьте 0,5 мл 1 моль/л раствора NH_4OH . Оба раствора нагрейте до 70°C , затем приливайте раствор оксалата аммония тонкой струйкой к раствору соли цинка, постоянно перемешивая. Полученный осадок после отстаивания промойте водой методом декантации до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Осадок $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с помощью воронки Бюхнера отфильтруйте, промойте водой, перенесите в выпарительную чашку и в течение 6 ч нагревайте в сушильном шкафу, постепенно повышая температуру до 240°C ; при 240°C выдержите соль в течение 12 ч с целью полного удаления кристаллизационной воды. Безводный оксалат цинка нагревайте при 400°C в течение 4 ч. Полученный оксид цинка представляет собой тонкий белый порошок, при нагревании окрашивается в желтый цвет, который вновь исчезает при охлаждении (дайте объяснения). При 20°C в 100 г H_2O растворяется $3 \cdot 10^{-4}$ г ZnO ; $t_{\text{возг}} = 1800^\circ\text{C}$; $\rho = 5,606 \text{ г/см}^3$.

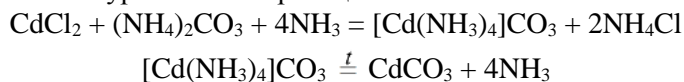
2. *Получение оксохлорида цинка.* Оксохлорид цинка может быть получен взаимодействием оксида цинка с хлоридом цинка в его насыщенном растворе:



В фарфоровой чашке смешайте 0,5 г оксида цинка с насыщенным раствором хлорида цинка, содержащим 0,85 г безводного ZnCl_2 . Полученную смесь оставьте на несколько часов. Что наблюдается? Где применяется оксохлорид цинка?

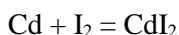
3. *Получение легкоплавкого сплава.* В сухую пробирку поместите 0,5 г кадмия, 0,05 г олова, 1 г свинца, 2 г висмута. Смесь металлов нагрейте до $\sim 450^\circ\text{C}$, затем охладите. Когда сплав затвердеет, налейте в пробирку со сплавом горячую воду ($t \approx 90^\circ\text{C}$). Что можно сказать о температуре плавления полученного сплава? Почему она ниже температуры плавления отдельных металлов, вошедших в сплав?

4. *Получение карбоната кадмия.* Карбонат кадмия может быть получен при термическом разложении комплексного карбоната кадмия, образующегося в аммиачном растворе при взаимодействии хлорида кадмия с карбонатом аммония в соответствии с уравнениями реакций



К раствору, содержащему 3,66 г хлорида кадмия, прилейте сразу весь раствор, содержащий 1,92 г карбоната аммония, и столько раствора аммиака, чтобы образовавшийся вначале осадок перешел в раствор. Полученный раствор нагревайте в открытом сосуде на водяной бане. Карбонат кадмия выделяется в виде белых блестящих кристаллов. Осадок малорастворим в воде, $\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-14}$; $t_{\text{разл}} = 357^\circ\text{C}$.

5. *Получение иодида кадмия.* Иодид кадмия получают прямым взаимодействием простых веществ:



Смешайте 1,12 г кадмиевой стружки с эквивалентным количеством иода и, добавив 5–10 мл воды, кипятите в колбе с обратным холодильником примерно 2 ч до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор отфильтруйте и упаривайте на водяной бане до появления кристаллов. Затем отфильтруйте кристаллы через бумажный фильтр и промойте небольшим количеством холодной дистиллированной воды. Сушите кристаллы в эксикаторе над оксидом фосфора(V) в течение ~ 24 ч или в вакуумном шкафу при температуре 100–150 °C до постоянной массы. Иодид кадмия – бесцветное кристаллическое вещество (блестящие гексагональные листочки), хорошо растворимое в воде: в 100 г H_2O при 20 °C растворяется 85 г CdI_2 , при 100 °C – 128 г; $t_{\text{пл}} = 387^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 787^\circ\text{C}$.

6. *Получение иодида кадмия, активированного свинцом (люминофор).* Смешайте 3,66 г иодида кадмия с 10 % (мас.) иодида свинца(II). Разотрите вещества в ступке до порошкообразного состояния (*маска!*) и в течение небольшого промежутка времени (10–20 мин) нагревайте до 150–200 °C. Образующиеся кристаллы смешанного иодида $(\text{Cd}, \text{Pb})\text{I}_2$ под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения испускают золотисто-желтое свечение (в области длин волн 570–635 нм).

13.9. Задания для самостоятельной работы

1. Какие вещества образуются при добавлении к раствору HgCl_2 : а) небольшого количества раствора SnCl_2 , б) избытка раствора SnCl_2 ? Рассуждения подтвердите значениями электродных потенциалов.

2. В каком направлении сместится равновесие диспропорционирования иона Hg_2^{2+} при добавлении к раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ растворов Na_2S , NaCl , KI соответственно?

3. Определите, будет ли протекать реакция при помещении медной пластинки в раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, для чего сравните электродные потенциалы пар Cu^{2+}/Cu и $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$.

4. Изобразите все возможные изомеры у комплексов: $[\text{Zn}(\text{Gly})_2]$ (тетраэдрический); $[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$ (плоско-квадратный); $[\text{Co}(\text{Gly})_2]$ (октаэдрический). Анион аминокислоты $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$, сокращенно обозначаемый Gly, в указанных комплексах выступает в качестве бидентатного лиганда (координируется через атомы азота и кислорода).

5. Составьте уравнения реакций, описывающие получение свободного металла из руд, содержащих ZnS и ZnCO_3 .

6. Как изменится pH водного раствора аммиака при внесении в него гидроксида цинка? Напишите уравнение реакции, дайте объяснения.

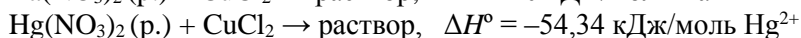
7. Объясните, почему такие элементы, как Mg, Fe, Co и Cu, более необходимы для процессов фотосинтеза и дыхания, чем Zn или Ca.

8. Что представляет собой реактив Несслера и для чего он применяется?

9. Как можно доказать, что ион Hg_2^{2+} является биядерной частицей?

10. Объясните, почему электрическая лампочка горит намного слабее, если электрический ток пропускать через 0,01 моль/л раствор HgCl_2 , чем в том случае, когда ток пропускают через 0,01 моль/л раствор KCl .

11. Объясните, в чем причина столь высокой разницы в энтальпиях реакций:



12. Почему Zn, Cd и Hg имеют более низкие температуры плавления, чем такие металлы, как Cr, Mo и W?

13. Какой объем воздуха (м^3 , н. у.) расходуется при получении 260 кг цинка из цинковой обманки массой 1 т? Чему равна массовая доля сульфида цинка в используемой руде?

14. Объясните устойчивость галогенидных комплексов ртути(II) с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований.

15. Достаточно простым способом в лабораторных условиях очистить ртуть от примесей большинства других металлов является взбалтывание в колбе с нитратом ртути(II). На каком принципе основан этот метод очистки? Напишите уравнения реакций, протекающих в системе, если в ртути растворено некоторое количество цинка и серебра.

Тема 14. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ, СЕМЕЙСТВА ЛАНТАНОИДОВ И ПОДГРУППЫ ТИТАНА

14.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. В третьей группе периодической системы к подгруппе скандия относятся элементы Sc, Y, La (валентные электроны $(n-1)d^1ns^2$); элементы от Ce до Lu называются лантаноидами (Ln, валентные электроны $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$). В табл. 13 для основного состояния атомов элементов подгруппы скандия указаны их электронные конфигурации, некоторые характеристики атомов, ионов, свойства простых веществ.

Таблица 13

**Характеристики атомов и свойства простых веществ
элементов подгруппы скандия**

Атом, металл	Электронная конфигурация	r_a , Å	r (M^{3+}), Å	$E_{и1}$, кДж/моль	CO	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	E° (M^{3+}/M), В
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	1,64	0,83	631	+3	3,02	1539	-2,08
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	1,81	0,97	616	+3	4,47	1522	-2,37
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,87	1,04	538	+3	6,16	920	-2,52

У атомов лантаноидов валентные электроны 4f-подуровня не полностью экранируют заряд ядра, и поэтому эффективный заряд ядра, действующий на внешние электроны, с ростом порядкового номера элемента несколько увеличивается и вместе с этим несколько уменьшаются атомный и ионный радиусы (эффект лантаноидного сжатия). В табл. 14 приведены некоторые характеристики атомов и ионов лантаноидов.

Таблица 14

Характеристики атомов и ионов лантаноидов

Элемент	Электронная конфигурация атома	CO	Радиус иона M^{3+} , Å	Окраска иона M^{3+}
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	+3	1,04	—
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	+3, +4	1,03	—
Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	1,01	Зеленая
Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	+3	0,99	Сиреневая
Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	+3	0,98	Розовая
Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	0,96	Желтая
Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	0,95	Бледно-розовая
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	0,94	—
Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	0,92	Бледно-розовая
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	+3	0,91	Желтая
Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	+3	0,89	Желтая
Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	+3	0,88	Сиреневая
Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	+3	0,87	Зеленая
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	0,86	—
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	0,85	—

Состав соединений элементов подгруппы скандия аналогичен составу соединений алюминия и галлия ($\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$), скандий проявляет амфотерность, образуя соединения анионного и катионного типов ($\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$, ScCl_3), этим напоминает алюминий. Поскольку Sc, Y, La в периодах стоят рядом со щелочноземельными металлами и в трехвалентном состоянии, как и ионы двухвалентных элементов, имеют благородногазовую структуру внешнего уровня:

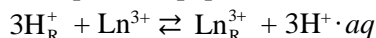
Ca^{2+}	2, 8, 8
Sc^{3+}	2, 8, 8
Y^{3+}	2, 8, 18, 8,

то тенденции к изменению химических свойств в этой подгруппе очень сходны с ходом изменения таких же свойств в подгруппе щелочноземельных металлов. Как и щелочноземельные металлы, элементы подгруппы скандия образуют основные оксиды и гидроксиды, солеподобные гидриды. Скандий и его аналоги связывают *s*- и *d*-элементы больших периодов (Ca–Sc–Ti). Одинаковое строение внешнего квантового уровня у трехвалентных ионов Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} (это восьмиелектронные катионы) приводит к более закономерным изменениям свойств в ряду B–Al–Sc–Y–La, чем в ряду B–Al–Ga–In–Tl. В ряду B–Al–Sc–Y–La увеличиваются электроположительный характер элементов, основность оксидов и гидроксидов, координационные числа (у бора – 4, у алюминия – 4, 6, у скандия – 6, у иттрия – 8, 9, у лантана – 9). Обладая меньшим радиусом, чем ионы Y^{3+} и La^{3+} , ион скандия Sc^{3+} образует более устойчивые комплексы с фтор- и кислородсодержащими лигандами ($\text{Na}_3[\text{ScF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Na}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]$).

В связи с большой близостью ионных радиусов лантаноиды проявляют аналогии в химических свойствах. Главной степенью окисления лантаноидов является +3; Ce, Pr и Tb относительно легко приобретают степень окисления +4, а Eu, Yb и Sm могут проявлять степень окисления +2. С увеличением порядкового номера лантаноидов и уменьшением ионного радиуса уменьшается основность оксидов, гидроксидов и увеличивается устойчивость комплексных соединений. В соединениях редкоземельных элементов преобладает ионный характер связи, ионы Ln^{3+} , как правило, имеют координационное число больше 6. Постепенное уменьшение радиусов в ряду La–Lu приводит к тому, что элементы из разных частей семейства лантаноидов могут иметь различные координационные числа и кристаллические структуры. Так, в хлоридах La–Gd атомы лантаноидов имеют КЧ 9, а в хлоридах Tb–Lu – 6.

Трудность разделения РЗЭ связана с близостью размеров ионов и их одинаковым зарядом. Первоначально для разделения использовали небольшое различие в растворимостях их солей (метод дробной кристаллизации). Но такие методы разделения очень трудоемки, сейчас практически не применяются и вытеснены разделением с помощью экстракции и ионного обмена. Катионообменные смолы содержат активные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, в которых атом водорода способен замещаться на катион металла. Ионообменное разделение РЗЭ основано на увеличении устойчивости комплексов и радиуса гидратиро-

ванного иона лантаноида с возрастанием атомного номера. Процесс сорбции ионов РЗЭ на катионите в водородной форме может быть описан равновесием



Здесь H_R^+ и Ln_R^{3+} – ионы, связанные со смолой. Разделение на смолах эффективно, если использовать при соответствующих значениях рН такие комплексообразующие агенты, как этилендиаминтетрауксусная кислота, карбоновые, оксикарбоновые кислоты. С этими хелатными кислород- и азотсодержащими лигандами РЗЭ образуют наиболее устойчивые комплексы. Лантаноиды вводят в хроматографическую ионообменную колонку в виде хлоридов, затем поглощенные ионы РЗЭ элюируются (рН 2,8–3,4), например, цитратом аммония. Из двух ионов РЗЭ (Yb^{3+} , Lu^{3+}) более тяжелый имеет больший радиус гидратированного иона, слабее удерживается анионными группами смолы, но образует более прочные комплексы при вытеснении молекул воды из $\text{Ln}^{3+} \cdot aq$ лигандом элюанта и поэтому легче переходит в водную фазу, т.е. из двух указанных адсорбированных на ионообменной колонке ионов при элюировании комплексообразующим агентом первым на выходе из колонки появится лютеций.

Современные методы выделения и разделения Sc, Y и РЗЭ широко используют различие в устойчивости и растворимости их комплексных соединений с органическими веществами. Экстракционные методы стали основными в схемах разделения РЗЭ. Метод экстракции связан с распределением веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Если растворенное вещество А в обеих фазах присутствует в одной и той же химической форме, то оно имеет постоянную константу распределения

$$K = \frac{[\text{A}]_\text{O}}{[\text{A}]_\text{B}},$$

где $[\text{A}]_\text{O}$ и $[\text{A}]_\text{B}$ – равновесные концентрации определенной формы вещества А в органической и водной фазах. Однако обычно экстрагируемое вещество присутствует в разных формах, особенно при экстракции металлов. Соединения металла участвуют в различных реакциях комплексообразования, гидролиза, полимеризации, диссоциации и т.д. Поэтому необходимо использовать количественные характеристики, измеряемые в эксперименте (например, аналитическая концентрация C_A). Эффективность экстракции определяется коэффициентом распределения D , представляющим собой отношение аналитической (т.е. суммарной) концентрации всех форм вещества А в органической фазе к аналитической концентрации всех форм вещества А в водной фазе:

$$D = \frac{C_{\text{A}_\text{O}}}{C_{\text{A}_\text{B}}}.$$

В отличие от константы распределения коэффициент распределения зависит от условий экстракции, например от рН.

Так, из 12 моль/л водного раствора азотной кислоты нитраты РЗЭ в соответствии со своими коэффициентами распределения экстрагируются трибутил-

фосфатом $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ (ТБФ), образуя с ним сольваты состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$. Разделение основано на закономерном изменении значений коэффициентов распределения в ряду лантаноидов.

Атомы элементов подгруппы титана в основном состоянии имеют валентные электроны $(n-1)d^2n^2$, для атомов характерна степень окисления +4; титан еще относительно легко образует соединения со степенью окисления +3, соединений двухвалентного титана известно мало. В табл. 15 приведены некоторые характеристики атомов и свойства простых веществ элементов подгруппы титана.

Таблица 15

Характеристики атомов и свойства металлов элементов подгруппы титана

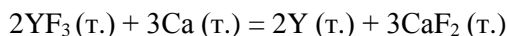
Атом, металл	Электронная конфигурация	r_a , Å	$r(\text{M}^{4+})$, Å	$E_{\text{и1}}$, кДж/моль	СО	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °С	$E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M})$, В
Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	1,46	0,64	658	+2, +3, +4	4,5	1667	-1,17
Zr	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	1,60	0,87	660	(+3), +4	6,5	1852	-1,54
Hf	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$	1,59	0,82	642	(+3), +4	13,3	2220	-1,70

Титан проявляет сходство с элементами подгруппы германия: TiO_2 и SnO_2 изоморфны, TiCl_4 и SnCl_4 – ковалентные, легко гидролизующиеся жидкости, комплексы имеют аналогичный состав ($[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{GeF}_6]^{2-}$). Имеется сходство титана со скандием, иттрием, ванадием: они вместе встречаются в природных минералах, их водородные соединения носят металлический характер и др. Трехвалентный титан, как и ионы Al^{3+} , V^{3+} , образует квасцы. Соли титана(III) – сильные восстановители.

В ряду Ti-Zr-Hf наблюдается увеличение основных свойств. Отличие циркония и гафния от титана состоит в их постоянной степени окисления (+4) и более высоком КЧ ($[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_8]^{4-}$). Вследствие эффекта лантаноидного сжатия атомные и ионные радиусы циркония и гафния близки, и эти два элемента очень похожи друг на друга по химическим свойствам. Цирконий и гафний образуют общие минералы, методами разделения этих элементов являются ионный обмен или жидкостная экстракция.

Элементы подгруппы скандия и семейства лантаноидов

Распространение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов. Скандий, иттрий и лантан в природе обычно встречаются вместе с 13 лантаноидами. Массовое содержание Sc, Y, La в земной коре составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3} \%$. Эти элементы встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам иттрий, лантан и лантаноиды находятся вместе в природных образованиях: монацитовый песок – изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных элементов ЭРО_4 и ортосиликата тория ThSiO_4 ; тортвейтит $(\text{Y, Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Извлечение Sc, Y, La из руд сопряжено с трудоемкими операциями – обогащением и последующей переработкой различными химическими методами для получения $\text{Э}_2\text{O}_3$ или ЭГ_3 . Металлы получают разными способами: металлотермическим восстановлением ЭCl_3 и $\text{Э}_2\text{O}_3$ магнием; используют реакции фторидов и хлоридов металлов с щелочными металлами (получение Y, La) и кальцием (получение Sc, Y):



Получают металлы также электролизом расплавов фторидов или хлоридов с добавками NaCl или KCl, вводимыми для понижения температуры плавления. Отделить лантан от других РЗЭ трудно, поэтому часто получают сплав всех РЗЭ, в котором преобладают La и Ce. Этот сплав называют мишметаллом. Легче всего из смеси выделяется церий вследствие его способности образовывать четырехвалентные ионы.

Скандий, иттрий и лантан являются компонентами ряда сплавов современной техники. Скандий как металл сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью. Поэтому он весьма перспективен как конструкционный материал в авиа- и ракетостроении и легирующая добавка в металлургии. Однако пока скандий еще не нашел широкого применения вследствие своей высокой стоимости. Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Значительное применение находят соединения Sc, Y и La. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ и другие соединения используют как катализаторы; оксид иттрия – высокоогнеупорный материал, используется для изготовления керамических изделий, в том числе и совершенно прозрачных. Оксиды Sc_2O_3 и Y_2O_3 используют для изготовления ферритов – магнитных материалов, применяемых в радиоэлектронике и ЭВМ. Соединения Sc, Y и La широко применяют в качестве люминофоров и активаторов в цветном телевидении. Ряд лазерных материалов содержит иттрий.

Сейчас Россия занимает второе место в мире по разведанным запасам редких земель, которые крайне дороги и продолжают дорожать. В настоящее время без редкоземельных металлов невозможно развитие инновационной экономики. Одно из самых перспективных направлений – применение РЗЭ в расширяющемся производстве электро- и гибридных автомобилей. В последней модели Toyota Prius имеется более десятка килограммов редких земель (в основном лантана и неодима) в аккумуляторах, катализаторах и металлических сплавах. Важно использование редких земель в производстве солнечных батарей.

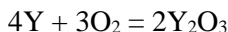
Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы скандия и семейства лантаноидов. Иттрий, лантан – серебристо-белые металлы, скандий имеет желтоватый оттенок. Металлы Sc и Y не изменяются на воздухе, а La быстро тускнеет, покрываясь пленкой гидроксида, лантан пирофорен. Рассматриваемые металлы являются очень активными, по многим свойствам напоминающими магний и кальций.

В компактном состоянии металлы довольно устойчивы на воздухе, но в мелко раздробленном виде способны самовозгораться. Растворяясь в кислотах, они образуют трехвалентные ионы. В щелочах металлы нерастворимы. Металлы подгруппы скандия вытесняют водород из кислот-неокислителей (в ряду напряжений стоят до водорода). При растворении скандия в разб. HNO_3 последняя восстанавливается до иона аммония:

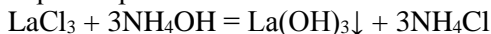


При нагревании металлы группы IIIB реагируют с кислородом, образуя $\text{Э}_2\text{O}_3$, с азотом, давая ЭN , и со многими другими веществами.

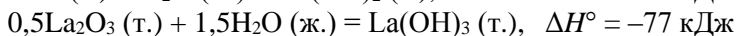
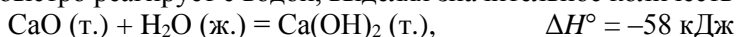
Тугоплавкие оксиды скандия, иттрия и лантана $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при нагревании металлов с кислородом:



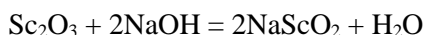
Также их можно получить при прокаливании гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ и солей $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Студнеобразные белые осадки гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ образуются при взаимодействии солей Э^{3+} с растворами щелочей или с водным раствором аммиака:



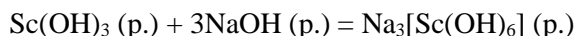
Свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ и гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ элементов IIIB подгруппы закономерно изменяются при переходе от Sc к La – их основной характер возрастает; $\text{La}(\text{OH})_3$ – сильное основание, напоминающее $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Подобно CaO, оксид лантана La_2O_3 быстро реагирует с водой, выделяя значительное количество теплоты:



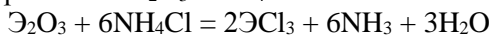
В реакции сплавления Sc_2O_3 со щелочью проявляются амфотерные свойства этого оксида:



Гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – слабое основание с признаками амфотерности и, подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$, растворяется в избытке раствора щелочи с образованием комплексной соли:



Соли элементов подгруппы скандия многочисленны. Хлориды ЭCl_3 можно получить прямым синтезом или действием хлора на нагретую смесь $\text{Э}_2\text{O}_3$ с углеродом, а также нагреванием $\text{Э}_2\text{O}_3$ с NH_4Cl :



Хлориды, бромиды, иодиды элементов IIIB подгруппы хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты; фториды ЭF_3 малорастворимы в воде, их получают действием фторидов щелочных металлов в растворе на соли Sc, Y, La. Сульфаты $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ получают по реакции взаимодействия $\text{Э}_2\text{O}_3$, $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ с H_2SO_4 , они образуют кристаллогидраты, растворимые в воде. Нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ получают, действуя HNO_3 на металлы или их оксиды, кристаллогидраты имеют состав $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Y}, \text{La}$), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Малорастворимые карбонаты $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ образуются при взаимодействии растворов $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ с карбонатом натрия или калия, а также при взаимодействии $\text{Э}(\text{OH})_3$ с CO_2 . Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ металлов получают нагреванием металлов с серой.

Ионы элементов подгруппы скандия склонны к комплексообразованию. В кристаллогидратах и водных растворах существуют аквакомплексные ионы $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. Соли ЭF_3 , $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ образуют с соответствующими солями щелочных металлов комплексные соединения $\text{M}_n^+ [\text{ЭF}_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$); $\text{M}_3^+ [\text{ЭX}_3]$ ($\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Комплексы с сульфат-, нитрат-, карбонат-анионами в растворах сравнительно легко диссо-

цируют, они ближе по свойствам к двойным солям. Наиболее устойчивы фторидные комплексы скандия $M_3^+[ScF_6]$.

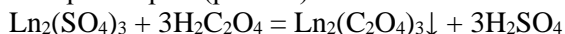
Оксиды редкоземельных элементов E_2O_3 получают прямым синтезом, прокаливанием карбонатов, гидроксидов, оксалатов при 800–1200 °С:



По свойствам оксиды напоминают оксиды Ca, Sr, Ba. Для Ce, Pr, Tb при прокаливании получают оксиды состава CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 . Все оксиды РЗЭ – очень прочные соединения с высокими теплотами образования (так, для La_2O_3 $\Delta H_f^\circ = -598,3$ кДж/моль); тугоплавки ($t_{пл} \sim 2200$ °С), в воде почти не растворимы, но реагируют с ней с образованием гидроксидов. Оксиды имеют основной характер, но основность уменьшается от La к Lu, что связано с уменьшением радиусов атомов и ионов РЗЭ и увеличением их потенциалов ионизации по ряду. Гидроксиды $Ln(OH)_3$ получают действием щелочей или NH_4OH на растворы солей. Гидроксиды имеют преимущественно основной характер, но основность их уменьшается по ряду от La к Lu.

Галогениды получают действием соответствующих кислот на гидроксиды, карбонаты или металлы. Фториды получают действием раствора HF или ее солей на водные растворы солей РЗЭ. Галогениды, за исключением фторидов, хорошо растворимы в воде. Фториды растворяются во фторидах щелочных металлов с образованием комплексов состава $M_3[LnF_6]$ ($M - Na^+, K^+, NH_4^+$).

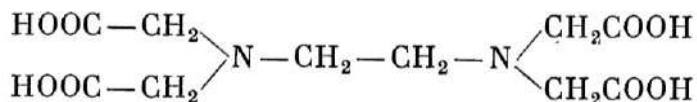
Для лантаноидов известны соли кислородсодержащих кислот: сульфаты, нитраты, броматы и так далее. Из них карбонаты, фосфаты и оксалаты малорастворимы в воде. Нитраты и сульфаты кристаллизуются в виде кристаллогидратов с количеством воды от 2 до 15 молекул. Для РЗЭ характерна способность образовывать двойные соли. Наиболее важными являются двойные нитраты и сульфаты: $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$. По растворимости двойные сульфаты и нитраты делят на две группы: церия (сульфаты РЗЭ от La до Eu) и иттрия (сульфаты РЗЭ от Gd до Lu). Сульфаты группы церия умеренно растворимы в сульфате натрия, а сульфаты иттриевой группы растворимы в нем хорошо. Это свойство используется для разделения РЗЭ. Оксалаты $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ получают, добавляя щавелевую кислоту или ее соль к нейтральным или слабокислым растворам (pH 2–3) солей РЗЭ:



Оксалаты выпадают в виде белого творожистого осадка, который при нагревании становится кристаллическим. В большинстве случаев оксалаты кристаллизуются с 10 молекулами воды.

В качестве лигандов в комплексах лантаноидов могут выступать как неорганические, так и органические соединения. Способность к образованию комплексов и их устойчивость возрастают с увеличением атомного номера элемента, с уменьшением ионного радиуса от La к Lu. Лантаноиды образуют комплексные соединения в основном с кислородсодержащими лигандами. Это объясняется отчасти неспособностью внутренних f -орбиталей к гибридизации, которая

могла бы привести к образованию прочных ковалентных связей, а также тем, что ионы РЗЭ являются 8-электронными катионами (s^2p^6), образующими преимущественно электростатические связи с донорными атомами кислорода, фтора, азота. Прочные комплексы катионы РЗЭ образуют с комплексонами; такие комплексы называются «хелатными» – клешневидными. Комплексонами называют группу α -аминополикарбоновых кислот, у которых два или три атома водорода при атомах азота замещены алкилкарбоксильными группами. В хелатах связь осуществляется через атомы азота и атомы кислорода карбоксильных группировок. Устойчивость хелатов увеличивается от La к Lu. Хелатные комплексы лантаноидов образуются с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $C_{10}H_{16}O_8N_2$, H₄ЭДТА



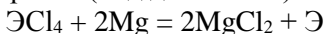
(β_1 $[\text{LnЭДТА}]^-$ в ряду $\text{La}^{3+}-\text{Lu}^{3+}$ изменяются от 10^{15} до 10^{19}). В растворе РЗЭ с ЭДТА образуют комплексы состава $[\text{LnЭДТА}]^-$, протонированные комплексы $[\text{LnHЭДТА}]$, гидроксокомплексы $[\text{LnЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$. Состав комплексов зависит от pH среды и изменяется с его повышением:



У комплексов $[\text{LnЭДТА}]^-$ цериевой подгруппы во внутреннюю сферу входят два атома азота и три карбоксильные группы, у элементов иттриевой подгруппы – два атома азота и все четыре карбоксильные группы.

Элементы подгруппы титана

Распространение элементов в природе, получение металлов и их применение. Содержание в земной коре титана, циркония и гафния составляет $6 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $3,2 \cdot 10^{-4}$ % (мас.) соответственно. Титан довольно распространен в природе, а цирконий и гафний – сравнительно редкие элементы. Титан встречается в минералах ильмените FeTiO_3 и рутиле TiO_2 , а также содержится в некоторых железных рудах. Цирконий входит в состав минералов цирконила ZrSiO_4 и бадделеита ZrO_2 . Для гафния собственных минералов не найдено. В виде примеси он всегда содержится в рудах циркония. В свободном состоянии элементы подгруппы титана обычно получают путем восстановления их хлоридов магнием при 900°C в атмосфере аргона (под давлением):



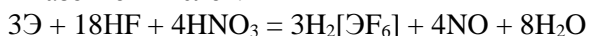
Наиболее чистые образцы Ti, Zr и Hf получены путем термического разложения на раскаленной вольфрамовой проволоке паров их тетраидов под уменьшенным давлением.

Титан и цирконий применяются в качестве самостоятельных конструкционных материалов: титан, обладающий высокой термической и коррозионной стойкостью, используется в самолетостроении, цирконий (освобожденный от примеси гафния) является одним из важнейших конструкционных материалов при

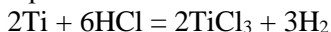
сооружении атомных реакторов. Добавка к стали всего 0,1 % титана придает ей твердость и эластичность, что делает такую сталь очень хорошим материалом для изготовления рельсов, вагонных осей, колес и т.д. Гафний находит использование главным образом в электронной технике и ядерной энергетике (как поглотитель нейтронов).

Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы титана.

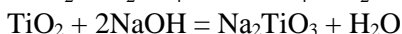
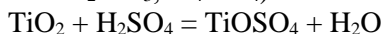
По физическим свойствам элементы подгруппы титана являются типичными металлами, имеющими вид стали. При обычных условиях титан, цирконий и гафний устойчивы к химическим реагентам. При высоких температурах Ti, Zr и Hf становятся очень активными. В этих условиях они энергично соединяются не только с галогенами (ЭГ_4 , 150–400 °С), кислородом и серой (выше 500 °С), но и с углеродом (ЭС) и азотом (ЭN, выше 800 °С). Их порошки способны поглощать большие количества водорода. Лучшим растворителем для них является смесь плавиковой и азотной кислот:



Металлы в ряду напряжений стоят до водорода. Под действием HF титан переходит в трехвалентное состояние, а цирконий и гафний – в четырехвалентное. Титан при нагревании растворяется в соляной кислоте:



Соединения четырехвалентных элементов подгруппы титана устойчивы и имеют наибольшее практическое значение. Возможными формами существования четырехвалентных элементов являются: гидратированные катионы Э^{+4} (цирконий, гафний); диоксиды ЭO_2 , ковалентные жидкости (TiCl_4); оксокатионы ЭO^{2+} ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, TiOSO_4); анионы ЭO_3^{2-} , ЭO_4^{4-} , ЭF_6^{2-} , $[\text{Э}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ и др. В пределах IVB подгруппы наблюдается усиление основных свойств ЭO_2 (это очень тугоплавкие и практически не растворимые ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей соединения). Диоксид титана амфотерен, практическое применение находит при изготовлении хорошей белой краски (титановые белила). Диоксид циркония ZrO_2 – более основной оксид и в избытке щелочи не растворяется. Так, TiO_2 , проявляя амфотерность, растворяется в конц. H_2SO_4 (образуется сульфат титанила TiOSO_4), в расплавах MOH и M_2CO_3 (образуются мета- и ортотитанаты M_2TiO_3 , M_4TiO_4):



Оксид циркония ZrO_2 растворяется в конц. HF (образуется ZrF_4 , H_2ZrF_6), в расплавах MOH и M_2CO_3 (образуются метацирконаты M_2ZrO_3).

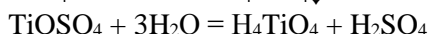
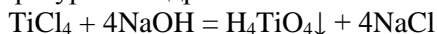
Поскольку TiO_2 обладает слабыми основными свойствами, в расплаве диоксида существует титанил-ион



В водных растворах акваионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ не существуют, так как они являются сильными кислотами. Из растворов могут быть выделены соединения ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), содержащие оксоформы титана(IV). Простой титанил-ион TiO^{2+} , по-видимому, не существует ни в раство-

рах, ни в кристаллических соединениях. В структуре $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружены цепи $(\text{TiO})_n^{2n+}$. Это же относится к понятиям «циркони́л»- и «гафни́л»-ионы.

Отвечающие диоксидам ЭO_2 гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_4$ ($\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) представляют собой студенистые осадки, почти нерастворимые в воде, но легко образующие коллоидные растворы. Известны две кислоты титана(IV) – студнеобразная амфотерная ортотитановая (α -титановая) H_4TiO_4 и более инертная метатитановая (β -титановая) H_2TiO_3 (приведенные формулы условны, состав кислот соответствует $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Кислота α -титановая образуется при взаимодействии со щелочами и карбонатами M_2CO_3 соединений титана(IV), находящихся в кислом растворе, а также при низкотемпературном гидролизе оксосолей:

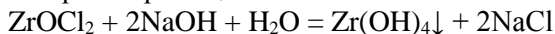


Кислота H_2TiO_3 (β -титановая кислота) образуется путем высокотемпературного гидролиза TiCl_4 , а также при нагревании α -титановой кислоты:

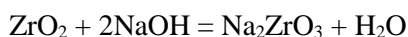


Кислоты H_4TiO_4 и H_2TiO_3 – очень слабые кислоты. Кислота α -титановая растворяется в неорганических кислотах, а H_2TiO_3 – только в HF и при нагревании в конц. H_2SO_4 . При длительном хранении H_4TiO_4 переходит в H_2TiO_3 .

При переходе от Ti к Zr и Hf кислотные свойства гидроксидов ослабевают, а основные усиливаются. Гидроксиды циркония и гафния получают взаимодействием их оксосолей с раствором щелочи:

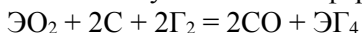


Соли гидратов диоксидов с ионами металлов – титанаты, цирконаты и гафнаты – получают сплавлением диоксидов с оксидами, карбонатами элементов или щелочами:



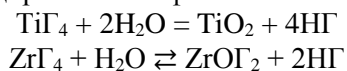
При сплавлении со щелочами H_2TiO_3 образует в зависимости от количества щелочи орто-, мета- или полититанаты. Для образующихся солей наиболее характерны составы $\text{M}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{M}_4\text{ЭO}_4$ (где M – одновалентный металл). Большинство их нерастворимо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу. Титанат бария BaTiO_3 является сегнетоэлектриком, обладает сверхвысокой диэлектрической проницаемостью в широком интервале температур. Сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 обусловлены возможностью смещения ионов Ti^{4+} от средних положений в кристаллической решетке. Такое смещение ведет к возникновению внутренних дипольных моментов, способных ориентироваться по внешнему полю. Титанат бария используется для изготовления электрических конденсаторов исключительно большой емкости и генерации мощных ультразвуковых волн.

Галогениды титана, циркония и гафния состава ЭГ_4 получают обычно прокаливанием смеси диоксида элемента с углем в атмосфере галогена:



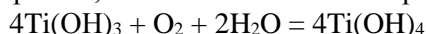
Характер галогенидов при переходе от Ti к Zr существенно изменяется. Так, TiCl_4 представляет собой при обычных условиях ковалентную, дымящую на

воздухе жидкость, а $ZrOCl_2$ является типичной солью. Поскольку в подгруппе увеличиваются основные свойства четырехвалентных элементов, то гидролиз галогенидов $ЭГ_4$ протекает с образованием продукта полного гидролиза у титана и оксогалогенидов – у циркония и гафния:

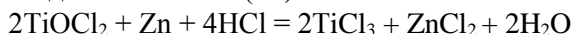


Для тетрагалогенидов характерно комплексообразование с соответствующими галогеноводородными кислотами и их солями. Комплексные соединения с общей формулой $M_2ЭГ_6$ (М – одновалентный металл) хорошо кристаллизуются и подвергаются гидролизу гораздо меньше, чем исходные галогениды $ЭГ_4$. Это указывает на устойчивость комплексных ионов $ЭГ_6^{2-}$ в растворе.

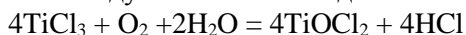
Производные трехвалентных элементов характерны лишь для титана. Темно-фиолетовый оксид Ti_2O_3 ($t_{пл} = 1820^\circ C$) может быть получен прокаливанием TiO_2 до $1200^\circ C$ в токе водорода. В воде Ti_2O_3 практически нерастворим. Гидроксид титана(III) образуется в виде темно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трехвалентного титана. Он имеет основные свойства, в избытке щелочи не растворяется, легко окисляется кислородом воздуха:



Фиолетовый порошок $TiCl_3$ может быть получен пропусканием смеси паров $TiCl_4$ с избытком водорода сквозь нагретую до $650^\circ C$ трубку. Треххлористый титан образуется также в растворе при действии водорода в момент выделения ($Zn + кислота$) на соединения титана(IV):



При этом бесцветный раствор титана(IV) окрашивается в характерный для ионов $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ фиолетовый цвет, и из него может быть выделен кристаллогидрат состава $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. При стоянии в открытом сосуде раствор $TiCl_3$ постепенно обесцвечивается ввиду окисления Ti^{3+} до Ti^{4+} кислородом воздуха:

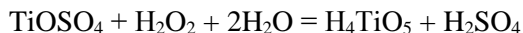


Получены и другие галогениды титана(III). Трифторид TiF_3 образуется при растворении титана в HF или при высокотемпературном восстановлении (Si, Mg) TiF_4 ; $TiBr_3$ – при растворении титана в конц. HBr или при восстановлении $TiBr_4$ цинком в кислой среде; TiI_3 – при электрохимическом восстановлении TiI_4 в растворе, содержащем HI . Соединения трехвалентных циркония и гафния менее стойки, чем соединения титана(III). Трихлорид $ZrCl_3$ получают восстановлением $ZrCl_4$ алюминием, трибромиды $ZrBr_3$, $HfBr_3$ – восстановлением $ZrBr_4$ и $HfBr_4$ алюминием и водородом.

Для каждого элемента подгруппы титана с ростом степени окисления усиливается кислотная функция оксидов: TiO – основной оксид (растворяется в разбавленных кислотах), у оксида Ti_2O_3 преобладает основной характер, TiO_2 – амфотерный оксид с небольшим преобладанием кислотных свойств. При переходе от Ti к Hf основные свойства оксидов усиливаются. Повышение степени окисления элемента отвечает уменьшению степени ионности связи в его соеди-

нениях. Так, если дигалогениды ЭГ₂ (например, TiCl₂) сходны с солями, то TiCl₄ следует отнести к галогенангидридам.

Соединения элементов IVB подгруппы образуют сравнительно устойчивые пероксидные соединения:



На образовании кислоты H₄TiO₅, имеющей светло-оранжевую окраску, основано колориметрическое определение титана.

14.2. Семинар 15. Закономерности в изменении свойств соединений элементов подгруппы скандия, семейства лантаноидов и элементов подгруппы титана

1. Сравнительная характеристика элементов подгруппы скандия и семейства лантаноидов.

2. Закономерности в изменении свойств атомов, химических свойств простых веществ, соединений, устойчивости комплексов РЗЭ.

3. Общая характеристика элементов подгруппы титана, отличия и сходства их с элементами подгруппы германия и подгруппы скандия, изменение свойств в ряду Ti–Zr–Hf.

4. Основы ионообменного и экстракционного разделения элементов, близких по химическим свойствам.

Упражнения

1. Постройте и проанализируйте график зависимости атомных радиусов, энергии ионизации $E_{\text{и1}}$ и суммы четырех последовательных энергий ионизации от порядкового номера элементов подгруппы титана.

2. Почему скандий и иттрий обычно рассматривают вместе с лантаноидами?

3. Единственной ли причиной проявления степеней окисления, отличных от +3, является стремление атомов РЗЭ приобрести конфигурации f^0, f^7, f^{14} ?

4. Укажите число неспаренных электронов в ионах Pr³⁺, Sm²⁺, Gd³⁺, Tb⁴⁺.

5. Объясните различия в основности РЗЭ на примере свойств соответствующих катионных кислот [Ln(H₂O)_n]³⁺.

6. Какому электронному переходу соответствует красно-фиолетовая окраска иона [Ti(H₂O)₆]³⁺?

7. Объясните изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду Ti(OH)₂–Ti(OH)₃–Ti(OH)₄.

8. Как можно выделить отдельные редкоземельные элементы из их смеси?

9. Прокомментируйте характер изменения энтальпий образования диоксидов элементов подгруппы титана:

ЭО ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
ΔH_f° , кДж/моль	–943,5	–1100,6	–1117,5

14.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Почему из водных растворов нельзя получить карбонат алюминия, но можно получить карбонат скандия?

2. Сравните гидролизуемость солей: ScCl_3 и LaCl_3 ; ScCl_3 и $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$.

3. Как можно получить безводный хлорид РЗЭ?

4. Биохимики часто относят ионы лантаноидов (Ln^{3+} , Ln^{2+}) к аналогам иона Ca^{2+} . Рассмотрите возможные причины сходства этих элементов.

5. При кипячении лантана в воде собрано 14,82 л (н. у.) газа. Определите массу лантана, вступившего в реакцию.

6. Рассчитайте молярную концентрацию катионов в насыщенных растворах оксалатов лантана(III) и иттербия(III) при 25 °С. Растворимость какого из указанных оксалатов меньше (приложение 3)?

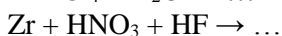
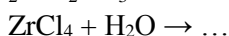
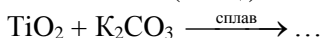
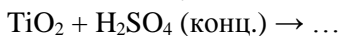
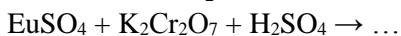
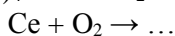
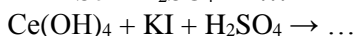
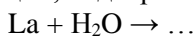
7. Какие координационные числа характерны для лантаноидов? Приведите примеры.

8. Какие ионы существуют в растворах $\text{TiO}_2 \cdot aq$ и $\text{ZrO}_2 \cdot aq$ в различных кислотах?

9. Как объяснить, что TiCl_4 плавится при более низкой температуре (–24,1 °С), чем TiCl_3 ($t_{\text{субл}} \approx 430$ °С)?

10. Как перевести оксиды TiO_2 и ZrO_2 в растворимые в воде соединения? Напишите уравнения реакций.

11. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



12. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

14.4. Образец теста

1. В ряду Sc–Y–La значения сумм трех последовательных энергий ионизации атома:

- а) последовательно увеличиваются;
- б) сначала увеличиваются, затем уменьшаются;
- в) последовательно уменьшаются;
- г) сначала уменьшаются, затем увеличиваются.

2. Для комплексов Sc^{3+} наиболее характерным координационным числом является:

- а) 6; б) 7; в) 8; г) 9.

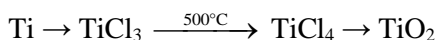
3. Степень гидролиза солей в ряду 4f-элементов:

- а) сначала уменьшается, затем увеличивается;
б) монотонно уменьшается;
в) сначала увеличивается, затем уменьшается;
г) монотонно увеличивается.

4. Согласно критерию Пирсона ионы Ln^{3+} являются:

- а) мягкими кислотами;
б) жесткими кислотами;
в) мягкими основаниями;
г) жесткими основаниями.

5. Осуществите цепочку превращений (составьте уравнения соответствующих реакций):



14.5. Лабораторная работа 17. Получение и свойства соединений редкоземельных элементов, титана и циркония

Получение и свойства соединений редкоземельных элементов

Для выполнения опытов можно использовать соль отдельного РЗЭ (нитрат, хлорид), либо смесь солей различных РЗЭ. Из солей церия(IV) используют $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Соединения церия(IV) в лаборатории можно получить окислением соединений церия(III) в кислой или щелочной средах. Отходы солей РЗЭ в ходе выполнения опытов собираются и сдаются лаборанту.

1. *Получение и свойства гидроксида РЗЭ.* К 1 мл раствора соли лантаноида (кроме солей трех- и четырехвалентного церия) по каплям прибавляйте раствор NaOH или NH_4OH до выпадения студенистого осадка, который при нагревании превращается в творожистую массу. Полученный осадок разделите на три части и проверьте его растворимость в избытке растворов HCl, NaOH и NH_4OH . Напишите уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

2. *Получение и свойства гидроксида церия(III).* К 1 мл раствора нитрата или хлорида церия(III) прибавьте несколько капель раствора NaOH до образования осадка. Осадок разделите на две части, к одной части прилейте несколько капель пероксида водорода, вторую часть оставьте стоять на воздухе несколько часов. Отметьте изменение цвета осадка гидроксида церия(III) в обоих случаях. С чем это связано? Напишите уравнения реакций, сделайте вывод о свойствах $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

3. *Получение малорастворимых солей лантаноидов.* К нескольким каплям раствора соли РЗЭ по каплям прибавьте раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Испытайте отношение полученного осадка к раствору HCl.

К слабокислому раствору соли РЗЭ (5–6 капель) в двух пробирках прибавьте по каплям растворы щавелевой кислоты и фторида натрия соответственно. Исследуйте действие избытка осадителя на оксалат и фторид лантаноида.

4. *Получение и свойства соединений церия(IV)*. К 2 мл раствора сульфата церия(III), подкисленного разбавленной серной кислотой, добавьте микрошпателем порцию персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, смесь кипятите до разложения избытка персульфата (для сохранения начального объема раствора прибавляйте воду). Появление желтой окраски раствора свидетельствует об окислении церия(III). Полученный раствор или раствор любой соли церия(IV) (сульфат, нитрат) испытайте на отношение к растворам щелочи и иодида калия. Запишите свои наблюдения и уравнения реакций, укажите на отличия в свойствах (кислотно-основных, окислительно-восстановительных) соединений церия(III) и церия(IV).

Получение, свойства соединений титана и циркония

Опыты по изучению свойств титана можно проводить с раствором TiCl_4 в хлористоводородной кислоте (*тяга!*) либо с раствором оксосульфата титана(IV) TiOSO_4 , полученного сплавлением TiO_2 с пиросульфатом калия. Для изучения свойств циркония используют оксонитрат $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксохлорид $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Отходы солей титана и циркония в ходе работы собираются и сдаются лаборанту.

5. *Получение оксосульфата титана(IV)*. В фарфоровом тигле в течение 5–10 мин сплавьте (*тяга!*) одну порцию (отмерьте микрошпателем) TiO_2 с пятикратным количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Смесь нагрейте до образования прозрачного расплава, избегая сильного выделения серного ангидрида. Охлажденный плав растворите в разбавленной H_2SO_4 . Если сплавление проведено правильно, то не должен оставаться нерастворимый остаток. Напишите уравнение реакции получения TiOSO_4 .

6. *Получение и свойства гидроксидов титана(IV) и циркония*. К части раствора оксосульфата титана или тетраоксида титана в HCl , к раствору соли циркония по каплям прибавляйте раствор NH_4OH . Осадкам дайте отстояться, слейте раствор, промойте осадки водой методом декантации. Конечные продукты осаждения $\text{TiO}_2 \cdot aq$ ($\text{pH}_{\text{осажд}} < 0$) или $\text{ZrO}_2 \cdot aq$ ($\text{pH}_{\text{осажд}} \approx 1$) испытайте на действие растворов NaOH и HCl . Часть осадка $\text{TiO}_2 \cdot aq$ (α -титановая кислота, H_4TiO_4) взболтайте в пробирке с водой, прокипятите и испытайте отношение образовавшейся β -титановой кислоты H_2TiO_3 к кислотам и щелочам. Напишите уравнения реакций. Сравните свойства гидроксидов четырехвалентных титана и циркония, объясните, почему $\text{ZrO}_2 \cdot aq$ (или $\text{HfO}_2 \cdot aq$) осаждаются при более высоких значениях pH, чем $\text{TiO}_2 \cdot aq$.

7. *Гидролиз тетраоксида титана (тяга!)*. В фарфоровую чашку налейте 5 мл воды и внесите несколько капель TiCl_4 . Поднесите к чашке лакмусовую бумагу, смоченную водой. Что наблюдается? Дайте объяснения.

8. *Получение пероксидного соединения титана*. К 5–6 каплям раствора соли титана(IV) (TiCl_4 или TiOSO_4) прибавьте несколько капель 3 %-ного раствора H_2O_2 . Что наблюдается? Запишите уравнение реакции. К полученному пероксидному соединению титана прибавьте по каплям избыток раствора NaF или NH_4F . Чем объясните исчезновение окраски?

9. *Получение и свойства соединений титана(III)*. В пробирку налейте 5–6 мл подкисленного серной кислотой TiOSO_4 , прилейте 3 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и внесите 2–3 кусочка цинка. Наблюдайте изменение окраски раствора. Не сливая полученного раствора с цинка, отберите ~ 2 мл раствора и оставьте пробирку на воздухе. Что наблюдается? В слабо-розовый раствор KMnO_4 (5–6 капель) внесите несколько капель соли титана(III), отметьте изменения окрасок исходных растворов, напишите уравнения проделанных реакций. Оставшийся раствор $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ слейте с цинка в пробирку и быстро прилейте к нему 10 %-ный раствор NaOH до образования осадка гидроксида титана(III). Испытайте отношение $\text{Ti}(\text{OH})_3$ к кислоте, щелочи, кислороду воздуха. Напишите уравнения всех проделанных реакций, сделайте вывод о свойствах $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Сравните свойства (кислотно-основные, окислительно-восстановительные и др.) соединений титана(IV) и титана(III).

14.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Используя приведенные ниже стандартные энтальпии образования кристаллических тетраидридов титана и циркония, сделайте выводы относительно зависимости между термодинамической устойчивостью тетраидридов титана и циркония и устойчивостью степеней окисления этих элементов:

Ml_4 (т.)	TiI_4	ZrI_4
ΔH_f° , кДж/моль	–424	–544

2. Известно, что у металлов подгруппы титана высокая стойкость к окислителям. Но возможно в некоторых случаях их самовозгорание на воздухе. Объясните эти факты.

3. Объясните, почему драгоценные камни, вырабатываемые из искусственно получаемых в электрической печи прозрачных кристаллов рутила, по красоте превосходят бриллианты.

4. Ортитановая (α -титановая) кислота своеобразно ведет себя при нагревании. Если ее нагревать слишком медленно, то при определенной температуре она раскалывается без изменения веса. У β -титановой кислоты такого эффекта не наблюдается. Объясните, почему так себя ведет α -титановая кислота.

5. Гафний сопутствует цирконию во всех рудах и минералах. Тортвейтит ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) – единственный собственный минерал редкого элемента скандия. Ионы гафния и циркония частично замещают скандий в кристаллической решетке этого минерала, причем это единственный минерал, в котором гафния больше, чем циркония. С чем это связано?

6. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Zirconium (Zr) is a chemical element of the fourth group of the periodic system. Content of this metal in the Earth's crust is about 0.02 % of its weight. It does not occur in free state. The most important minerals of this metal are zircon ZrSiO_4 , bade-

leyite ZrO_2 , eudialyte $(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrOH}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH}, \text{Cl})_2$. Zirconium is a silver-gray, shiny metal, highly flexible, and lends itself to mechanical treatment favourably. Zirconium has very low thermal neutron capture cross-section and a high melting point. Zirconium's melting point is 1855°C and its boiling point is 4371°C . Zirconium has an electronegativity of 1.33 on the Pauling scale. Zirconium doesn't have a biological role in the living organism. Basic methods of producing metallic zirconium are chloride, fluoride and alkaline processes. Therefore, the metal zirconium containing neither hafnium nor its alloys is used in the nuclear industry for the manufacture of fuel elements and fuel assemblies.

7. Цирконий, циркон, цирконит – все они используются в ювелирном деле, только каждый по-своему. Укажите химический состав этих веществ, приведите примеры изделий из них.

8. Титан используется для производства баллонов, в которых газы могут храниться длительное время под большим давлением. В американских ракетах типа «Атлас» сферические резервуары для хранения сжатого гелия сделаны из титана. Из титановых сплавов изготавливают баки для жидкого кислорода. С каким свойством титана связано это его применение?

9. Д.И. Менделеев сделал достаточно точное описание не только свойств неизвестного элемента экабора, что означало «следующий за бором», но и почти точно указал его атомный вес (по его предположению – 44). Каким методом это было сделано? Выполните все эти расчеты.

10. Разработаны материалы, которые, будучи сильно деформированными на холоде, при нагревании вновь принимают первоначальную форму. Один из таких «памятливых» материалов представляет собой интерметаллическое соединение титана и никеля, отличающееся высокой прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Проволоке из этого материала можно придать форму радиоантенны и сжать ее в небольшой шар. После нагревания этот шар снова превратится в антенну. Чем обусловлено такое свойство материала?

11. Элемент европий назван чрезвычайно удачно: именно его используют в банкнотах евро для защиты от фальшивомонетчиков. Объясните, на каком свойстве атомов европия основано определение фальшивых банкнот.

12. Какие свойства циркония позволили применять его в нейрохирургии? Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и иногда даже нити для наложения швов при операциях на мозге.

13. В мире более 50 % работ по зубопротезированию выполнены керамикой на основе оксида металла М. Протезирование керамикой на основе оксида этого металла позволяет добиться безупречного вида. Коронки смотрятся максимально естественно при любом освещении. По прочности оксид металла М превосходит сам металл. Что это за металл?

14. Фианит (создан в физическом институте Академии наук СССР) – один из самых популярных ювелирных материалов. Этот искусственный камень не только красив, но и обладает уникальными физическими свойствами, сближающими его с алмазом. Ограненные фианиты своим блеском и игрой света схо-

жи с бриллиантом. Фианит бывает не только бесцветным. Его окраска зависит от того, какие примеси добавлены при изготовлении. Она может быть самой различной: ярко-красной, розовой и розово-фиолетовой, вишневой, оттенков зеленого. Богатый выбор цветов позволяет использовать фианит в качестве имитации разных драгоценных и полудрагоценных камней: аметиста, граната. Добавляя те или иные примеси, можно получить и некоторые оптические эффекты. Например, смену цвета в зависимости от освещения, как у александрита. Другие названия фианита – «кубический цирконий» или «кубик циркония». Что является основой этого синтетического камня?

14.7. Синтезы соединений лантана и титана

1. *Синтез дицитратолантаниата гексаамминкобальта(III)* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{LaCit}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cit}^{3-} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$). Для выделения из раствора лабильного комплексного иона $[\text{LaCit}_2]^{3-}$ можно использовать объемистый катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, при этом образуется малорастворимое соединение, содержащее комплексный катион и комплексный анион. Стехиометрические количества хлорида гексаамминкобальта(III), хлорида лантана и цитрата натрия в соответствии с мольным соотношением



растворите порознь в минимальных количествах воды. Слейте вместе растворы хлорида лантана и цитрата натрия, тщательно перемешивая смесь до полного растворения образующегося осадка цитрата лантана LaCit . Полученный раствор дицитратолантаниата натрия $\text{Na}_3[\text{LaCit}_2]$ влейте в раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, смесь упарьте на водяной бане до четверти первоначального объема. После охлаждения раствора выделяется осадок желтоватого цвета, который необходимо промыть ледяной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион и высушить на воздухе. Прокаливая при 920°C навеску полученной соли в предварительно прокаленном при указанной температуре и взвешенном тигле, можно проанализировать соль на содержание суммы оксидов Co_3O_4 и La_2O_3 .

Чем объяснить тот факт, что крупные анионы осаждают крупные катионы, и уменьшение диэлектрической проницаемости среды также часто способствует выделению осадков солей?

2. *Получение метатитаната кальция.* Смешайте количества обезвоженных диоксида титана и карбоната кальция в мольном соотношении 1 : 1. Смесь тщательно разотрите в ступке, увлажните, спрессуйте (желательно под большим давлением), прокалите в течение нескольких часов при $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ до получения плотной массы. Поскольку карбонат кальция термически стабилен, а у диоксида титана слабо выражены кислотные свойства, реакция может пройти не полностью. Поэтому реакцию массу после охлаждения слегка смочите водой, разотрите, спрессуйте и прокалите при той же температуре. Титанат кальция CaTiO_3 имеет серый цвет с желтоватым оттенком. К какому структурному типу принадлежит метатитанат кальция?

14.8. Задания для самостоятельной работы

1. Что такое «лантаноидное сжатие»? Как оно влияет на свойства лантаноидов?
2. Почему близки физические и химические свойства циркония и гафния? Приведите примеры сходства.

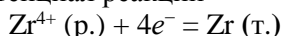
3. Объясните большое различие физических свойств у BCl_3 ($t_{\text{пл}} = -107^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 12,5^\circ\text{C}$) и LaCl_3 ($t_{\text{пл}} = 870^\circ\text{C}$).

4. Как изменяется способность к проявлению высшей степени окисления в ряду Ti-Zr-Hf ? Дайте объяснения.

5. При сплавлении TiO_2 взаимодействует с K_2CO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. О каких свойствах диоксида титана говорят эти реакции? Напишите их уравнения.

6. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в ряду $\text{TiCl}_2\text{--TiCl}_3\text{--TiCl}_4$? Как изменяется степень гидролиза в указанном ряду хлоридов титана?

7. Восстановительный потенциал реакции



$E^\circ = 1,5 \text{ В}$. Назовите элемент, который реагирует с водой так же, как и Zr .

8. Почему SF_6 существует, а SH_6 – нет; TiCl_4 существует, а TiH_4 – нет? Приведите другие аналогичные примеры. В чем заключается главная причина этого явления?

9. При полном взаимодействии титана с избытком хлороводородной кислоты собрано 1,79 л (н. у.) газа. Определите массу взятого для реакции титана.

10. Исходя из значений последовательных энергий ионизации скандия, объясните, почему $E_{\text{и1}}$ для Ga меньше, чем для Sc , хотя $E_{\text{и2}}$ и $E_{\text{и3}}$ намного больше? Обсудите причину больших значений $E_{\text{и2}}$ и $E_{\text{и3}}$ по сравнению с $E_{\text{и1}}$ для обоих металлов:

$E_{\text{и}}, \text{кДж/моль}$	$E_{\text{и1}}$	$E_{\text{и2}}$	$E_{\text{и3}}$
Sc	646	1235	2375
Ga	576	1971	2950

11. С чем связана менее интенсивная окраска трехзарядных катионов РЗЭ по сравнению с солями $3d$ -элементов?

12. Среди лантаноидов степень окисления +2 наиболее устойчива для европия. Объясните этот факт. Предложите способы восстановления трихлорида европия до дихлорида в газовой фазе и в растворе. Напишите уравнения реакций.

13. Известно, что интерметаллиды, например LaNi_5 , способны в мягких условиях поглощать, а при небольшом нагревании – выделять значительное количество водорода. Это используется при его хранении и транспортировке, а также в никель-металлгидридных электролитических аккумуляторах. На каких обратимых реакциях основано действие такого аккумулятора, в котором в качестве элемента используется LaNi_5 ? Какое вещество берут в качестве электролита?

14. Часто говорят, что титан (в виде сплавов) – металл хирургов. Перечислите свойства титановых сплавов, которым они обязаны применению в медицине (титановые имплантаты, проволоочная сетка для пластики мягких тканей, титановая монополь и др.).

Тема 15. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ

15.1. Теоретическая часть

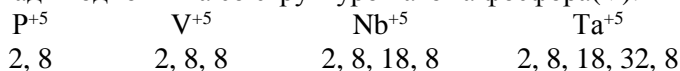
Общая характеристика. Электронные конфигурации атомов элементов подгруппы ванадия в основном состоянии приведены в табл. 16; для атомов ванадия и тантала валентные электроны – $(n-1)d^3ns^2$ ($3d^34s^2$, $5d^36s^2$), для атома ниобия – $(n-1)d^4ns^1$ ($4d^45s^1$). Высшая степень окисления, наиболее характерная для элементов данной подгруппы, +5. Другие степени окисления (+2, +3, +4) характерны для ванадия и мало характерны для ниобия и тантала.

Таблица 16

Характеристики атомов и свойства металлов элементов подгруппы ванадия

Атом, металл	Электронная конфигурация	r_a , Å	$E_{и1}$, кДж/моль	СО	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$\Delta H_{атомиз}$, кДж/моль
V	[Ar] $3d^34s^2$	1,34	650	+2, +3, +4, +5	1920	3377	459
Nb	[Kr] $4d^45s^1$	1,45	664	(+3), (+4), +5	2467	4927	693
Ta	[Xe] $4f^{14}5d^36s^2$	1,46	761	(+4), +5	2977	5427	754

В соответствии с учением об электронных аналогах, элементы подгруппы ванадия являются неполными электронными аналогами фосфора. Среди элементов различают полные и неполные электронные аналоги. Полные аналоги имеют аналогичные электронные конфигурации во всех степенях окисления, что приводит к подобию химических свойств соединений элементов. К полным аналогам относятся элементы каждой главной и каждой побочной подгрупп больших периодов. Неполные электронные аналоги характеризуются сходными электронными конфигурациями лишь в некоторых степенях окисления. Так, элементы каждой побочной подгруппы (3–7 групп) и типический элемент третьего периода данной группы, имеющие одинаковое строение внешнего слоя только при высшей степени окисления и, соответственно, сходные свойства соединений, являются неполными электронными аналогами. В пятой группе системы только в характеристической (положительной, отвечающей номеру группы) степени окисления +5 структура внешней электронной оболочки элементов подгруппы ванадия однотипна со структурой атома фосфора(V):

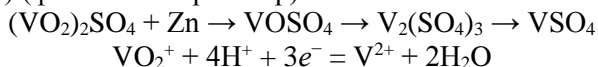


Действительно, для указанных элементов в пятивалентном состоянии характерны кислоты состава H_3EO_4 , HEO_3 , и закономерное уменьшение их силы наблюдается по ряду P–V–Nb–Ta. Особенно химические свойства ванадия в пятивалентном состоянии напоминают свойства типического элемента фосфора(V). Несмотря на то, что оксованадаты по химическим свойствам и строению имеют мало общего с фосфатами, оксихлориды $POCl_3$ и $VOCl_3$ очень похожи – это легко гидролизующиеся ковалентные жидкости.

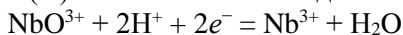
Хотя ниобий и тантал проявляют более выраженные металлические свойства, чем ванадий, но в степени окисления +5 они похожи на неметаллы: не об-

разуют катионов M^{5+} и в основном входят в состав анионов (NbO_4^{3-} , $Ta_2O_7^{4-}$, $[NbOF_5]^{2-}$). Имеются существенные отличия между элементами подгруппы ванадия и элементами главной подгруппы:

– в отличие от главной подгруппы в подгруппе ванадия сверху вниз убывает тенденция к образованию низких степеней окисления. Например, реакция восстановления элемента(V) цинком в кислой среде (H_2SO_4) легко протекает для соединений ванадия(V) (желтый раствор), проходя через последовательное образование соединений ванадия(IV) (синий раствор), ванадия(III) (зеленый раствор), ванадия(II) (фиолетовый раствор):



В тех же условиях ниобий(V) восстанавливается до ниобий(III)



С танталом(V) данная реакция вообще не идет, так как для него более характерно пентавалентное состояние (а для – висмута трехвалентное);

– в отличие от главной подгруппы элементы подгруппы ванадия не бывают электроотрицательными, не дают газообразных ковалентных гидридов, как RH_3 , AsH_3 , а образуют твердые металлоподобные гидриды (Ta_2H , TaH).

Элементы подгруппы ванадия имеют много общего с *d*-элементами, особенно со стоящими рядом в периоде:

– у ванадия, как и у других легких элементов побочных подгрупп (Ti, Cr, Mn), легко достигаются низшие степени окисления (+2, +3, +4); атомы трех легких элементов первой вставной декады Ti, V, Cr, отличающиеся друг от друга на один валентный *d*-электрон, проявляют несколько степеней окисления, в высшей степени окисления дают кислотные гидроксиды:

Элемент	Ti	V	Cr
Валентные электроны	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$
Степень окисления	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +6
Высшие гидроксиды	H_2TiO_3	H_3VO_4	H_2CrO_4

– в низких степенях окисления эти элементы дают соединения с преимущественно ионным типом связи ($TiCl_2$, VCl_2 , $CrCl_2$), в высших – с преимущественно ковалентным ($TiCl_4$, VCl_4 , CrO_3);

– аналогия свойств ванадатов с хроматами, молибдатами, вольфраматами, марганатами, фосфатами проявляется также и в возможности их осаждения ионами тяжелых и щелочноземельных металлов (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+});

– кислотно-основные свойства соединений с увеличением степени окисления *d*-элемента изменяются от основных до кислотных; это имеет место в рядах: Ti_2O_3 – TiO_2 ; VO – V_2O_3 – VO_2 – V_2O_5 ; CrO – Cr_2O_3 – CrO_3 ;

– химические свойства соединений ванадия(III) напоминают свойства соединений титана(III), железа(III), хрома(III); соединения ванадия(II) напоминают соединения железа(II), цинка(II);

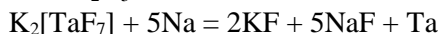
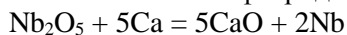
– как и все *d*-элементы, имеющие в качестве валентных не только *s*-, но и *d*-электроны, элементы подгруппы ванадия образуют комплексные соединения

с координационными числами 4, 6, 7 ($[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$);

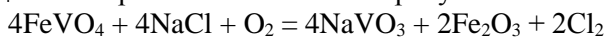
– для тяжелых элементов подгруппы ванадия – ниобия и тантала, как для Мо и W, характерно образование кластерных соединений, в которых при формально низких степенях окисления металлов (иногда не целочисленных) реализуются высокие ковалентности за счет образования связей металл-металл (в $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$ $\text{CO (M)} = +2,33$; в Nb_3Cl_8 $\text{CO (Nb)} = +2,67$; в Ta_6F_{15} $\text{CO (Ta)} = +2,5$). К образованию кластерных соединений склонны тяжелые переходные металлы, имеющие высокие энергии атомизации (Nb, Ta, Mo, W, Re; см. табл. 16, приложение 12), для таких металлов энергетически выгодно сохранять связи М–М. Признаками наличия связей М–М могут служить относительно более короткие расстояния между атомами металла в кластерном соединении по сравнению с расстояниями в металле, диамагнетизм, плохая растворимость, яркая окраска. Некоторые характеристики атомов элементов и свойства металлов подгруппы ванадия приведены в табл. 16.

В подгруппе ванадия по мере увеличения атомного номера элемента уплотняются электронные оболочки атомов. Об этом свидетельствует рост первой энергии ионизации и характер изменения атомных и ионных радиусов (см. табл. 16). Вследствие лантаноидного сжатия атомные и ионные радиусы Nb и Ta практически одинаковы, поэтому ниобий и тантал по свойствам ближе друг к другу, чем к ванадию. В самой подгруппе ванадия свойства первого элемента (V) отличаются от свойств более тяжелых (Nb, Ta), но это не значит, что между этими элементами нет аналогий. Такие аналогии имеются прежде всего у пятивалентных элементов, так как это валентное состояние является основным для ниобия и тантала.

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов подгруппы ванадия. Ванадий – распространенный элемент. Основные его минералы: патронит $\text{VS}_{2-2,5}$, алаит $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сульванит Cu_3VS_4 , ванадинит $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Ниобий и тантал – редкие и рассеянные элементы, обычно встречаются вместе, образуя минерал состава $\text{M}^{2+}(\text{ЭO}_3)_2$, где M^{2+} – Fe^{2+} или Mn^{2+} . При преобладающем содержании ниобия минерал называется колумбитом, при большем содержании тантала – танталитом ($\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$). Получают ванадий, ниобий и тантал металлотермическим способом из оксидов или комплексных фторидов:



Для технических целей обычно выплавляют феррованадий, феррониобий и ферротантал. Примерно половину всего производимого ванадия получают при переработке железных ванадийсодержащих руд. Руду обогащают гравитационным или магнитным методом, затем в доменном процессе большую часть ванадия переводят в чугун. При производстве стали из ванадиевого чугуна получают шлаки, содержащие FeVO_4 . Шлак прокаливают с NaCl в присутствии кислорода воздуха:



Обрабатывая образовавшийся метаванадат натрия разбавленной серной кислотой, получают V_2O_5 :



Для выделения металлического ванадия восстанавливают V_2O_5 алюминием. Наиболее чистый металл получают иодидным методом, по которому происходит термическое разложение VI_2 .

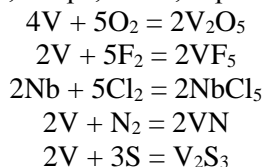
При производстве ниобия и тантала руды обогащают гравитационным, магнитным, флотационным, химическими методами. Полученные концентраты отделяют от примесей W, Sn, Fe, Mn, Pb, затем разделяют соединения Nb и Ta. Для этого используют различные способы: дробную кристаллизацию комплексных фторидов, ректификацию галогенидов, экстракцию комплексных фторидов органическими растворителями и др. Металлический ниобий получают нагреванием при $1700^\circ C$ смеси NbC с Nb_2O_5 при пониженном давлении (100–1000 Па) для удаления образующегося оксида углерода; металлотермическим (Na, K) восстановлением комплексного фторида $K_2[NbF_7]$, оксида Nb_2O_5 (восстановитель Al); электролизом расплавов $K_2[NbF_7]$ с добавкой KCl и NaCl. Аналогичными методами производят металлический тантал. При электролизе расплава $K_2[TaF_7]$ в него добавляют Ta_2O_5 .

Все эти металлы применяются как легирующие добавки к сталям. Добавка ванадия кроме прочности увеличивает коррозионную устойчивость, износостойкость и упругость сплавов. Металлы V, Nb и Ta и их сплавы – важнейшие материалы современной техники. Содержащие ванадий стали используют в автомобилестроении и военной технике. Соединения ванадия служат катализаторами в производстве серной кислоты, для процессов окисления спирта, гидрогенизации олефинов, получения фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т.д.

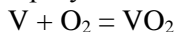
Ниобий и тантал нашли широкое применение благодаря таким практически ценным свойствам, как высокая температура плавления, значительная коррозионная стойкость, механическая прочность, малый коэффициент термического расширения. Эти металлы идут на изготовление быстрорежущих и коррозионно стойких сталей. Тантал применяется в химической промышленности, в частности в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию агрессивных сред, как катализатор в процессах получения искусственных алмазов, как материал в хирургии, например, из него изготавливают тонкую проволоку для соединения сухожилий, кровеносных сосудов и нервов. Из тантала делают тигли для плавки тугоплавких металлов. Ниобий – компонент сплавов для газовых турбин и реактивных двигателей. Сплавы ниобия и тантала используют в реактивной и космической технике (детали сверхзвуковых самолетов, ракеты, межпланетные станции). Еще более термостоек сплав Ta–W. Карбиды NbC и TaC применяют для производства металлорежущих инструментов.

Свойства металлов, соединения элементов подгруппы ванадия. В свободном состоянии ванадий, ниобий, тантал – тугоплавкие серебристые металлы, похожие на сталь. Очень высока температура плавления у тантала ($2977^\circ C$).

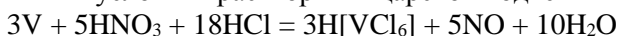
Ванадий, ниобий и тантал без нагревания химически инертны. При нагревании в атмосфере кислорода, фтора, хлора, азота, серы они окисляются:



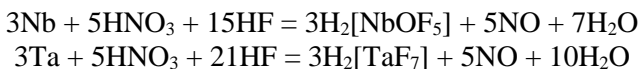
При горении ванадия на воздухе образуется оксид ванадия(IV):



Ванадий при обычных условиях растворим в царской водке



Растворим он в концентрированной плавиковой кислоте; при нагревании реагирует с азотной и концентрированной серной кислотами. Ниобий и тантал растворяются лишь в смеси плавиковой и азотной кислот с образованием анионных фторидных комплексов в высшей степени окисления:



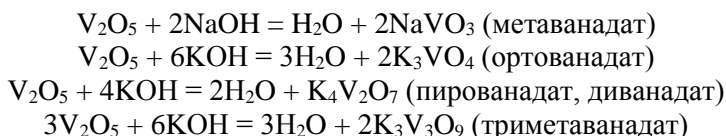
Образование различных продуктов реакции $H_2[NbOF_5]$ и $H_2[TaF_7]$ указывает на большую гидролизуюемость ниобия(V).

В присутствии окислителей ванадий, ниобий и тантал растворяются в щелочах:



Самым многочисленным классом соединений являются соединения в степени окисления +5. Для химии ванадия(V) свойственно образование оксокатионов: VO^{3+} – оксованадил-ион, VO_2^+ – диоксованадил. Подобно фосфору(V) и мышьяку(V) для ванадия(V) характерно образование полиоксоанионов ($[V_6O_{17}]^{4-}$).

Оксид V_2O_5 получают при сжигании металлического ванадия в кислороде под давлением, а также при гидролизе хлорида и бромидов ванадия(V). Оксид ванадия(V) незначительно растворяется в воде, при этом получается бледно-желтый раствор, содержащий метаванадиевую кислоту HVO_3 , которая сообщает раствору кислую реакцию. Оксид V_2O_5 проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных, но довольно медленно растворяется в щелочи, образуя различные ванадаты, а при растворении в кислоте – сернистый ванадил(V) $(VO_2)_2SO_4$:

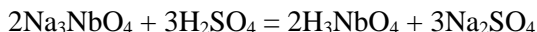


При взаимодействии пентаоксида со щелочами образуются соли ванадиевой кислоты, которые в зависимости от pH среды существуют либо в виде аниона ортованадиевой кислоты $(VO_4)^{3-}$, либо как производные полимеризованной ортованадиевой кислоты в виде изополиванадатов. Оксид V_2O_5 является наиболее сильным окислителем по сравнению с оксидами ниобия(V) и тантала(V). Так,

например, концентрированная соляная кислота окисляется оксидом ванадия до свободного хлора:

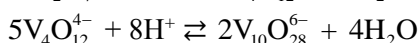
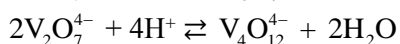
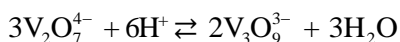
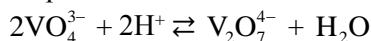


Оксиды пятивалентных ниобия и тантала (их получают прямым синтезом) нерастворимы в воде, трудно растворяются в кислотах, со щелочами взаимодействуют при сплавлении, образуя различные ниобаты и танталаты. Гидратированные оксиды $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ниобиевая и танталовая кислоты) образуются при действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной сильной кислоты:

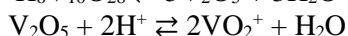
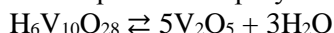


Ниобиевая и танталовая кислоты малорастворимы в воде, хорошо растворяются в HF , растворах щелочей и конц. H_2SO_4 . В ряду высших оксидов V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ослабевает кислотный характер.

Для оксоанионов ванадия(V) характерны кислотные свойства и склонность к полимеризации. В сильнощелочных растворах существует монованадат-ион, при снижении pH происходит самопроизвольное протонирование и дегидратация с образованием ди-, три-, тетра-, гекса-, окта-, декаванадат-ионов, например:



Образующаяся декаванадиевая кислота $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ находится в равновесии с V_2O_5 ; далее пентаоксид под действием протонов образует ванадил(V)-катионы VO_2^+ :

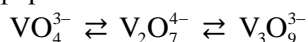


Существование ионов VO_2^+ в растворе или твердом состоянии достоверно не доказано.

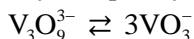
Состав водных растворов ванадатов зависит как от их концентрации, так и от pH раствора. С увеличением содержания ванадия в растворе растет тенденция к образованию поливанадиевых комплексов. Независимо от концентрации ванадия в сильнощелочных растворах существуют только ортованадат-ионы, в сильноокислых — лишь ионы VO_2^+ . Хотя в водных растворах разные формы ванадия(V) находятся в равновесии, однако в определенном интервале pH доминирует та или иная форма:

pH	14–13	13–8	~ 7	6–3	2–1
Доминирующая форма	VO_4^{3-}	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, VO_2^+

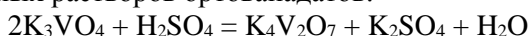
В водных концентрированных растворах ванадатов преобладают следующие находящиеся в равновесии формы:



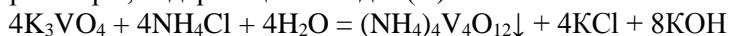
В разбавленных растворах существуют преимущественно две формы:



Процесс полимеризации оксосоединений ванадия(V) в кислых растворах сопровождается усилением окраски: первоначально почти бесцветный раствор Na_3VO_4 при прибавлении по каплям раствора H_2SO_4 приобретает сначала желтую, затем оранжево-желтую окраску (образование декаванадат-аниона $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$); из концентрированного раствора ванадата натрия затем выпадает оранжево-красный $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации можно выделить орто-, пиро- (ди-), тримета- и декаванадаты (многие из них образуют кристаллогидраты). Пированадаты получают кристаллизацией из подкисленных водных растворов ортованадатов:



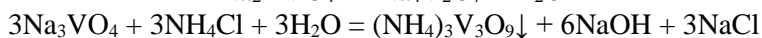
Тетраванадат аммония малорастворим, его получают действием солей аммония или NH_3 на растворы, содержащие ванадий(V):



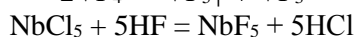
Декаванадаты, содержащие ионы $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, выделяются из водных растворов ванадатов при сравнительно небольших значениях pH (6–3) и высокой концентрации ванадия в растворе.

В процессе конденсации при образовании изополиванадат-анионов вместо тетраэдрического окружения в ионе VO_4^{3-} появляется октаэдрическое окружение атома металла шестью атомами кислорода. Образующиеся полианионы включают несколько октаэдров. Так, в сложном ванадате – минерале паскоите $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ – содержатся декаванадат-анионы, состоящие из 10 соединенных общими ребрами октаэдров VO_6 , решетка связывается водородными мостиками. В твердом состоянии изополианионы можно рассматривать как части плотно упакованной решетки из оксид-ионов с ионами металла, занимающими октаэдрические пустоты.

Твердые оксованадаты различного состава могут быть получены с помощью следующих реакций:

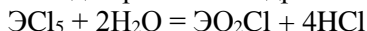


Для элементов(V) подгруппы ванадия известны соединения с галогенами. Кроме прямого синтеза возможны и другие способы получения:

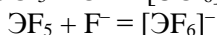
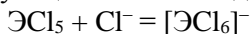


Галогениды так же, как и кислородные соединения, являются полимерами. Для них свойственна цепочечная структура, в которой структурной единицей является октаэдр. Многие галогениды ниобия и тантала в низких степенях окисле-

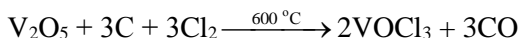
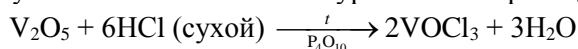
ния имеют кластерное строение. Например, Nb_6I_{11} содержит кластерный ион $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$. При растворении в воде протекает гидролиз галогенидов:



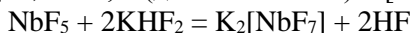
При растворении в соответствующих кислотах идет комплексобразование:



Галогениды пятивалентных элементов подгруппы ванадия – легкоплавкие вещества (температуры плавления лежат в интервале 20–300 °С), с преимущественно ковалентным типом связи. Пентафториды Nb и Ta в кристаллах состоят из тетрамерных молекул $(\text{ЭF}_5)_4$, а хлориды и бромиды Nb и Ta – из димерных молекул. Для ванадия пентахлорид не получен, но имеется оксохлорид – жидкое вещество, получаемое в соответствии с уравнениями реакций:



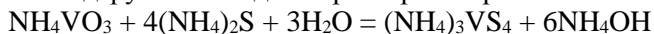
Оксохлорид ванадия VOCl_3 сходен с POCl_3 , фториды и оксофториды ниобия и тантала ЭF_5 и ЭOF_3 образуют многочисленные комплексные соединения, содержащие анионы $[\text{ЭF}_n]^{5-n}$, $n = 6, 7$ (для тантала и 8) и $[\text{ЭOF}_n]^{3-n}$, $n = 4, 5, 6$:



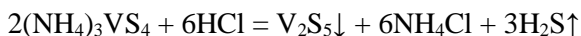
Высшие галогениды, оксогалогениды элементов подгруппы ванадия подвергаются гидролизу по схеме:



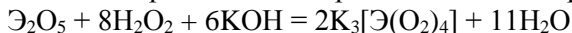
Для элементов подгруппы ванадия характерно образование тиосолей:



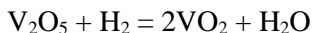
Они стабильны только в слабощелочной среде, при добавлении кислоты разлагаются:



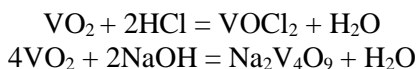
Для V, Nb, Ta также характерно образование перекисных соединений при взаимодействии оксидов с пероксидом водорода в щелочной среде:



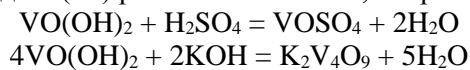
Соединения ванадия(IV) довольно многочисленны. За счет амфотерных свойств основными формами существования ванадия(IV) являются: V^{4+} (в кристаллах), VO^{2+} , $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$, VO_3^{2-} , $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$, $[\text{VOF}_5]^{3-}$, $[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Группа VO^{2+} (оксованадат(IV)-катион) сохраняется в разнообразных химических реакциях. Оксид ванадия(IV) VO_2 (темно-синие кристаллы) получают сплавлением оксида ванадия(V) со щавелевой кислотой или при восстановлении V_2O_5 , нагреванием без доступа воздуха смеси V_2O_3 и V_2O_5 :



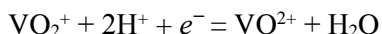
Также его можно получить высушиванием в вакууме $\text{V}(\text{OH})_4$. Оксид ванадия(IV) проявляет амфотерные свойства, малорастворим в воде, растворяется в кислотах и щелочах:



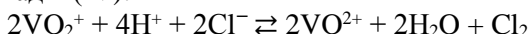
Он окисляется при нагревании на воздухе или под действием азотной кислоты. Гидроксид ванадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$ – синее амфотерное вещество. При растворении в кислотах образуются производные ванадил-катиона VO^{2+} , а при растворении в щелочах – ванадаты(IV) различного состава, например $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$:



В водных кислых растворах соединения ванадия(IV) получают восстановлением ванадия(V):

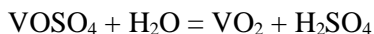


При кипячении раствора ванадила(V) с концентрированной HCl также получается соединение ванадия(IV):



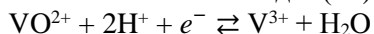
Гидратированный оксованадил(IV)-катион $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ имеет голубую окраску.

Получено много соединений ванадия(IV) и меньше – соединений ниобия(IV) и тантала(IV). Для ванадия(IV) известно больше анионных соединений, содержащих анион VO_3^{2-} . Оксиды NbO_2 и TaO_2 нерастворимы в кислотах и растворах щелочей. Тетрахлорид ниобия NbCl_4 получают как прямым синтезом, так и восстановлением NbCl_5 с помощью Nb или Al . При нагревании он диспропорционирует на NbCl_3 и NbCl_5 . Тетрахлорид тантала TaCl_4 получают восстановлением TaCl_5 алюминием. Это энергичный восстановитель (в отличие от VCl_4). Наиболее применим сульфат ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он разлагается при нагревании и гидролизуется в растворе:

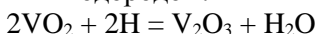


Сульфид ванадия(IV) VS_2 получают при действии кислот на растворы тиванадатов(IV), образующиеся при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с ванадатами(IV). Сульфиды NbS_2 и TaS_2 получают прямым синтезом.

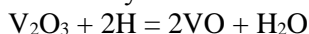
Основными формами существования ванадия(III) являются: V^{3+} , VO^+ , $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, VO_3^{3-} , $\text{V}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Слабоосновной оксид ванадия(III) V_2O_3 получают восстановлением при нагревании оксида V_2O_5 такими восстановителями, как H_2 , CO , KCN , S , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Иодоводородная кислота восстанавливает ванадий(IV) до иона ванадия(III):



Гидратированный ион $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет зеленую окраску, соли ванадия(III) гидролизуются, окисляются кислородом воздуха. Оксид V_2O_3 получают при восстановлении VO_2 атомарным водородом:

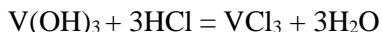


При дальнейшем восстановлении получают VO :

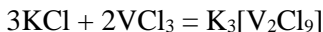
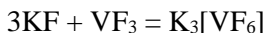


Гидроксид ванадия(III) $\text{V}(\text{OH})_3$ образуется в виде зеленого хлопьевидного осадка при взаимодействии солей ванадия(III) со щелочью или гидроксидом аммония без доступа воздуха; легко окисляется на воздухе, обладает слабо

основным характером и превращается в соли ванадия(III) при растворении в кислотах:



Галогениды ванадия(III) – кристаллические вещества. С галогенидами щелочных металлов образуют комплексные галогениды:



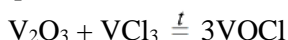
Трихлорид ванадия VCl_3 – кристаллическое вещество фиолетово-красного цвета, хорошо растворяется в воде; легко получается при нагревании тетрахлорида ванадия:



При нагревании в токе азота VCl_3 диспропорционирует:



Триiodид VI_3 и трибромид VBr_3 близки по свойствам к VCl_3 , но менее устойчивы. Так, VI_3 (темно-коричневые кристаллы) при 300 °С разлагается на VI_2 и I_2 . Получают VI_3 при взаимодействии ванадия и I_2 (120–250 °С). Известны кристаллогидраты тригалогенидов $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Существуют оксогалогениды VOG ; так, VOCl получают по реакции



Соединения ниобия(III) и тантала(III) представлены в основном галогенидами, многие из которых являются кластерами.

Конечным продуктом восстановления оксованадата(V) водородом в момент выделения (получается при действии металлического цинка на подкисленный раствор ванадата) является фиолетовый ион ванадия(II) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, легко окисляющийся кислородом воздуха. Соли ванадия(II) – сильные восстановители:

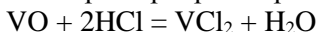


В кислом растворе ванадий(II) восстанавливает ион NO_3^- до NH_4^+ , ClO_4^- до Cl_2 , H^+ до H_2 . Для ванадия(II) характерны основные свойства, поэтому он входит в состав соединений в виде катионов V^{2+} , $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; в комплексных соединениях имеет КЧ = 6 ($[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Оксид ванадия VO – черно-серые кубические кристаллы, малорастворимые в воде, получают восстановлением V_2O_3 или V_2O_5 ванадием при 1750 °С:



Монооксид проявляет основной характер и растворяется в разбавленных кислотах



Оксиды NbO и TaO получают восстановлением соответствующего оксида E_2O_5 углеродом при 1100 °С и пониженном давлении.

Гидроксид ванадия(II) $\text{V}(\text{OH})_2$ образуется в виде коричневого осадка при взаимодействии солей ванадия(II) с растворами щелочей без доступа воздуха, является слабым основанием, легко окисляющимся на воздухе. Из солей ванадия(II) наиболее изучен дихлорид ванадия VCl_2 .

Гидратированные ионы ванадия(IV, III, II) соответственно голубого, зеленого, фиолетового цвета. Подобное изменение окраски обусловлено $d-d$ -переходами электронов ионов ванадия.

В ряду соединений ванадия в степенях окисления +2, +3, +4, +5 снижаются основные свойства и возрастают окислительные свойства. Соединения ванадия со степенью окисления +5 – амфотерные вещества, окислители, а соединения ванадия со степенью окисления +2 – это вещества с основными свойствами, сильные восстановители.

15.2. Семинар 16. Сравнительная характеристика соединений элементов подгруппы ванадия. Изополиванадаты

1. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия; сравнение их с p -элементами пятой группы, с элементами подгрупп титана и хрома. Полные и неполные электронные аналоги элементов главной и побочной подгрупп пятой группы, аналогии в химических свойствах.

2. Сравнительная характеристика соединений пятивалентных элементов подгруппы ванадия. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов, гидроксидов, сульфидов. Получение и свойства оксосолей, пентагалогенидов, оксогалогенидов.

3. Реакции образования изополиванадат-ионов в кислых растворах ванадатов. Структура твердых изополиванадатов.

Упражнения

1. Постройте и проанализируйте графическую зависимость атомных радиусов, энергий ионизации $E_{и1}$ и $E_{и2}$ от порядкового номера элементов подгруппы ванадия (приложения 4, 6).

2. Используя диаграмму $\Delta G_f^\circ - T$ (приложение 13), укажите, какие простые вещества могут быть использованы для восстановления ванадия, ниобия и тантала из их оксидов.

3. Чем объяснить, что образование кластерных соединений наиболее характерно для тяжелых металлов побочных подгрупп (Nb и Ta; Mo и W; Re) и менее характерно для легких элементов (V, Cr, Mn)?

4. Почему в водном растворе не существуют гидратированные ионы V^{5+} и V^{4+} , а существуют оксокатионы VO_2^+ , VO^{3+} и VO^{2+} ?

5. Охарактеризуйте изменение окислительных свойств соединений пятивалентных элементов в ряду: азот–фосфор–элементы подгруппы ванадия. Чем можно объяснить такое изменение?

6. Объясните, почему, несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов, металлические V, Nb и Ta при комнатной температуре не взаимодействуют ни с водой, ни с разбавленной H_2SO_4 , а растворяются в HF или в смеси HF и концентрированной HNO_3 .

7. Как металлические V, Nb и Ta перевести в соединения, содержащие оксо-анионы MO_4^{3-} ? Напишите уравнение в общем виде.

8. Объясните характер изменения химических свойств в ряду ванадий(II)–ванадий(III)–ванадий(IV)–ванадий(V). Как и почему изменяется способность к проявлению высшей степени окисления в ряду V–Nb–Ta?

9. Прокомментируйте характер изменения энтальпий образования пентаоксидов (т.) элементов подгруппы ванадия:

	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
ΔH_f° , кДж/моль	–1573,0	–1898	–2045,1

15.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Что можно сказать о токсичности оксида ванадия, других соединений ванадия?

2. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в ряду V_2O_5 – Nb_2O_5 – Ta_2O_5 ? Что представляют собой эти вещества?

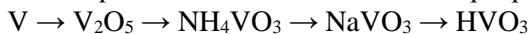
3. Раствор HCl , содержащий ванадат натрия NaVO_3 , растворяет платину. Напишите уравнение этой реакции. С какими элементами периодической системы проявляет сходство ванадий(V) в этой реакции?

4. Оксид ванадия(II) является нестехиометрическим соединением VO_{1+x} ($-0,25 \leq x \leq 0,25$). Рассчитайте массовую долю (%) ванадия в оксиде при наибольшем и наименьшем значении x .

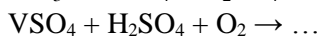
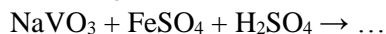
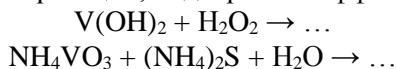
5. Как получают VCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 и TaF_5 ?

6. В водном растворе ортованадата в зависимости от pH и концентрации ванадата могут образоваться следующие анионы: VO_4^{3-} , $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, а также V_2O_5 и VO_2^+ . Напишите в ионной форме уравнения реакций, происходящих при постепенном добавлении к раствору Na_3VO_4 серной кислоты.

7. Составьте уравнения реакций последовательного превращения веществ:



8. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



9. Назовите следующие соединения: Na_3VO_4 , $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$, VOCl_2 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$, VOSO_4 , $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, VOCl_3 .

10. Сколько граммов оксохлорида ванадия(V) можно получить из 0,5 г технического (80 %-ного) V_2O_5 ? Какое количество хлора (по объему) при этом вступит в реакцию?

11. Какие вещества образуются при взаимодействии соединений ванадия(V) с пероксидом водорода в кислой и щелочной средах? Напишите уравнения реакций.

12. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

15.4. Образец теста

1. Какое вещество образуется при реакции взаимодействия
$$NH_4VO_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow \dots$$

а) V_2S_5 ; б) $(NH_4)_3VS_4$; в) V_2S_3 ?
2. Окислительные свойства в ряду $V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$:
а) усиливаются;
б) ослабевают;
в) не изменяются?
3. В реакции взаимодействия Nb с Cl_2 образуется вещество:
а) $NbCl_4$;
б) $NbCl_5$;
в) не взаимодействуют;
г) $NbCl_3$.
4. Неполным электронным аналогом элементов подгруппы ванадия в характеристической степени окисления +5 является:
а) азот, б) фосфор, в) тантал.
5. В реакции взаимодействия: $Ta + O_2 + KOH \rightarrow \dots$ образуется вещество:
а) K_3TaO_4 , б) $Ta(OH)_5$, в) $KTaO_2$.

15.5. Лабораторная работа 18. Получение и свойства соединений ванадия(V, IV, III, II)

Получение и свойства соединений ванадия(V)

1. *Получение и свойства оксида ванадия(V)*. В фарфоровую чашку поместите микрошпателем 1–2 порции сухого метаванадата аммония NH_4VO_3 и осторожно нагрейте на песчаной бане, постоянно перемешивая. Отметьте переход белой окраски NH_4VO_3 в кирпично-красную, соответствующую V_2O_5 . При нагревании не допустите почернения остатка (почему?). Полученный пентаоксид ванадия разделите на две части и испытайте на отношение к избытку 2 моль/л раствора NaOH, к конц. H_2SO_4 , нагревая смесь на водяной бане до растворения. Напишите уравнения всех реакций, сделайте вывод о химических свойствах оксида ванадия(V), приведите его температуры плавления и разложения.

2. *Получение метаванадиевой кислоты*. В цилиндрическую пробирку поместите микрошпателем одну порцию порошка оксида ванадия(V) и 1–2 мл дистил-

лированной воды, нагрейте смесь до появления слабожелтой окраски. Часть полученного раствора поместите в другую пробирку и добавьте 2–3 капли нейтрального лакмуса. Отметьте изменение окраски лакмуса. Какова среда раствора?

3. *Переход метаванадатов в поливанадаты.* В пробирку поместите 3–4 капли насыщенного раствора метаванадата натрия и внесите 1–2 капли раствора конц. H_2SO_4 . Отметьте появление желтой окраски, соответствующей декаванадат-иону $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции перехода метаванадата натрия в декаванадат. Объясните, почему декаванадиевая кислота относится к поликислотам.

4. *Получение малорастворимых ванадатов.* В четыре пробирки поместите (отдельно в каждую) по 3–4 капли растворов хлорида бария, сульфата меди, нитрата серебра и ацетата свинца. Добавьте в пробирки по 3–4 капли раствора метаванадата натрия. Отметьте выпадение осадков и их окраску. Напишите молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций, учитывая, что при взаимодействии солей бария и свинца с NaVO_3 получаются метаванадаты, при взаимодействии с AgNO_3 – соль ортованадиевой кислоты H_3VO_4 . Для меди могут получаться в зависимости от pH раствора метаванадат (осадок синезеленого цвета) или ортованадат (осадок желто-зеленого цвета).

5. *Получение тиосоли и сульфида ванадия(V).* В пробирку поместите микрошпателем одну порцию метаванадата натрия и прибавляйте по каплям раствор сульфида аммония (или натрия) до появления красной окраски, обусловленной образованием тиованадата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$. К полученному раствору по каплям прибавляйте 2 моль/л раствор соляной кислоты до появления бурого осадка сульфида ванадия V_2S_5 . Выделяющийся при этом сероводород может частично восстанавливать ванадий(V) до ванадия(IV), что повлечет посинение раствора. Напишите уравнения последовательных реакций.

6. *Образование пероксосоединений ванадия.* К раствору ванадата натрия в 15–20 %-ной серной или азотной кислотах по каплям прибавляйте 3 %-ный раствор пероксида водорода. Катионы VO^{3+} , присутствующие в кислых растворах ванадата наравне с катионами VO_2^+ , с пероксидом водорода дают ионы VO_2^{3+} . При последующем действии H_2O_2 ионы VO_2^{3+} образуют светло-желтую пероксованадиевую кислоту $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$.

Соединения ванадия(IV)

7. *Получение и свойства оксида ванадия(IV).* В сухую цилиндрическую пробирку поместите микрошпателем одну порцию щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и столько же порошка оксида ванадия(V), тщательно перемешайте. Закрепите пробирку в штативе и нагрейте смесь. Отметьте получение VO_2 темно-синего цвета. Полученный диоксид ванадия внесите в две пробирки. В первую пробирку прибавьте 1 мл 2 моль/л раствора NaOH , в другую – столько же 1 моль/л раствора H_2SO_4 . Обе пробирки осторожно нагрейте до растворения осадка. Отметьте окраску полученных растворов. Напишите уравнения реакций получения оксида ванадия(IV), тетраванадата(IV) натрия $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ и сульфата оксованадила(IV) VOSO_4 . Сделайте вывод о характере оксида ванадия(IV).

8. *Получение соли ванадия(IV) восстановлением соли ванадия(V).* В пробирку поместите 2 мл насыщенного раствора метаванадата натрия и добавьте 1 мл раствора конц. HCl. Отметьте изменение окраски раствора. Прибавляйте к содержимому пробирки по несколько кристалликов сульфита натрия и встряхивайте содержимое пробирки до появления голубой окраски раствора, характерной для иона VO^{2+} . Раствор оставьте для последующих опытов. Напишите уравнения реакций перехода метаванадата натрия в сильнокислой среде в хлорид диоксованадила(V) $(\text{VO}_2)_2\text{Cl}_2$ и восстановления последнего до хлорида оксованадила(IV) VOCl_2 .

9. *Свойства гидроксида оксованадила(IV).* К 1 мл раствору хлорида оксованадила(IV), полученного в предыдущем опыте, прибавляйте осторожно по каплям 2 моль/л раствор NaOH до получения коричневой суспензии гидроксида оксованадила(IV). Суспензию разлейте в две пробирки, в одну прибавьте избыток щелочи, в другую – несколько капель соляной кислоты до растворения суспензии и изменения цвета раствора. Сделайте вывод о характере гидроксида ванадия(IV) и приведите схему его диссоциации.

10. *Восстановительные свойства четырехвалентного ванадия.* Поместите в пробирку 1 мл раствора соли ванадила(IV), полученного в опыте 8, добавьте 0,5 мл 2 моль/л раствора HCl и 1 мл раствора перманганата калия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции, учитывая, что при этом образуется ортованадиевая кислота, подберите коэффициенты методом полуреакций, укажите восстановитель и окислитель.

Соединения ванадия(III)

11. *Получение солей ванадия(III) восстановлением ванадия(V).* В пробирку поместите 1 мл насыщенного раствора ванадата(V) натрия, добавьте 6–7 капель 1 моль/л раствора серной кислоты и 1 мл раствора иодида калия. Пробирку нагрейте, отметьте изменение окраски раствора (докажите присутствие свободного иода в отдельной порции раствора). В пробирку прибавьте несколько кристалликов тиосульфата натрия (для восстановления I_2), определите цвет гидратированного иона трехвалентного ванадия. Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

12. *Получение и свойства гидроксида ванадия(III).* В две пробирки внесите по 0,5 мл полученного в предыдущем опыте раствора соли ванадия(III) и в каждую добавьте несколько капель 4 моль/л раствора щелочи до выпадения темного осадка гидроксида ванадия(III). В одну пробирку прибавьте избыток раствора щелочи, в другую – 1 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. Сделайте вывод о характере гидроксида ванадия(III).

Соединения ванадия(II)

13. *Последовательное восстановление пентавалентного ванадия до двухвалентного.* Поместите в пробирку 2 мл раствора метаванадата натрия, добавьте 1 мл раствора конц. HCl и 2–3 кусочка цинка. Наблюдайте последовательное изменение окраски раствора: желтая → зелёная → голубая → зеленая → фиолетовая.

Дайте объяснение наблюдаемому, напишите уравнения реакций последовательного восстановления метаванадата натрия. Раствор хлорида двухвалентного ванадия сохраните для последующих опытов.

14. *Получение и изучение свойств гидроксида ванадия(II)*. Поместите в две пробирки по 0,5 мл раствора хлорида ванадия(II), полученного в предыдущем опыте, по каплям добавляйте в каждую 2 моль/л раствора NaOH до получения осадка гидроксида ванадия(II). Затем в одну пробирку прибавьте ~ 1 мл 2 моль/л раствора HCl, в другую – столько же 2 моль/л раствора NaOH, учитывая, что частичное растворение осадка в избытке щелочи связано с амфотерностью гидроксида цинка (ионы Zn^{2+} образовались при окислении металлического цинка в опыте 13). Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах $V(OH)_2$.

15. *Восстановительные свойства ванадия(II)*. В пробирку поместите 4–5 капель раствора соединения ванадия(II) (полученного в опыте 13) и прибавьте 4–5 капель раствора перманганата калия. Объясните наблюдаемое.

15.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Почему амальгама цинка восстанавливает ванадаты до соединений ванадия(II), ниобаты – до трехвалентного состояния, но не действует на танталаты?

2. В виде структурно-логической схемы изобразите методы получения металлического ванадия. Опишите историю открытия ванадия.

3. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Vanadium is a rare, soft, ductile gray-white element found combined in certain minerals and used mainly to produce certain alloys. Vanadium resists corrosion due to a protective film of oxide on the surface. Common oxidation states of vanadium include +2, +3, +4 and +5. The health hazards associated with exposure to vanadium are dependent on its oxidation state. Elemental vanadium could be oxidized to vanadium pentoxide during welding. The pentoxide form is more toxic than the elemental form. Chronic exposure to vanadium pentoxide dust and fumes may cause severe irritation of the eyes, skin, upper respiratory tract, persistent inflammations of the trachea and bronchi, pulmonary edema, and systemic poisoning. Signs and symptoms of overexposure include: conjunctivitis, nasopharyngitis, cough, labored breathing, rapid heartbeat, lung changes, chronic bronchitis, skin pallor, greenish-black tongue, and an allergic skin rash.

4. В 1844 г. известный немецкий химик Розе доказал, что в колумбите находятся два трудно разделимых элемента – ниобий и тантал. Они же вместе присутствуют и в танталите, в манганотанталите, в ферротанталите и в некоторых других редких минералах. Наконец, было установлено, что ниобий и тантал почти всегда находятся в природе вместе и что разделить их очень трудно. Укажите факторы, обеспечивающие совместное присутствие этих двух элементов в природных ископаемых.

5. Возможно ли из ниобия делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов или установок по их использованию? Каким свойством для этого должно обладать вещество контейнера?

6. Во времена Первой мировой войны французы использовали самолет, ставший настоящей сенсацией того времени. Обычно самолеты вооружались пулеметом, а на этом аппарате была установлена самая настоящая пушка, которая позволяла вести ошеломляюще сокрушительный огонь по вражеским самолетам. Грузоподъемность летательных аппаратов первой мировой войны была очень низкой. Возникает вопрос: из какого материала была сделана пушка?

7. Этот металл распределен по Земле крайне неравномерно, практически единственный его источник – территории Республики Конго. В 90-х гг. XX в. спрос на этот металл за несколько лет стал гигантским. В Конго началась настоящая металлическая лихорадка. Жители страны побросали свои хозяйства и бросились за металлом, в стране начался голод, а власть перешла к криминальным авторитетам; в результате анархии в Конго с середины 90-х гг. погибли миллионы человек. Что это за металл и чем вызвана его потребность в конце XX столетия?

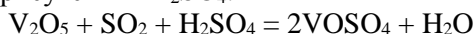
8. В последнее время этот металл начали использовать и в ювелирном деле, во многих случаях ему удается успешно заменять платину. Ювелирному использованию этого металла способствует его свойство покрываться тончайшей пленкой оксида красивых радужных цветов. Металл используют для изготовления часов, браслетов, различных украшений. Что это за металл?

9. В связи с острой нехваткой серебра американские финансисты предлагают для изготовления металлических денег использовать вместо серебра металл, стоимость которого примерно соответствует стоимости серебра. Одной из особенностей этого металла является то, что при определенной его обработке можно получить разную окраску поверхности. С 2003 г. некоторые страны (Австрия, Монголия, Латвия) используют этот металл М при чеканке коллекционных биметаллических монет (Ag-M , Au-M) с разной окраской. Что это за металл М?

15.7. Синтезы соединений ванадия

1. *Получение ванадия алюмотермическим методом.* Высушите в сушильном шкафу при температуре 120–130 °С 5 г пентаоксида ванадия, внесите в него 3,2 г металлического алюминия (в крупинках) и тщательно перемешайте. Смесь поместите в платиновый тигель, утрамбуйте пестиком и при помощи пробирки сделайте углубление в реакционной смеси. Вынув пробирку, опустите в образовавшееся свободное пространство сначала скрученную магниевую ленту, очищенную наждачной бумагой, а затем зажигательную смесь, полученную смешиванием 7,2 г пероксида бария и 0,8 г тонко измельченного порошка магния (*зажигательную смесь нельзя растирать в ступке!*). Тигель поместите в металлический ящик с сухим песком таким образом, чтобы он на одну треть был погружен в песок. Опыт проводите на полу близ вытяжного шкафа (*надеть очки!*). Осторожно подожгите ленту магния горячей лучиной (в присутствии преподавателя). После вспышки дайте остыть расплавленной массе, разбейте тигель, выньте «королек» металла и взвесьте его. Определите выход металла в процентах. Напишите уравнение реакции синтеза ванадия; исходя из взятых количеств V_2O_5 и Al , оцените количество выделившегося тепла.

2. *Получение сернокислого ванадила(IV) (ванадил(IV)-сульфата)*. Сернокислый ванадил(IV) можно получить восстановлением пятиокси ванадия сернистым ангидридом в присутствии H_2SO_4 :



Навеску 5 г пентаоксида ванадия поместите в стакан объемом 200–300 мл; прилейте 1 мл концентрированной серной кислоты и 100–120 мл дистиллированной воды, затем нагрейте. Через горячую суспензию пропускайте SO_2 до получения прозрачного раствора синего цвета. Раствор отфильтруйте через пористый стеклянный фильтр № 4, затем фильтрат упарьте на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтруйте через пористый стеклянный фильтр № 1 или № 2, промойте 3–4 раза охлажденным этиловым спиртом (для удаления свободной H_2SO_4), затем 2–3 раза – диэтиловым эфиром. Соль высушите в эксикаторе над конц. H_2SO_4 .

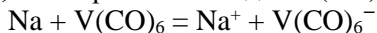
Сернокислый ванадил(IV) $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – синий кристаллический порошок с плотностью 2,21 г/см³; расплывается во влажном воздухе, хорошо растворим в воде, выше 100 °С теряет кристаллизационную воду и постепенно окисляется; при 520–530 °С, не плавясь, переходит в V_2O_5 .

15.8. Задания для самостоятельной работы

1. Почему в водном растворе не существуют гидратированные ионы Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} ?

2. При пропускании сероводорода в аммиачный раствор оксованадата(V) раствор приобретает интенсивную красно-фиолетовую окраску. Какому веществу принадлежит эта окраска? Напишите уравнение реакции.

3. Объясните тот факт, что карбонил ванадия $\text{V}(\text{CO})_6$ образует анион:



4. Напишите уравнения реакций взаимодействия ванадия с азотной кислотой, ниобия и тантала со смесью азотной и плавиковой кислот.

5. Пользуясь справочной литературой, укажите состав сплава феррованадия.

6. На чем основано использование кислого раствора сульфата ванадия(II) для удаления примеси кислорода из газов (благородных, азота, кислорода)? Почему кислый раствор сульфата ванадия(II) изменяет свою окраску даже при отсутствии воздуха? Напишите уравнения реакций.

7. Изобразите схему молекулярных орбиталей для октаэдрических комплексов VF_6^{2-} и VF_6^{3-} .

8. Приведите уравнения реакций получения соединений ванадия(IV) из соединений ванадия(III) и ванадия(V).

9. Какие из галогенидов ванадия, ниобия и тантала могут быть отнесены к солям, какие – к галогенангидридам?

10. Сколько литров 20 %-ного (мас.) раствора азотной кислоты с плотностью $\rho = 1,119$ г/см³ необходимо для растворения ванадия, содержащегося в 1 кг сырья, имеющего 70 % (мас.) ортованадата кальция?

11. Имеется водный раствор, содержащий смесь ионов VO_4^{3-} и PO_4^{3-} . Как подтвердить наличие в растворе каждого из них?

Тема 16. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ХРОМА

16.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. Атомы Cr, Mo и W в основном состоянии имеют валентные электроны $(n-1)d^4-5ns^{2-1}$ (n изменяется от 4 до 6); электронные конфигурации атомов, их характеристики и некоторые свойства металлов даны в табл. 17.

Таблица 17

Некоторые характеристики атомов и свойства простых веществ элементов подгруппы хрома

Атом, металл	Электронная конфигурация атома	r_a , Å	$E_{и1}$, кДж/моль	СО	E° (M^{3+}/M), В	$\Delta H^\circ_{\text{атом}}$, кДж/моль	$t_{пл}$, °С
Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	1,27	653	+2, +3, +6	−0,74	349	1903
Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	1,39	685	+3, +4, +5, +6	−0,20	594	2617
W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	1,40	770	+3, +4, +5, +6	−0,15	800	3377

Наличие шести валентных электронов предполагает разнообразие степеней окисления у атомов: для хрома характерны степени окисления +2, +3, +6, устойчивой является степень окисления +3. Для молибдена и вольфрама характерной и устойчивой является степень окисления +6, а степень окисления +3, в отличие от хрома, реализуется для молибдена и вольфрама лишь в небольшом количестве соединений. Но у элементов подгруппы хрома существуют соединения, где они проявляют степени окисления 0, +1, +4, +5. Поскольку элементы подгруппы хрома в высшей степени окисления являются электронными аналогами серы (а не селена):

хром(VI)	сера(VI)	селен(VI)
2, 8, 8	2, 8	2, 8, 18,

то аналогии между серой и элементами подгруппы хрома выражены сильнее, чем с подгруппой селена (сравнимы по свойствам SO₃, H₂SO₄, SO₂Cl₂ и CrO₃, H₂CrO₄, CrO₂Cl₂, в которых гипотетический ион Э⁶⁺ окружает себя электроотрицательными атомами кислорода (и хлора), поляризует их, образуя ковалентные связи).

Сходство элементов подгруппы хрома как переходных элементов с другими переходными элементами обусловлено наличием у них частично заполненного электронами d -подуровня и проявляется в их способности к комплексообразованию (Mo(CO)₆, [Cr(NH₃)₆]Cl₃, K₃[Cr(CN)₆]), в наличии окраски, парамагнетизма, в способности к образованию кластеров (как видно из табл. 17, у Mo, W значительны энтальпии атомизации), например [Mo₆Cl₈]Cl₄ (рис. 23), соединений внедрения – субоксидов (W₃O), бронз (Na_xWO₃), синей (H₂[MoOCl₅]), сплавов (особенно с Fe, Co, Ni).

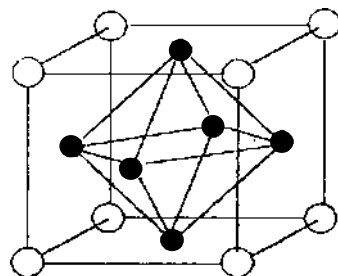
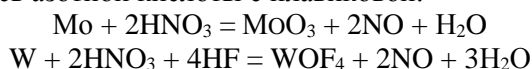


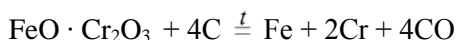
Рис. 23. Структура комплексного иона [Mo₆Cl₈]⁴⁺ с октаэдрическим кластером [Mo₆]; ○ – хлор, ● – молибден

Металлические хром, молибден, вольфрам – тугоплавкие металлы (у вольфрама $t_{\text{пл}} = 3387^\circ\text{C}$), мало корродирующие, так как покрыты плотной пленкой оксида. Хром растворяется в кислотах-неокислителях с образованием ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} . Для растворения молибдена и вольфрама можно использовать азотную кислоту и смесь азотной кислоты с плавиковой:

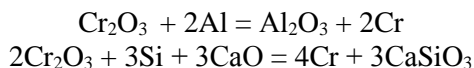


Размеры атомов и ионов молибдена и вольфрама близки из-за лантаноидного сжатия у атома вольфрама (см. табл. 17), поэтому по своим свойствам эти два элемента ближе друг к другу, чем к хрому. В ряду хром–молибден–вольфрам увеличивается первая энергия ионизации (уплотняются электронные оболочки атомов).

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов подгруппы хрома. В земной коре содержание (в мас. %) хрома составляет $8,3 \cdot 10^{-3}$, молибдена $1,1 \cdot 10^{-4}$, вольфрама $1 \cdot 10^{-4}$. Эти элементы встречаются только в виде соединений. Основной минерал хрома – хромит, или хромистый железняк, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. К важнейшим минералам молибдена и вольфрама относятся: молибденит MoS_2 , шеелит CaWO_4 и вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Минералы, содержащие молибден, как правило, встречаются в полиметаллических рудах. Хром используют в основном для легирования сталей, поэтому обычно выплавляют сплав феррохром. Его получают восстановлением хромита:



Чистый хром получают восстановлением из оксида хрома Cr_2O_3 алюминием или кремнием:



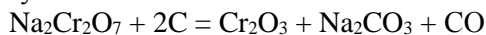
При этом добавление CaO предотвращает образование силицидов хрома. Использовать углерод для восстановления соединений хрома при получении чистого металла нельзя, так как образуются карбиды хрома. Необходимый для получения чистого хрома оксид Cr_2O_3 выделяют из хромита. Для этого сплавляют его с содой при доступе воздуха:



Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде, полученный раствор обрабатывают серной кислотой:

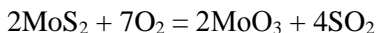


При концентрировании раствора выделяется дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который восстанавливают углем:

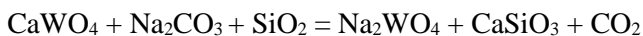


Карбонат натрия отделяют от Cr_2O_3 растворением в воде. Металлический хром получается также при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI) CrO_3 и H_2SO_4 . Этот процесс применяют для хромирования различных деталей. Для производства молибдена молибденовые руды подвергают флота-

ции, получающиеся концентраты перерабатывают методами гидро- или пирометаллургии:



В промышленности MoO_3 восстанавливают водородом. Руды при производстве вольфрама обогащают флотацией, а также гравитационным и магнитным методами. Концентраты, содержащие вольфрамат кальция CaWO_4 , спекают с Na_2CO_3 и SiO_2

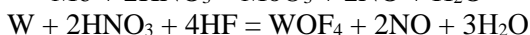


После этого Na_2WO_4 с помощью HCl переводят в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , которую прокаливают до оксида WO_3 .

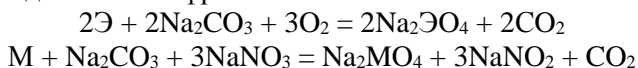
Хром вводят как легирующую добавку в различные сорта стали (инструментальные, жаростойкие и др.). Из хромсодержащих сталей изготавливают газовые турбины и детали реактивных двигателей. Сталь, содержащая 13 % Cr, называется нержавеющей. Хром входит в состав многих жаростойких сплавов, в том числе нихрома (80 % Ni, 20 % Cr), который обычно применяется в электронагревательных приборах. Широко используется хромирование различных изделий. Молибден и вольфрам также применяют в качестве легирующих добавок к сталям. Стали, содержащие Mo и W, сохраняют прочность при высокой температуре. Молибден – незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок. В электровакуумных приборах используют также вольфрам. Значительная часть вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания. Карбиды WC и MoC очень тверды, они входят в состав инструментальных сталей, из которых изготавливают резцы, сверла и др.

Широко используются соединения Cr, Mo, W. Дихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах. Дихромат натрия используют как протраву при крашении, хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – как дубитель кожи, соли Cr^{2+} – как восстановители в кубовом крашении. Соединения Cr_2O_3 , PbCrO_4 , $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, ZnCrO_4 и вольфрамовые бронзы используют как пигменты лаков и красок. Оксид Cr_2O_3 применяют как абразив. Для мытья посуды в лаборатории используют хромовую смесь, состоящую из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 . Многие соединения Cr, Mo, W служат катализаторами. Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения хрома(VI).

Свойства металлов, соединения элементов подгруппы хрома. Металлические хром, молибден, вольфрам – белые, блестящие, тугоплавкие металлы, мало корродирующие, так как покрыты плотной пленкой оксида. Рассматриваемые металлы в ряду напряжений стоят перед водородом, однако они мало подвержены коррозии благодаря образованию на их поверхности тонкой, но очень прочной оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны. Хром растворяется в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 с образованием CrCl_2 и CrSO_4 и выделением водорода, пассивируется в азотной кислоте. Для растворения молибдена и вольфрама можно использовать азотную кислоту и смесь азотной кислоты с плавиковой:



При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействуют с кислородом с образованием Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , с фтором (CrF_5 (CrF_4), MoF_6 , WF_6), хлором (CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6) и другими простыми веществами. В присутствии окислителей Cr, Mo, W реагируют с щелочными расплавами с образованием соответственно хроматов, молибдатов и вольфраматов:



Высший оксид хрома CrO_3 получается косвенным путем при взаимодействии хроматов и дихроматов с конц. H_2SO_4 (темно-красный осадок CrO_3 выделяется из кислых концентрированных растворов бихроматов):



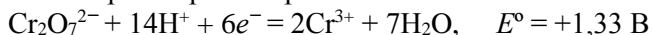
Хромовая кислота H_2CrO_4 существует в растворе при $\text{pH} < 1$, при действии сильных кислот на растворы молибдатов или вольфраматов щелочных металлов выделяются гидратированные оксиды $\text{MO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладающие слабыми кислотными свойствами. Триоксид молибдена MoO_3 получают также в реакции молибдена с избытком кислорода при нагревании, окислением MoS_2 кислородом, азотной кислотой, при термическом разложении молибденовой кислоты H_2MoO_4 и парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:



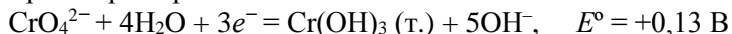
Оксид MoO_3 малорастворим в воде и разбавленных кислотах, растворяется в растворах щелочей. Триоксид вольфрама WO_3 образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и вольфрамата аммония:



Высший оксид WO_3 практически нерастворим в воде и кислотах, хорошо растворим в расплавах и растворах щелочей (с образованием вольфраматов и поливольфраматов). В ряду гидроксидов шестивалентных элементов H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 наблюдается ослабление кислотных и окислительных свойств. Так, хром(VI) окисляет иодид калия до иода, а вольфрам(VI) не обладает окислительными свойствами. В кислых растворах бихроматы являются сильными окислителями:



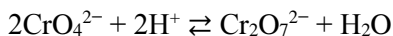
В щелочных растворах хромат-ион – более слабый окислитель:



Практическое значение имеют соли хромовой H_2CrO_4 , дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот – хроматы и дихроматы. Хроматы $\text{M}^{+2}\text{CrO}_4$ получают окислением соединений хрома(III) в щелочных растворах:

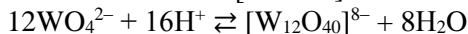
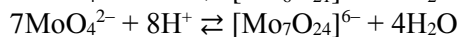
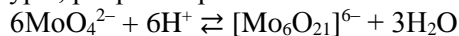


Их также можно получить сплавлением оксида, гидроксида хрома(III) с окислительно-щелочными смесями, например $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$. Анионы кислородных кислот элементов подгруппы хрома ЭO_4^{2-} в кислых растворах склонны к переходу в ионы изополикислот. У хрома(VI) образование таких анионов ограничивается ионами состава $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Так, равновесие между ионами CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ указывает на то, что дихромат-анион доминирует и устойчив в кислой среде (оранжевая окраска), а монохромат-ион – в щелочной (желтая окраска):

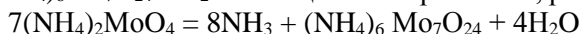


Равновесие между хромат- и дихромат-ионами может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих малорастворимые в воде хроматы (Ba^{2+} , Pb^{2+}) или дихроматы (Ag^+), а также под действием кислот и оснований.

При добавлении минеральных кислот к растворам простых молибдатов, вольфраматов осаждение гидроксидов молибдена(VI) и вольфрама (VI) протекает по сложному механизму через промежуточные стадии образования полианионов с отщеплением молекул воды. Состав полианионов зависит от концентрации соли, температуры, pH раствора:



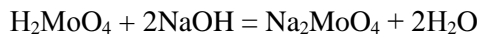
У аммония и щелочных металлов известны нормальные молибдаты и изополимолибдаты. Нормальные молибдаты в растворах получают при растворении молибденового ангидрида или молибденовой кислоты в избытке аммиака или щелочи. Кристаллический молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ из растворов не выделяется, при упаривании или нейтрализации кислотой его раствора теряется часть аммиака и выделяется гептамолибдат (парамолибдат) аммония, чаще всего четырехводный $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные кристаллы, растворимые в воде:



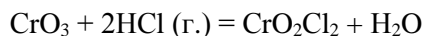
Тенденция к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Поэтому соединения состава $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2MoO_4 , $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2WO_4 (как и HVO_3) в твердом состоянии не существуют, а устойчивыми являются лишь гидраты оксидов $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что доказано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для молибдена и вольфрама характерно образование гетерополиоксидов, содержащих в анионе кроме кислорода и молибдена или вольфрама еще другой элемент, которым может быть P, Si, B, Te, As, Ge, Ti, Zr ($[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$, $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$). Получаются гетерополисоединения при подкислении смеси оксосолей соответствующих элементов:



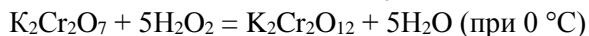
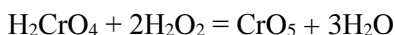
В более кислых растворах (pH < 1) образуются гидратированные оксиды молибдена и вольфрама $\text{MO}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, а также оксокатионы молибденила MoO_2^{2+} и вольфрамила WO_2^{2+} . Образование таких катионов связано с амфотерным характером гидроксидов шестивалентных элементов:



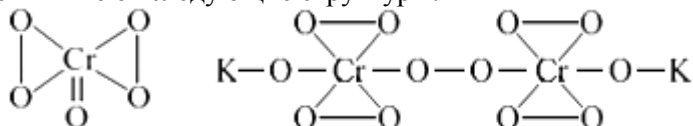
Для элементов подгруппы хрома в шестивалентном состоянии получены галогениды и оксогалогениды. Известны гексагалогениды MoF_6 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 . Их получают взаимодействием молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды MoOF_4 (Г – F, Cl), WO_2F_4 (Г – F, Cl, Br), CrO_2F_2 , MoO_2F_2 . Оксохлорид CrO_2Cl_2 , хлористый хромил ($t_{\text{кип}} = 117^\circ\text{C}$) получают в реакции



Подобно титану и ванадию хром в высшей степени окисления образует пероксосоединения, которые малоустойчивы в растворах, в твердом состоянии медленно разлагаются с выделением кислорода, некоторые самовозгораются. В кислых растворах получаются голубое (CrO_5) и сине-фиолетовое ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$) пероксосоединения:



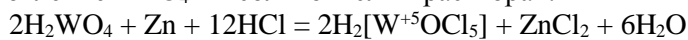
Эти соединения имеют следующие структуры:



В щелочных растворах получаются красно-коричневые пероксосоединения:



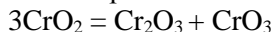
Соединений четырех- и пятивалентных элементов подгруппы хрома известно немного. Оксид молибдена(V) Mo_2O_5 образуется при разложении оксигидроксида $\text{MoO}(\text{OH})_3$, который выделяется при действии аммиака на соединения молибдена(V) в растворе. Известны также соединения CrF_5 , MoF_5 , фторомолибдаты(V) $\text{M}^+[\text{MoF}_6]$. К соединениям пятивалентных молибдена и вольфрама относят, например, оксогалогенидные ионы $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, $[\text{WOCl}_5]^{2-}$, которые получают восстановлением MO_4^{2-} в солянокислых растворах:



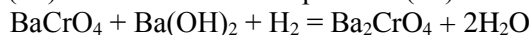
Так называемые молибденовые и вольфрамовые сини не являются соединениями определенного состава. В зависимости от состава исходного компонента (MoO_3 , $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2MoO_4), выбранного восстановителя (Zn , SnCl_2), а также продолжительности процесса восстановления молибдена(VI) и вольфрама(VI) могут быть получены различные соединения, содержащие оксидные и гидроксидные группы и металл в различных степенях окисления, например:

Состав кристаллического соединения	Степень окисления атома металла
$\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,76
$\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	5,50
$\text{MoO}_{2,6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5,20
$\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})_{1,0}$	5,00

Соединения хрома(IV) являются окислителями. Малорастворимый в воде оксид CrO_2 получают при нагревании $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде под давлением при $t < 400^\circ\text{C}$. При более сильном нагревании этот оксид диспропорционирует:



Получены хроматы(IV) восстановлением хроматов(VI):

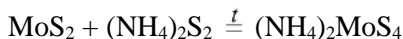


Синтезированы галогениды: тетрафторид CrF_4 образуется при взаимодействии хрома или CrF_3 с фтором, тетрагалогениды CrCl_4 и CrBr_4 существуют только в газовой фазе и получают при взаимодействии хрома с галогенами.

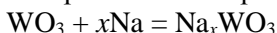
Диоксид молибдена MoO_2 образуется при окислении молибдена водяным паром при 800°C , при нагревании до 1000°C MoO_2 диспропорционирует:



Диоксид вольфрама WO_2 получают восстановлением WO_3 металлическим вольфрамом или водородом, дисульфид молибдена MoS_2 – прямым синтезом, растворимые тиосоли образуются при растворении MoS_2 в полисульфиде аммония:

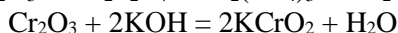
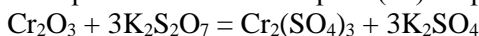


В результате частичного восстановления вольфрамовых щелочных и щелочноземельных металлов, например водородом при нагревании, образуются так называемые вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 , где $0,3 < x < 0,9$. При взаимодействии оксида вольфрама с металлическим натрием также образуется вольфрамовая бронза:



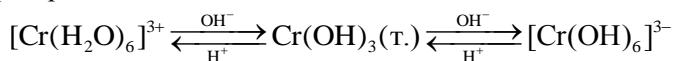
Это нестехиометрические соединения, в них один валентный электрон атома вольфрама делокализуется в решетке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью.

Соединения хрома(III) – самые устойчивые и многочисленные. Оксид хрома(III) Cr_2O_3 получают при прокаливании $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. Зеленая α -форма Cr_2O_3 (структура корунда) получается при сжигании хрома в атмосфере кислорода, при термическом разложении CrO_3 ($> 200^\circ\text{C}$) и при прокаливании $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оксид хрома(III) тугоплавок, инертен к воде, нерастворим в кислотах и щелочах. Амфотерный характер оксида проявляется при сплавлении с кислотным и щелочным агентами с образованием солей хрома(III) и хромитов:



При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочноземельных металлов MO образуются соединения $\text{MO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, относящиеся к классу шпинелей.

Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ образуется при взаимодействии солей Cr^{3+} со щелочами в растворе. Серо-синий гидроксид хрома(III) является его оксидом, содержащим переменное количество воды $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; это многоядерный, слоистый полимер, содержащий в структуре молекулы воды и ионы OH^- . При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ переходит сначала в метагидроксид $\text{CrO}(\text{OH})$, а затем – в оксид Cr_2O_3 . Свежеполученный гидроксид хрома(III) растворяется в кислотах и щелочах, проявляя амфотерность:

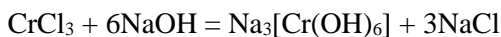


сине-фиолетовый

серо-синий

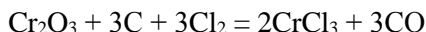
изумрудно-зеленый

Гидроксохроматы(III) получают при взаимодействии солей хрома(III) с избытком щелочи:

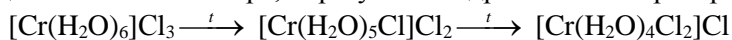


Гидроксохромит-ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ устойчивы в щелочных растворах или в твердых солях ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$), при разбавлении растворов или растворении соли в воде разрушаются с выделением осадка гидроксида хрома(III).

Галогениды хрома(III) CrF_3 и CrI_3 можно получить в виде кристаллогидратов в реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с HF и HI , а CrCl_3 и CrBr_3 – высокотемпературным синтезом. Хлорид хрома CrCl_3 образуется также при нагревании Cr_2O_3 с углеродом и хлором или с CCl_4



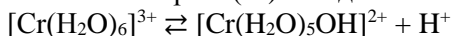
Известны кристаллогидраты $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе при нагревании они подвергается превращениям, в результате которых внутрисферные молекулы воды замещаются на ионы хлора, образуются гидратные изомеры хрома(III):



При кристаллизации из холодного и горячего растворов могут быть выделены гидратные изомеры $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (фиолетовый) и транс- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (темно-зеленый).

Соли хрома(III), в которых он содержится в виде катиона, многочисленны ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.). Сульфид хрома(III) Cr_2S_3 получают при нагревании хрома и серы. Гексааква-ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ содержится в фиолетовом гидрате $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и квасцах $\text{M}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ионы трехвалентного хрома, как и ионы железа(III), алюминия, подвергаются гидролизу, поскольку гексааква-катион хрома(III) обладает кислотными свойствами:

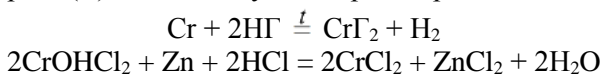


Выделено большое количество комплексных соединений трехвалентного хрома ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ и др.). Характерной чертой этих комплексов является их инертность, т.е. кинетическая устойчивость в растворах (реакции замещения во внутренней сфере комплексного иона протекают медленно).

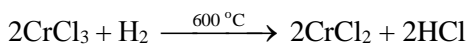
Число соединений молибдена(III) и вольфрама(III) невелико, к ним относятся $\text{Mo}(\text{OH})_3$, MoF_3 ($\Gamma - \text{F, Cl, Br, I}$), $\text{M}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{MoO}\Gamma$ ($\Gamma - \text{F, Cl, Br}$) и гексагалогеномолибдаты $\text{M}_3[\text{Mo}\Gamma_6]$ ($\Gamma - \text{F, Cl, Br}$). Катионные комплексы Mo^{3+} и W^{3+} редки. Гидроксид молибдена(III) $\text{Mo}(\text{OH})_3$ получают при взаимодействии соединений Mo^{3+} с растворами щелочей или водным аммиаком, он сильный восстановитель, разлагает воду с выделением водорода; MoCl_3 получается при восстановлении MoCl_5 водородом или молибденом.

Соединения двухвалентных хрома, молибдена и вольфрама неустойчивы, восстанавливают H_2O с выделением H_2 . Оксид хрома(II) CrO , получаемый окислением амальгамы хрома, является основным оксидом. Основной $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (имеет желтую окраску) получается при действии оснований на растворы солей хрома(II) при отсутствии кислорода. Гидроксиды $\text{Mo}(\text{OH})_2$ и $\text{W}(\text{OH})_2$ нельзя выделить из растворов солей вследствие мгновенного окисления их водой.

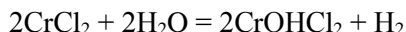
Галогениды хрома(II) можно получить в растворе:



В твердой фазе соединения хрома(II) получают восстановлением соединений хрома(III):



Гидратированный ион хрома(II) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет голубую окраску. Двухвалентный хром образует катионные $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и анионные $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{4-}$ комплексы. Соли двухвалентного хрома $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются сильными восстановителями:



Соли Cr^{2+} сходны с солями Fe^{2+} ; так, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ изоморфны, но соли хрома(II) более сильные восстановители. Галогениды молибдена(II) являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами $[\text{Mo}_6\Gamma_8]\Gamma_4$ ($\Gamma - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), образуются, например, при диспропорционировании соединений трехвалентных элементов:



«Дигалогенид» $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ содержит кластерные ионы $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$.

Рост степени окисления элемента подгруппы хрома сопровождается усилением кислотных свойств его оксида, гидроксида: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – слабое основание, растворяющееся в кислотах, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен, растворяется и в кислотах, и в растворах щелочей, H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислоты, которым отвечает ангидрид CrO_3 . Усиление кислотности с увеличением степени окисления элемента означает вместе с тем и рост ковалентности связи в простых соединениях Cr, Mo, W. Так, ковалентные связи имеют галогениды ЭГ₆, поэтому они отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.

16.2. Семинар 17. Хром, молибден, вольфрам, соединения элементов подгруппы хрома

1. Сравнительная характеристика элементов подгруппы хрома (сравнение с р-элементами главной подгруппы, элементами подгруппы ванадия); изменение химических свойств соединений элементов в подгруппе хрома. Полные и неполные электронные аналоги элементов шестой группы.
2. Получение, свойства и применение металлических хрома, молибдена и вольфрама.
3. Изо- и гетерополисоединения элементов подгруппы хрома в шестивалентном состоянии, получение и структура.

Упражнения

1. Постройте и проанализируйте графическую зависимость атомных, ионных (Э^{6+}) радиусов и энергий ионизации $E_{и1}$, $E_{и2}$ от порядкового номера элементов подгруппы хрома (приложения 4, 5, 6). С помощью каких восстановителей можно получить хром из его оксида Cr_2O_3 (см. приложение 13)?
2. При помощи каких реакций можно различить два гидратных изомера $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? Какова окраска ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ в растворе?
3. Что такое вольфрамовые бронзы? Молибденовые сини? Приведите уравнения реакций их получения.

4. К какому классу соединений относится дихлоридхромил CrO_2Cl_2 и как он получается? Какие элементы шестой группы и почему образуют подобные соединения? Укажите классы соединений: WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

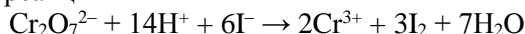
5. Объясните повышение температур плавления и кипения, энтальпий сублимации в ряду металлических Cr-Mo-W (металлы имеют одинаковый тип решетки):

Металл	Cr	Mo	W
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1890	2620	3420
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	2680	4600	5700
$\Delta H_{\text{субл}}^\circ, \text{кДж/моль}$	368	669	878

Исходя из значений энтальпий сублимации (атомизации, возгонки) металлов, объясните, почему для молибдена и вольфрама более характерно образование кластерных соединений, чем для хрома. Низшие или высшие галогениды молибдена и вольфрама существуют в виде кластерных соединений?

6. Рубины (прозрачные кристаллы Al_2O_3 с небольшой примесью Cr_2O_3) применяются в качестве квантовых генераторов – лазеров. Объясните принцип действия рубинового лазера.

7. Самопроизвольно в указанном направлении протекает окислительно-восстановительная реакция



Опишите, как можно составить гальванический элемент из компонентов реакции, изобразите его на рисунке. Укажите знаки электродов и реакции, протекающие на аноде и катоде.

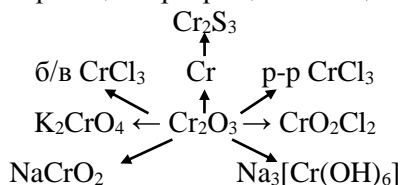
8. Прокомментируйте характер изменения энтальпий образования триоксидов (т.) элементов подгруппы хрома:

	CrO_3	MoO_3	WO_3
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-590,8	-745,2	-843

16.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Что вы можете сказать о токсичности соединений трех- и шестивалентного хрома?

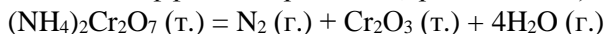
2. Составьте уравнения реакций превращения веществ



3. Как выделить в чистом виде соединения хрома и соединения алюминия из раствора, содержащего ионы Cr^{3+} и Al^{3+} ?

4. Как изменяются кислотные и окислительные свойства в ряду кислот: H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 ? Как получают молибденовую, вольфрамовую кислоты? В какой среде могут существовать ионы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, MoO_2^{2+} , $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$? Рассмотрите схему процесса обратимых превращений оксоанионов хрома(VI) и молибдена(VI).

5. Вычислите тепловой эффект для реакции (приложение 1):



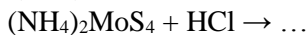
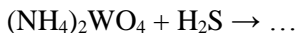
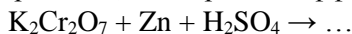
Почему наблюдается разбрасывание раскаленной реакционной массы?

6. Сколько потребуется молибденового блеска, содержащего 2 % (мас.) MoS_2 , для получения 1 т молибдена?

7. Как можно получить безводный хлорид хрома(III)?

8. Хромовую смесь (хромпик) можно приготовить по следующему рецепту: 15 г измельченного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 100 мл горячей воды. Раствор затем охлаждают и при помешивании медленно прибавляют к нему 100 мл конц. H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Смесь помещают в склянку, закрытую стеклянной пробкой. Каково массовое содержание $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 в этой смеси? Как необходимо пользоваться хромовой смесью при мытье посуды?

9. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



10. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

16.4. Образец теста

1. При сгорании хрома на воздухе образуется оксид:

- а) Cr_2O_3 ; б) CrO ; в) CrO_3 .

2. Элементы подгруппы хрома в высшей степени окисления являются электронными аналогами:

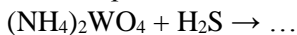
- а) фосфора; б) серы; в) хлора.

3. Напишите координационную формулу гексамера дибромид молибдена(II) $(\text{MoBr}_2)_6$.

4. В ряду гидроксидов шестивалентных элементов H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 кислотные и окислительные свойства:

- а) ослабевают; б) усиливаются; в) не изменяются.

5. Допишите продукты реакции и расставьте коэффициенты:



16.5. Лабораторная работа 19. Хром, соединения элемента. Соединения молибдена и вольфрама

Хром

Свойства металлического хрома

1. *Взаимодействие хрома с кислотами.* В две пробирки поместите по 1 мл концентрированных растворов соляной и азотной кислот, опустите в каждую по кусочку металлического хрома или феррохрома. Отметьте в первой пробирке выделение газа и появление синей окраски раствора, характерной для ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Реагирует ли металл с кислотой во второй пробирке? Слейте азотную кислоту, промойте металл дистиллированной водой и добавьте соляную кислоту. Отметьте отсутствие протекания реакции в этом случае. Объясните, какое действие оказала концентрированная азотная кислота на хром.

Соединения хрома(II)

2. *Получение двухвалентного хрома восстановлением хрома(III).* В колбочку поместите несколько гранул цинка и прилейте 3–4 мл раствора CrCl_3 , подкисленного соляной кислотой. Раствор покройте тонким слоем бензина (для чего?). Отметьте изменение цвета раствора, напишите уравнение реакции. Раствор хлорида хрома(II) над металлическим цинком сохраните для следующего опыта.

3. *Свойства соединений хрома(II).* Полученный ранее раствор CrCl_2 быстро разделите на три части и так же быстро в одну пробирку внесите несколько кристалликов ацетата натрия, отметив изменения, во вторую – избыток 10 %-ного раствора NaOH (что наблюдается?), а третью пробирку оставьте стоять на воздухе, изредка встряхивая содержимое. Объясните изменение цвета раствора в третьей пробирке при встряхивании. Укажите окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства соединений хрома(II). Какую окраску имеет ацетат хрома(II)? Почему изменяется окраска раствора CrCl_2 даже при отсутствии воздуха? Напишите уравнения всех реакций.

Соединения хрома(III)

4. *Получение оксида хрома(III)* (опыт проводится для всей группы двумя студентами в присутствии преподавателя). Поместите на асбестовую сетку горкой 2,5 г растертого в порошок бихромата аммония. Раскалите железную проволочку на горелке и погрузите ее в бихромат. Наблюдайте бурное разложение соли. Отметьте цвет полученного оксида хрома(III). К какому типу относится данная окислительно-восстановительная реакция? Укажите окислитель и восстановитель.

5. *Свойства оксида хрома(III)* (опыт выполняется двумя студентами для всей группы). Разделите полученный в предыдущем опыте оксид на две части и поместите в фарфоровые тигли. В один из них добавьте равный объем пиросульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, во второй – равный объем карбоната калия и сплавьте полученные смеси. Охладите продукты сплавления, перенесите в пробирки и растворите в малом количестве воды, отметьте цвет растворов. Какие свойства оксида хрома(III) проявились в этих двух реакциях?

6. *Получение и свойства гидроксида хрома(III)*. В две пробирки прибавьте по 2 мл раствора соли хрома(III) и 0,5 мл 2 моль/л раствора NaOH. Испытайте отношение гидроксида хрома(III) к избытку кислоты и щелочи, прибавляя их 2 моль/л растворы до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в щелочном растворе гидроксида хрома(III) образуется гидроксохромит-ион $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Приведите названия всех полученных веществ. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида хрома(III). Полученный раствор гидроксохромита натрия сохраните для следующих опытов.

7. *Гидролиз солей хрома(III)*. Испытайте действие сульфата хрома(III) на лакмус, для чего в пробирку с 5–6 каплями раствора нейтрального лакмуса прибавьте несколько кристалликов сульфата хрома до изменения окраски лакмуса. Часть полученного в предыдущем опыте раствора гидроксохромита натрия нагрейте в пробирке до выпадения осадка гидроксида хрома(III). Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций гидролиза сульфата хрома(III) и гидроксохромита натрия. Отметьте, какая соль гидролизуется сильнее, дайте объяснения.

8. *Восстановительные свойства солей хрома(III)*. а) Поместите в пробирку ~ 1 мл полученного в опыте 6 раствора $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, добавьте 0,5 мл 2 моль/л раствора NaOH и 1,5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода. Нагрейте смесь на водяной бане до перехода зеленой окраски раствора в желтую. Напишите уравнение реакции, подберите коэффициенты методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель. б) К ~ 1 мл раствора соли хрома(III), подкисленного разбавленной серной кислотой, добавьте несколько кристалликов пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и кипятите раствор 1–3 мин до появления оранжевой окраски бихромат-иона. Напишите уравнение реакции.

9. *Получение гидратных изомеров хрома(III)*. Несколько кристалликов синефиолетового $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворите в холодной воде, отметьте цвет раствора и укажите, какому комплексному иону принадлежит данная окраска. Полученный раствор нагрейте до кипения, отметьте изменение окраски раствора, укажите состав образующихся изомерных комплексных ионов и тип изомерии $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

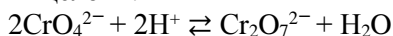
Соединения хрома(VI)

10. *Получение оксида хрома(VI)*. Поместите в пробирку 1–2 мл насыщенного раствора дихромата натрия, осторожно, по каплям, приливайте концентрированную серную кислоту при непрерывном перемешивании и охлаждении содержимого пробирки снегом или проточной водой. Наблюдайте образование игольчатых кристаллов CrO_3 темно-красного цвета. Осадок отфильтруйте с помощью стеклянного фильтра, дайте осадку высохнуть и с помощью шпателя поместите в склянку с притертой пробкой. На чем основана реакция получения оксида хрома(VI)? Какова сила хромовой кислоты? Приведите значения ее констант диссоциации.

11. *Свойства оксида хрома(VI) (Опыт проводите под тягой!)*. а) Несколько кристаллов полученного в опыте 10 CrO_3 поместите в тигель и из пипетки

налейте на них 2–3 капли этилового спирта. Объясните наблюдаемое, напишите уравнение реакции. б) Несколько кристаллов CrO_3 поместите в фарфоровую чашку и растворите в воде. Внесите часть полученного раствора в пробирку и добавьте несколько капель раствора иодида калия. Отметьте изменение окраски. Какие свойства проявляет оксид хрома(VI) в указанной реакции? Оставшийся раствор в фарфоровой чашке выпарьте досуха. Отметьте, что остается на дне чашки после испарения воды. Напишите уравнение реакции термического разложения CrO_3 .

12. *Смещение химического равновесия между хромат(VI)- и дихромат(VI)-ионами.* Поместите в две пробирки по 6–7 капель растворов солей K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прибавьте несколько капель – в первую пробирку разбавленной кислоты, во вторую – разбавленной щелочи. Объясните наблюдаемое. Как реакция среды влияет на состав солей хромовых кислот? Рассмотрите смещение равновесия при добавлении кислоты и щелочи:



13. *Получение малорастворимых солей хрома(VI).* Поместите в две пробирки по несколько капель растворов хромата и дихромата калия, приливайте в каждую по каплям раствор хлорида бария. Отметьте образование в обеих пробирках желтого осадка BaCrO_4 . Испытайте отношение полученных осадков к разбавленным растворам кислот. Объясните, почему при взаимодействии хлорида бария с хроматом и бихроматом щелочного металла образуется хромат бария.

14. *Окислительные свойства соединений хрома(VI).* Поместите в две пробирки по 6–7 капель раствора бихромата калия, добавьте 4–5 капель 2 моль/л раствора H_2SO_4 . В первую пробирку прилейте несколько капель раствора NaNO_2 или Na_2SO_3 (смесь слегка нагрейте). Во вторую пробирку прилейте несколько капель раствора иодида калия. Отметьте изменение окраски. Напишите уравнения реакций.

Пероксоединения хрома

15. *Получение и разложение пероксида хрома.* Поместите в пробирку 6–8 капель раствора бихромата калия, прибавьте 4–5 капель 1 моль/л раствора H_2SO_4 и 4–6 капель диэтилового эфира. К полученной смеси прилейте 4–6 капель 3 %-ного раствора пероксида водорода и смесь перемешайте. Отметьте окраску эфирного слоя. Что находится в эфирном слое и в водном растворе? Поставьте пробирку в штатив и отметьте постепенное изменение окраски и выделение газа. Напишите уравнения реакций получения и разложения пероксида хрома CrO_5 в кислой среде. Изобразите графическую формулу пероксида хрома.

Молибден

Получение и свойства соединений молибдена(VI)

16. *Получение и свойства триоксида молибдена.* Внесите в тигель микрошпателем порцию кристаллов молибдата аммония, поставьте тигель на фарфоровый треугольник и нагрейте. Полученный триоксид молибдена разделите на две ча-

сти и поместите в пробирки. В одну пробирку внесите 3–4 капли концентрированного раствора щелочи, в другую – 3–4 капли конц. HCl . Пробирки слегка нагрейте. Укажите, какой характер проявляет триоксид молибдена, напишите уравнения реакций.

17. *Получение и свойства молибденовой кислоты.* В пробирку поместите 1 мл насыщенного раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и осторожно, по каплям, прибавляйте конц. H_2SO_4 до выпадения осадка молибденовой кислоты. Осадок промойте водой методом декантации и разделите на две части. Подействуйте на одну часть H_2MoO_4 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) избытком 2 моль/л раствора гидроксида натрия, а на другую часть – концентрированной серной кислотой. Объясните, какой химический характер имеет гидроксид молибдена(VI).

18. *Получение некоторых малорастворимых солей молибденовой кислоты.* В две пробирки поместите по 3–4 капли насыщенного раствора молибдата аммония. В одну из пробирок внесите 3–4 капли раствора соли кальция, во вторую – соли свинца. Приведите названия полученных солей.

19. *Получение изополисоединения молибдена.* Поместите в пробирку 1 мл насыщенного раствора молибдата аммония, пробирку нагрейте и наблюдайте выпадение кристаллов гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Напишите уравнение реакции потери части молекул аммиака молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при нагревании и образовании гептамолибдата. Дайте объяснения.

20. *Получение гетерополисоединений молибдена.* К концентрированному раствору молибдата аммония (10 капель) прибавьте 2–3 капли конц. HNO_3 и 2–3 капли раствора гидрофосфата натрия. Смесь слегка нагрейте до появления желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соединение часто записывается в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Напишите уравнение реакции получения аммонийной соли гетерополиокислоты. Какое аналитическое применение находит эта реакция?

21. *Получение тиосоли и сульфида молибдена.* В пробирку поместите 5–6 капель насыщенного раствора молибдата аммония, добавляйте по каплям избыток раствора полисульфида аммония до появления в растворе красной окраски, характерной для тиомолибдата аммония. К полученному тиомолибдату аммония прибавляйте по каплям 2 моль/л раствор соляной кислоты до выпадения черного осадка сульфида молибдена MoS_3 . Напишите уравнения реакций.

Получение соединений молибдена(V, III)

22. *Получение молибденовой сини.* В пробирку с раствором молибдата аммония (6–8 капель) добавьте 4–6 капель 2 моль/л раствора HCl и раствора хлорида олова(II) до изменения окраски. Хлорид олова восстанавливает молибден(VI) до так называемой «молибденовой сини» – смеси соединений состава от $\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до $\text{MoO}_2(\text{OH})$ с рядом оксидов промежуточных степеней окисления молибдена. Напишите уравнение реакции получения $\text{MoO}_2(\text{OH})$ из молибденовокислого аммония.

23. *Восстановление молибдена(VI) до молибдена(III).* В пробирку с раствором молибдата аммония (~ 1 мл) прибавьте 1–2 кусочка металлического цинка и

0,5 мл конц. HCl. Наблюдайте последовательное изменение цвета раствора, обусловленное постепенным переходом молибдена(VI) в молибден(III). Напишите уравнение реакции восстановления молибдена(VI) до молибдена(III).

Вольфрам

Получение и свойства соединений вольфрама(VI)

24. *Получение и свойства триоксида вольфрама.* В тигель микрошпателем внесите одну-две порции кристаллов вольфрамата аммония и нагревайте тигель до изменения цвета взятого вещества. Отметьте выделение аммиака и цвет полученного WO_3 . Содержимое тигля разделите на две части. Подействуйте на WO_3 концентрированным раствором щелочи и концентрированной соляной кислотой, слегка подогрейте пробирки. Отметьте, как действует кислота и щелочь на триоксид вольфрама, укажите, какой характер проявляет WO_3 . Напишите уравнения реакций.

25. *Получение и свойства вольфрамовой кислоты.* В две пробирки поместите по 4–5 капель насыщенного раствора вольфрамата натрия и добавьте по каплям: в одну – 2 моль/л раствора соляной кислоты, в другую – конц. HCl. Сравните цвет осадков, полученных в обеих пробирках. Белый осадок имеет состав $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), желтый – H_2WO_4 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Чтобы проверить отношение вольфрамовой кислоты к сильным кислотам, в одну из пробирок с осадком дополнительно добавьте 5–6 капель конц. H_2SO_4 . Что наблюдается? Отметьте различия в отношении молибденовой и вольфрамовой кислот к сильным кислотам.

26. *Получение некоторых малорастворимых солей вольфрамовой кислоты.* В три пробирки с 6–7 каплями насыщенного раствора вольфрамата натрия добавьте по отдельности по 6–7 капель растворов солей кальция, марганца(II) и железа(II). Отметьте цвет полученных осадков.

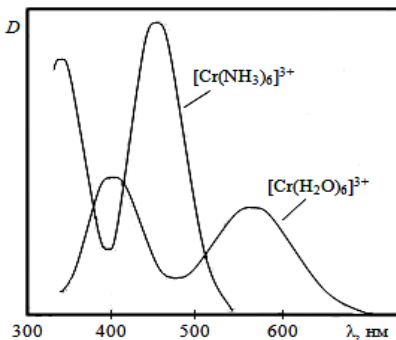
16.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Соли хрома(III) весьма разнообразны по окраске: фиолетовые, синие, зеленые, коричневые, оранжевые, красные и черные. Чем это можно объяснить?

2. Почему оксид хрома(III) с водой не взаимодействует, однако ему соответствует гидроксид хрома(III)? В виде схемы изобразите свойства оксида и гидроксида хрома(III).

3. На рисунке показаны спектры поглощения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Получите как можно больше сведений из этих данных.

4. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.



Chromium is a chemical element of the sixth group of the periodic system. Chromium is a fairly common element. It does not occur in the free state. The most important

minerals of this metal are chromite – FeCr_2O_4 , crocoite – PbCrO_4 , magnochromit – $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, alyumochromit – $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, chrompikotit – $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Simple substance chromium is a bluish-white metal with a body-centered cubic lattice. It possesses the following physical properties: paramagnetic, electrical conductivity, high hardness. Malleable in its pure form. This element is one of the most important metals used in industrial alloying of steels. Chromium compounds are brightly colored in different colors, for which, in fact, it got its name. After all, from the Greek “chrome” that means “colour”.

5. Определите, используя справочные данные (приложения 1, 13), в области какой температуры становится термодинамически возможной реакция восстановления углем триоксида молибдена, если при этом образуется углекислый газ.

6. Напишите координационные формулы трех изомеров $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гидратная изомерия). Почему реакции этих веществ с AgNO_3 свидетельствуют о существовании изомеров?

7. Молибденитовый концентрат, кроме сульфида молибдена MoS_2 , содержит сульфиды меди(II), цинка, железа, свинца. Концентрат подвергается окислительному обжигу при $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, перед которым его обогащают кальцитом CaCO_3 . Известно, что сульфиды при нагревании окисляются до оксидов. Однако продукт обжига – огарок – содержит молибдаты кальция, меди(II), цинка, железа, свинца. Объясните причину образования молибдатов. Напишите уравнения химических реакций.

8. Молибден содержится в земной коре в незначительном количестве, а его роль в обмене веществ (метаболизме) земных организмов значительна. Какую версию происхождения жизни на Земле может подтверждать этот факт?

9. В 2009 г. рядом инвестиционных банков по отношению друг к другу были совершены мошеннические действия по подмене слитков золота позолоченными вольфрамовыми. Почему это стало возможным?

10. Невозможно получить сплав металлов, значительно различающихся по плотности: в процессе плавки и кристаллизации частицы более тяжелого компонента будут стремиться в нижние «этажи» слитка, а в верхних будут частицы более легкого металла. Как был получен сплав легковесного и легкоплавкого алюминия с тяжеловесом – вольфрамом, обладающим к тому же рекордной тугоплавкостью?

11. Недавно металлургам удалось создать замечательный сплав «комохром», который совершенно безвреден для организма и поэтому весьма успешно применяется хирургами для замены поврежденных суставов. Каков состав этого сплава?

16.7. Дополнительные опыты

1. *Получение раствора CrCl_2* . В круглую плоскодонную колбу поместите 0,5 г бихромата калия и прилейте 20 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу слегка нагрейте, наблюдайте выделение хлора и постепенный переход цвета раствора из оранжевого в зеленый. Полученный охлажденный раствор соли

трехвалентного хрома перенесите в небольшую делительную воронку, заполненную примерно на $\frac{1}{4}$ кусочками гранулированного цинка и закрытую пробкой с клапаном Бунзена (рис. 24). Обратите внимание на изменение окраски раствора. Какую окраску имеют гидратированные ионы трех- и двухвалентного хрома? Напишите уравнения реакций получения хлоридов хрома(III,II). Какова роль клапана Бунзена в приборе для получения раствора CrCl_2 ? Устойчив ли раствор хлорида хрома(II) на воздухе?

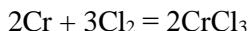


Рис. 24. Прибор для получения раствора CrCl_2

2. *Получение пероксомолибдата аммония и пероксомолибденовой кислоты.* Внесите в пробирку кристаллик молибдата аммония, добавьте ~ 1 мл 25 %-ного раствора аммиака и 2–3 капли 3 %-ного раствора пероксида водорода. Отметьте изменение окраски раствора в результате образования пероксомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_x$ (x изменяется от 5 до 8 в зависимости от температуры раствора и концентрации пероксида водорода). К полученному раствору пероксомолибдата аммония прибавьте по каплям 1 моль/л раствор H_2SO_4 до изменения окраски. Напишите уравнения реакций получения $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_8$, пероксомолибденовой кислоты и изобразите структурные формулы этих соединений.

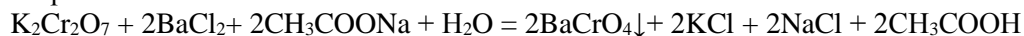
16.8. Синтезы соединений элементов подгруппы хрома

1. *Получение безводного хлорида хрома(III).* Хлорид хрома(III) получают взаимодействием простых веществ:



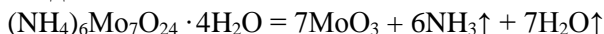
Измельчите 2,5 г металлического хрома до крупнозернистого порошка, поместите по всей длине (50 см) фарфоровой или кварцевой трубки диаметром в 3 см, предварительно очищенной от следов воздуха пропусканием через нее сильного потока сухого хлора в течение 30 мин. Затем поток сухого хлора пропустите через трубку с металлом, находящуюся в горизонтальном положении, прогрейте ее пламенем паяльной горелки, после этого повысьте температуру до максимальной. При взаимодействии веществ происходит сильное увеличение объема массы, поэтому необходимо следить за тем, чтобы не произошло закупорки трубки. После окончания реакции трубку охладите в течение 1–2 ч и вытесните хлор потоком сухого CO_2 . Безводный CrCl_3 представляет собой блестящие фиолетовые листочки, почти нерастворимые в воде, с плотностью $2,76 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1153^\circ\text{C}$, в струе хлора возгорается при 950°C , что необходимо учитывать при его синтезе из простых веществ.

2. *Получение хромата бария.* Хромат бария можно получить при взаимодействии двуххромовокислого калия с хлористым барием в присутствии ацетата натрия:



Для этого 5 г $K_2Cr_2O_7$ растворите в 25 мл воды и нагрейте до 70–80 °С. Затем добавляйте порциями (по 0,2 г) 2,4–3 г Na_2CO_3 до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Раствор отфильтруйте, фильтрат нагрейте до 70–80 °С, в него добавьте 0,4 мл 90 %-ной CH_3COOH и влейте горячий отфильтрованный раствор 10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 25 мл воды. Осаждение будет полным, если при добавлении к части раствора $BaCl_2$ осадок больше не выпадает. После проверки на полноту осаждения смесь нагрейте в течение 40–50 мин, раствор слейте, а осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте горячей водой до полного отсутствия ионов Cl^- в промывных водах (при добавлении к пробе фильтрата HNO_3 и $AgNO_3$ не должно быть помутнения). Влажный $BaCrO_4$ высушите при 130 °С, затем разотрите (*под тягой*) и перенесите в банку с притертой пробкой. $BaCrO_4$ – желтый мелкокристаллический порошок с плотностью 4,49 г/см³; в воде почти нерастворим ($IP = 1,2 \cdot 10^{-10}$ при 18 °С).

3. *Получение триоксида молибдена.* Оксид MoO_3 можно получить термическим разложением молибдата аммония:



Поместите в фарфоровую чашку 5 г молибдата аммония и сушите при температуре 110–120 °С в течение 3 ч, затем чашку перенесите в муфельную печь и прокаливаете 2 ч при 450 °С и 2 ч – при 700 °С, изредка перемешивая реактив. Прокаливание считается законченным, если проба образца на NH_4^+ отрицательна (для этого используют реактив Несслера). Оксид MoO_3 – белый порошок, плотность 4,5–4,7 г/см³, $t_{пл} = 795$ °С, $t_{кип} = 1155$ °С; в воде почти не растворяется, хорошо растворим в растворах щелочей.

16.9. Задания для самостоятельной работы

1. Сравните гидролизуемость соединений хрома: $CrCl_2$ и $CrCl_3$; $NaCrO_2$ и Na_2CrO_4 ; Na_2CrO_4 и $Na_2Cr_2O_7$.

2. Почему сходство химии хрома и серы проявляется в высшей степени окисления? Приведите примеры.

3. Пользуясь справочной литературой, приведите состав нержавеющей стали, ферромolibдена, сплава «победит».

4. Напишите координационные формулы комплексных соединений состава: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; $3KCl \cdot Cr(CN)_3$; $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$; $CrCl_3 \cdot 6NH_3$.

5. Напишите структурные формулы пероксидных соединений: CrO_5 ; $H_2Cr_2O_{12}$; H_2MoO_5 .

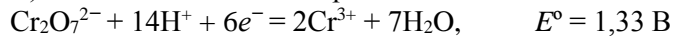
6. Ионы Cr^{3+} ($r = 0,64$ Å) и Al^{3+} ($r = 0,57$ Å) не сильно различаются по размерам. Приведите доказательства подобия свойств соединений хрома(III) и алюминия(III).

7. Несмотря на то что $MoCl_6$ и WCl_6 вполне устойчивые соединения, $CrCl_6$ еще не синтезирован. Укажите причину неустойчивости $CrCl_6$.

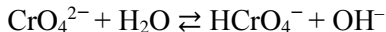
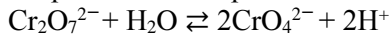
8. Объясните, почему при подкислении растворов молибдатов и вольфраматов не образуются гидратированные ионы M^{6+} .

9. Почему при взаимодействии хрома с кислородом не образуется высший оксид CrO_3 , хотя для него $\Delta G_f^\circ = -513,8$ кДж/моль?

10. По потенциалам полуреакций сделайте вывод об окислительной способности хрома(VI) в кислой и щелочной средах:

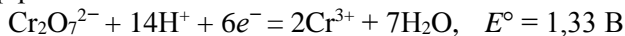


11. Реакции гидролиза бихромат-иона и хромат-иона выражаются уравнениями:



Напишите уравнения реакций перехода одного иона в другой при изменении среды раствора.

12. К кристаллическому бихромату калия приливается концентрированная соляная кислота. Смесь слегка подогревается. Наблюдается выделение газа бледно-желтого цвета. Напишите уравнение реакции, подберите коэффициенты и объясните возможность прохождения реакции, если стандартные восстановительные потенциалы пар равны:



13. Пользуясь правилом Сиджвика, предскажите состав нейтральных комплексов хрома с такими лигандами, как CO , NO , C_5H_5 .

14. Схематично представьте возможные способы получения следующих комплексов: $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$.

15. К какому классу соединений относится хлорид хромила?

16. Напишите уравнение реакции термического разложения хромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

Тема 17. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА

17.1. Теоретическая часть

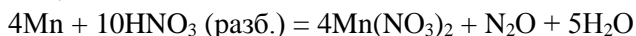
Общая характеристика. Наличие семи валентных электронов $(n-1)d^5ns^2$ (n имеет значение 4–6) у атомов элементов подгруппы марганца Mn, Tc, Re обуславливает проявление этими элементами разнообразных степеней окисления от –1 до +7 ($[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, MnO_4^- , Tc_2S_7 , Re_2O_7). Электронные конфигурации атомов в основном состоянии, характеристики атомов и свойства металлов элементов подгруппы марганца приведены в табл. 18.

Таблица 18

Некоторые характеристики атомов и свойства металлов
элементов подгруппы марганца

Атом, металл	Электронная конфигурация	r_a , Å	$E_{\text{и1}}$, кДж/моль	СО	$E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M})$, В	$\Delta H_{\text{атом}}$, кДж/моль	$t_{\text{пл}}$, °С	$t_{\text{кип}}$, °С
Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	1,30	717	+2, +3, +4, +5, +6, +7	–1,18	219,9	1244	2041
Tc	$[\text{Kr}]4d^55s^2$	1,36	702	(+2, +3), +4, +5, +6, +7	0,40	578,0	2413	4876
Re	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$	1,37	760	(+3), +4, +5, +6, +7	–	707,0	3180	5627

Как во всех побочных подгруппах, в подгруппе марганца сверху вниз происходит стабилизация высшей степени окисления. Для марганца стабильным состоянием является двух- и четырехвалентное, а для технеция и рения – семивалентное. Так, кислоты-окислители переводят металлический марганец в двухзарядный катион, а рений – в оксоанион, где рений находится в семивалентном состоянии:



Если при взаимодействии с кислородом марганец при средних температурах образует Mn_2O_3 , при высоких – двойной оксид $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$, то Tc и Re сгорают в кислороде до M_2O_7 . При хлорировании марганца получается MnCl_2 , а рений образует при хлорировании ($\sim 550^\circ\text{C}$) $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$. Перренат калия KReO_4 является менее сильным окислителем, чем перманганат калия KMnO_4 , ионы TcO_4^- по окислительным свойствам занимают промежуточное положение между марганцем и рением.

Высокая степень окисления +7 у элементов подгруппы марганца реализуется прежде всего в оксо соединениях (Mn_2O_7 , HMnO_4 , Re_2O_7 , TcO_3F). Эти соединения, особенно соединения марганца, обнаруживают некоторые сходства с соединениями хлора (Cl_2O_7 , HClO_4). Это связано с тем, что элементы подгруппы марганца в высшей степени окисления являются электронными аналогами хлора(VII) (гипотетические катионы с 8-электронным внешним уровнем). Элементы подгруппы марганца проявляют сходство с соседними элементами по периоду. Так, катионы двухвалентных элементов Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} являются

восстановителями, дают основные гидроксиды и большое количество солей ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , FeCO_3 и т.д.). В высших степенях окисления эти элементы образуют оксоанионы (CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , FeO_4^{2-}), соответствующие им гидроксиды обладают кислотным характером и проявляют окислительные свойства.

Технеций и рений проявляют сходство со своими соседями по периоду (W, Os) в способности давать кластерные соединения со связями M–M (Re_3Cl_9 , W_3Cl_9), поскольку они имеют высокие энтальпии атомизации по сравнению с марганцем (см. табл. 18). Кластер Re_3Cl_9 очень устойчив, в газовой фазе сохраняется при 600 °С.

Технеций и рений отличаются от своего электронного аналога – марганца:

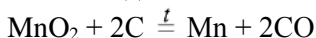
- в электрохимическом ряду марганец стоит до водорода и является электроположительным элементом; технеций и рений в ряду напряжений стоят после водорода;

- у технеция и рения не существует катионов, подобных $\text{Mn}^{2+} \cdot aq$;

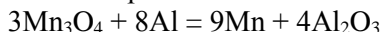
- оба элемента образуют много оксосоединений, где проявляют степени окисления +4 и +5; их оксоанионы MO_4^- – менее сильные окислители, чем MnO_4^- ;

- характерной чертой химии низковалентных состояний технеция и рения, в отличие от марганца, является способность образовывать связи M–M.

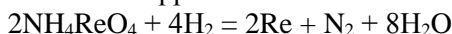
Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов подгруппы марганца. Марганец и рений в природе встречаются только в виде соединений. Содержание марганца в земной коре составляет 0,1 % (мас.). Основными минералами, в виде которых марганец встречается в рудах, являются пиролюзит MnO_2 , браунит Mn_2O_3 , манганит $\text{MnO}(\text{OH})$, гаусманит Mn_3O_4 и марганцевый шпат MnCO_3 . Кроме того, марганец в виде оксидов содержится почти во всех железных рудах. Рений – один из наиболее редких и рассеянных элементов, содержится в виде примесей в рудах различных металлов, в частности в молибдените MoS_2 . Марганец получают из пиролюзита алюмотермическим методом или восстановлением углеродом:



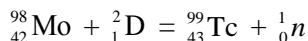
При алюмотермическом способе получения марганца в качестве марганцевого сырья применяют не пиролюзит, а закись-окись марганца Mn_3O_4 , полученную предварительным обжигом пиролюзита:



Это связано с тем, что пиролюзит реагирует с алюминием с выделением большого количества тепла, так что реакция может стать неуправляемой. Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то образуется сплав марганца с железом – ферромарганец. Марганец получают также электролизом водного раствора MnSO_4 . Рений выделяют из дымовой пыли, накапливающейся при обжиге руд, содержащих MoS_2 . Металлический рений получают восстановлением перрената аммония:



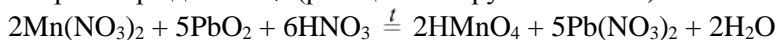
Получение технеция было осуществлено итальянским ученым Э. Серге и его помощником К. Перье в 1937 г. Новый элемент был создан путем «обстрела» молибдена дейтронами – ядрами тяжелого изотопа водорода, ускоренными на циклотроне:



Полученный искусственным путем элемент был назван технецием (техникос по-гречески обозначает искусственный). После открытия технеций начали искать в земных минералах, и он был обнаружен в урановой руде. Технеций и раньше, и сейчас непрерывно образуется на Земле в результате ядерных реакций. Технеций – продукт спонтанного деления урана (изотопы ${}^{238}\text{U}$ и ${}^{235}\text{U}$), достаточно широко представленного в минералах. В урановой руде (урановая смолка) доказано присутствие технеция в количестве 10^{-9} г на килограмм руды.

Образование изотопов технеция происходит в урановом топливе. Многие изотопы технеция (в том числе долгоживущий ${}^{99}\text{Tc}$, период полураспада которого составляет $2,12 \cdot 10^5$ лет) образуются при делении под действием тепловых нейтронов таких нуклидов, как ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{233}\text{U}$ и ${}^{238}\text{U}$. Основным источником получения ${}^{99}\text{Tc}$ является атомный реактор, выход этого изотопа при делении ${}^{235}\text{U}$ на медленных нейтронах составляет 6,2 %.

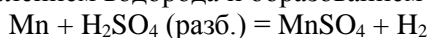
Наибольшее значение из элементов VIIIB подгруппы имеет марганец. Металлический марганец применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства: марганец в расплавленной стали связывает растворенную в ней серу в сульфид MnS , связывает растворенный в стали кислород. Из сплавов Al-Mn изготавливают сильные постоянные магниты. Диоксид марганца MnO_2 широко используют в качестве окислителя в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в медицине, аналитической химии (перманганатометрия). Используют реакцию окисления Mn^{2+} в растворе до MnO_4^- (реакция обнаружения Mn^{2+}):



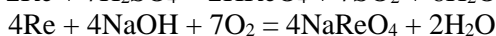
Марганец – биологически важный элемент, играет значительную роль в обмене веществ, влияет на процессы роста и размножения, а также кроветворения. В растениях марганец ускоряет образование хлорофилла и витамина С.

Рений в сплавах с платиной, с Al_2O_3 катализирует крекинг нефти, технеций применяется в медицинской диагностике. Пертехнетаты являются очень хорошими ингибиторами коррозии металлов.

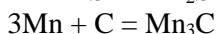
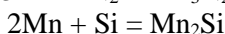
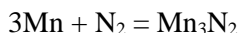
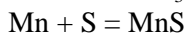
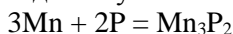
Свойства металлов, соединения элементов подгруппы марганца. Марганец, технеций, рений – серебристо-белые, твердые, тугоплавкие металлы. Некоторые свойства Mn , Tc и Re указаны в табл. 18. Марганец сохраняет устойчивость при нагревании на воздухе благодаря образованию защитной пленки Mn_2O_3 . При нагревании же технеция и рения в присутствии кислорода образуются летучие оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 , не защищающие металл. С водой эти металлы практически не реагируют. Марганец медленно реагирует с кислотами-неокислителями с выделением водорода и образованием соли марганца(II):



Технеций и рений переводятся в раствор с помощью HNO_3 и H_2O_2 с получением кислот HTcO_4 и HReO_4 соответственно. Рений взаимодействует при нагревании с концентрированной серной кислотой, растворяется в щелочах в присутствии окислителей:

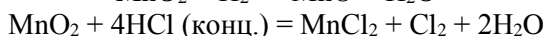
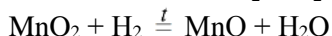
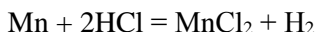


При нагревании марганец взаимодействует со многими неметаллами:

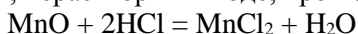


При нагревании с фтором и хлором марганец образует MnF_3 и MnF_4 , MnCl_2 , а рений дает ReF_6 и ReCl_5 . Образование этих галогенидов, так же как и кислородных соединений, подтверждает стабилизацию высоких степеней окисления при переходе от Mn к Re.

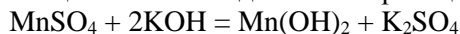
Соединения марганца(II) важны, они устойчивы в кислых растворах, в щелочных окисляются кислородом воздуха. Оксид марганца(II) малорастворим в воде, имеет структуру NaCl и основной характер. Соединения марганца(II) можно получить взаимодействием металла с кислотами, восстановлением соединений марганца(IV):



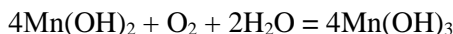
Моноксид марганца MnO , получаемый восстановлением диоксида марганца, – твердый зеленый порошок, нерастворим в воде, проявляет основные свойства:



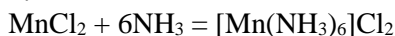
Гидроксид марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – белое, малорастворимое в воде вещество, образуется при действии щелочей на соединения марганца(II) в растворе:



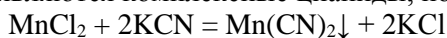
Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ является слабым основанием, с кислотами образует соли, но не взаимодействует со щелочами, на воздухе быстро окисляется до бурого гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_3$:



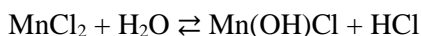
Соли двухвалентного марганца известны почти для всех кислот ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); фосфат марганца(II) $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, карбонат MnCO_3 и сульфид MnS малорастворимы. Гидратированный ион $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашен в розовый цвет. Устойчивость комплексов двухвалентного марганца ($[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Mn}\Gamma_3]^-$, $[\text{Mn}\Gamma_4]^{2-}$, $[\text{Mn}\Gamma_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$) невысока. Из гидроксоманганатов(II) в свободном состоянии выделены $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ и др. В водных растворах они полностью разрушаются в результате гидролиза. Известны также аммиакаты марганца(II), которые получаются при взаимодействии сухих солей с газообразным аммиаком:



Аммиакаты разрушаются водой и поэтому в растворах существуют при большом избытке аммиака и солей аммония. Самыми устойчивыми комплексными соединениями марганца(II) являются комплексные цианиды, получаемые в реакциях:

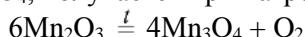


Соли марганца(II) способны проявлять восстановительные свойства, в растворе гидролизуются:



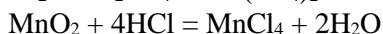
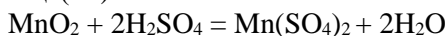
Соединения марганца(III, IV, V) в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения (за исключением MnO_2).

Соединения марганца(III) не слишком устойчивы в окислительно-восстановительном отношении (обладают восстановительными и окислительными свойствами, в растворе диспропорционируют с образованием Mn^{2+} и MnO_2), легко гидролизуются, подобно Al^{3+} , Fe^{3+} , и склонны к комплексообразованию. Существует оксид Mn_2O_3 и соответствующее основание $\text{Mn}(\text{OH})_3$. При взаимодействии с кислотами они образуют соли (MnF_3 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$), известен манганат(III) натрия Na_3MnO_3 . Ионы марганца(III) в растворе получают электролитическим окислением марганца(II) или окислением марганца(II) хлором, а также восстановлением MnO_2 и KMnO_4 в кислой среде. Оксид состава Mn_3O_4 является смешанным оксидом $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, получается при нагревании Mn_2O_3 до 1000°C :

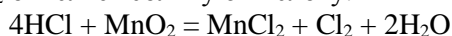


Оксид состава Mn_2O_3 получают также термическим разложением MnO_2 при контролируемой температуре. Трехвалентный марганец образует квасцы $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, комплексные ионы $[\text{MnF}_6]^{3-}$, $[\text{MnCl}_5]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$.

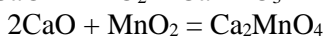
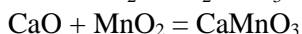
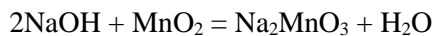
Число соединений четырехвалентного марганца ограничено (MnO_2 , MnF_4 , $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, MnS_2 , MnCl_4 , $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$). Из них наиболее устойчивым к действию кислот, окислителей и восстановителей (из-за малой растворимости) является диоксид MnO_2 (структура рутила), который может быть получен окислением марганца кислородом при определенной температуре. Оксид марганца(IV), полученный прокаливанием нитрата марганца(II), является нестехиометричным; диоксид, полученный восстановлением KMnO_4 в слабощелочной среде, гидратирован. Диоксид марганца – порошок черно-бурого цвета, почти не растворяется в воде, слабо амфотерный оксид, при взаимодействии на холоде с кислотами образует соли марганца(IV):



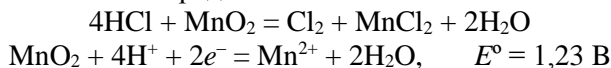
При нагревании MnO_2 окисляет соляную кислоту:



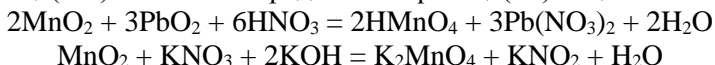
При сплавлении без доступа кислорода с оксидами металлов и щелочами образует манганаты(IV):



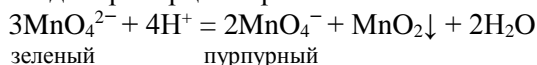
Манганаты(IV) (MnO_3 , Mn_2O_5) можно рассматривать как смешанные оксиды ($MnO \cdot MnO_2$, $Mn_2O \cdot 2MnO_2$). Диоксид марганца может в реакциях выступать окислителем и восстановителем. Окислительные свойства диоксида марганца проявляются в кислой среде:



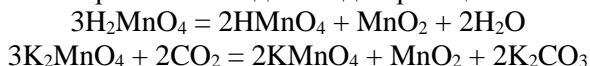
Восстановительные свойства диоксида марганца проявляются при сплавлении или нагревании MnO_2 с сильными окислителями, при этом образуются соединения марганца(VII) – в кислой среде или марганца(VI) в щелочной:



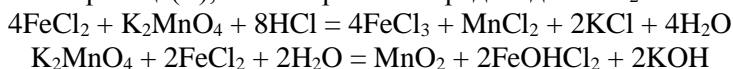
Манганаты(VI) являются единственными соединениями шестивалентного марганца (получаются окислением MnO_2 в щелочной среде, см. выше), имеют ярко-зеленый цвет, устойчивы в щелочных растворах, но неустойчивы – в нейтральных или кислых. Прибавление к раствору манганата(VI) даже слабой кислоты вызывает его диспропорционирование:



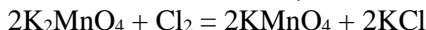
Из соединений шестивалентного марганца известна сильная, но нестойкая марганцовистая кислота H_2MnO_4 (получают ее действием конц. H_2SO_4 на оксосоли марганца(VI)). Эта кислота и ее соли манганаты(VI) в водных растворах диспропорционируют на перманганат и диоксид марганца:



Манганаты(VI) проявляют окислительные свойства, восстанавливаясь в кислой среде до солей марганца(II), а в нейтральной среде – до MnO_2 :



Они проявляют и восстановительные свойства, окисляясь до перманганата(VII):



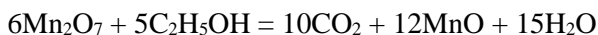
Наиболее важным соединением марганца в семивалентном состоянии является перманганат калия $KMnO_4$, образующий пурпурно-красные призматические кристаллы, растворимые в воде. Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 – темнозеленая жидкость, кислотный оксид. Получают его действием концентрированной серной кислоты на кристаллический $KMnO_4$:



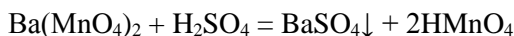
При растворении в воде он дает марганцовую нестабильную кислоту $HMnO_4$:



Оксид Mn_2O_7 является сильным окислителем, воспламеняет спирт и другие органические вещества:



Марганцовая кислота $HMnO_4$ в свободном состоянии не выделена, но ее можно получить в растворе:

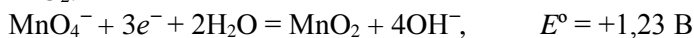


В растворе марганцовая кислота является сильным окислителем за счет озона, выделяющегося при ее разложении:

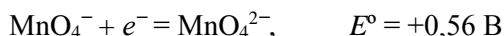


Перманганат калия свои окислительные свойства проявляет во всех средах:

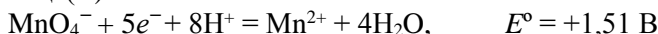
– в нейтральных и слабощелочных растворах перманганат-анион восстанавливается до MnO_2 :



– в крепких щелочных растворах восстановление проходит до манганат(VI)-аниона:



– в кислых растворах при избытке восстановителя перманганат восстанавливается до марганца(II):



При избытке перманганата продуктом реакции в кислой среде является MnO_2 , так как ион MnO_4^- окисляет ион Mn^{2+} :



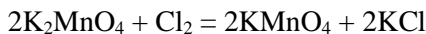
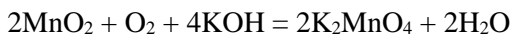
Растворы перманганата калия неустойчивы и медленно разлагаются, в кислой среде разложение идет с заметной скоростью:



Способствует разложению KMnO_4 и свет, поэтому растворы его хранят в сосудах из темного стекла. При нагревании твердого перманганата или его щелочных растворов выделяется кислород:

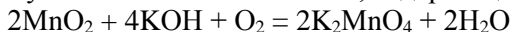


Перманганат калия можно получить с помощью двух последовательных реакций:

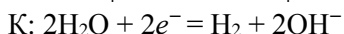
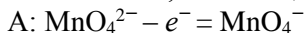


Промышленное производство перманганата калия осуществляется в две стадии.

На первой стадии получается манганатный плав, содержащий K_2MnO_4 :



На второй стадии манганат электрохимически окисляется в перманганат. При этом на аноде образуется перманганат-анион, а на катоде – едкая щелочь и водород:



Процессы, происходящие в электролизере, могут быть схематически выражены суммарным уравнением:

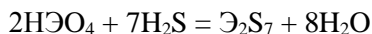


Перспективным для промышленного применения является твердофазный синтез перманганата калия из диоксида марганца и надпероксида калия. Преимущества твердофазного синтеза состоят в том, что он протекает в одну стадию и позволяет утилизировать отходы производства.

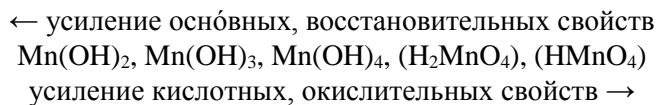
Перманганат калия с некоторыми солями, например с сульфатом бария, изоморфен, т.е. две соли при кристаллизации из раствора образуют совместную пространственную решетку. В результате этого получаются смешанные кристаллы, построенные из ионов обоих веществ. В осадке изоморфной смеси часть анионов SO_4^{2-} замещена на анионы MnO_4^- , а часть катионов Ba^{2+} – на катионы K^+ . Поэтому такой осадок не обесцвечивается даже при самой тщательной промывке. В кристаллической решетке один из ионов можно заменить другим, если разница в ионных радиусах не превышает 10–15 %. В случае системы $\text{KMnO}_4\text{--BaSO}_4$ ионные радиусы равны: K^+ – 1,33 Å; Ba^{2+} – 1,43 Å; MnO_4^- – 2,40 Å; SO_4^{2-} – 2,30 Å. Замещение ионных пар при совместной кристаллизации с образованием изоморфных смесей возможно в системах $\text{BaCrO}_4\text{--KMnO}_4$, $\text{BaSeO}_4\text{--KMnO}_4$.

Технециевая кислота HTcO_4 (темно-красные кристаллы) образуется при взаимодействии Tc_2O_7 и H_2O . При внесении Re_2O_7 в воду получается бесцветный раствор рениевой кислоты HReO_4 , свободную кислоту выделить не удастся. Раствор HReO_4 можно получить также, действуя HNO_3 на Re . Соли кислоты HTcO_4 называются пертехнетатами, соли рениевой кислоты HReO_4 – перренатами, большинство их хорошо растворимо в воде.

Для технеция и рения известны сульфиды состава $\text{Э}_2\text{S}_7$, которые образуются в растворе:



Химия марганца может быть иллюстрацией общего правила, относящегося к кислотнo-оснoвным свойствам оксидов и гидроксидов: оксиды и гидроксиды элемента в низшей степени окисления (MnO) обладают оснoвными свойствами, в высшей степени окисления (Mn_2O_7) – кислотными, а в промежуточных степенях окисления (Mn_2O_3 , MnO_2) – амфотерными. Закономерно изменяются и окислительно-восстановительные свойства марганца с изменением его степени окисления: соединения марганца(II) обладают восстановительными свойствами, марганца(IV) – окислительными и восстановительными, марганца(VII) – окислительными. Эти закономерности можно в общем виде изобразить следующим образом:



В высших степенях окисления +6 и +7 марганец проявляет кислотные свойства и входит в состав оксоанионов (MnO_4^{2-} , MnO_4^-); промежуточное состояние со степенью окисления +4 (MnO_2) характеризуется слабой амфотерностью; в низших степенях окисления +2 и +3 марганец дает катионы Mn^{2+} и Mn^{3+} . Для соединений двух-, трех- и четырехвалентного марганца чаще всего характерны октаэдрические структуры ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{MnCl}_6]^{2-}$), а для шести- и семивалентного марганца – тетраэдрические (MnO_4^{2-} , MnO_4^-).

17.2. Семинар 18. Сравнительная характеристика элементов подгруппы марганца, соединений марганца

1. Общая характеристика элементов подгруппы марганца (положение в периодической системе; сходства и отличия: элементов побочной и главной подгрупп седьмой группы, элементов рядом стоящих побочных подгрупп; изменение свойств в подгруппе марганца).

2. Открытие элементов подгруппы марганца. Получение и свойства металлов, их применение.

3. Сравнительная характеристика кислотно-основных, окислительно-восстановительных, комплексообразующих свойств соединений марганца(II, III, IV, VI, VII). Способность соединений марганца к диспропорционированию.

4. Получение в технике и свойства перманганата калия, его применение.

Упражнения

1. Укажите полные и неполные электронные аналоги элементов седьмой группы периодической системы.

2. Почему при восстановлении иона MnO_4^- в присутствии фторид-ионов (при определенных условиях) процесс восстановления останавливается на степени окисления марганца +3?

3. Для какого из элементов подгруппы марганца и в каком валентном состоянии характерно образование кластерных галогенидов? Приведите примеры.

4. Выделены ли в свободном состоянии марганцовистая и марганцовая кислоты? Как называются их соли и какую окраску они имеют?

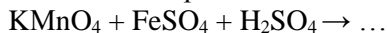
5. Объясните, почему аммиачный комплекс марганца(II) получается при действии сухого аммиака на твердую соль марганца. Напишите уравнения реакций, протекающих при пропускании аммиака в раствор соли марганца(II).

6. Прокомментируйте характер изменения энтальпий образования высших оксидов (т.) элементов подгруппы марганца:

	Mn_2O_7	Tc_2O_7	Re_2O_7
ΔH_f° , кДж/моль	-726,3	-1113,3	-1238,0

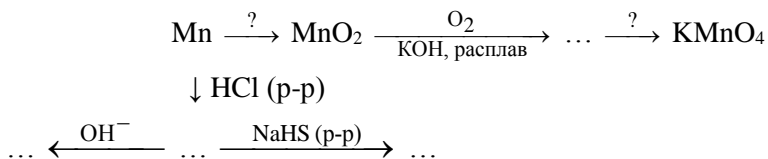
17.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Запишите уравнения химических реакций

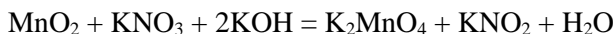


Подберите коэффициенты, определите окислительные эквиваленты KMnO_4 в реакции с FeSO_4 в кислой и нейтральной средах. Сравните окислительную способность KMnO_4 в разных средах, используя значения стандартных электродных потенциалов (приложение 2). Сколько граммов KMnO_4 потребуется для окисления 7,6 г FeSO_4 в кислом и нейтральном растворах?

2. Составьте уравнения реакций следующих превращений:



3. Сколько килограммов KNO_3 необходимо взять, чтобы получить манганат(VI) калия из 10 кг пиролюзита, содержащего 87 % (мас.) MnO_2 ? Реакция протекает по уравнению:

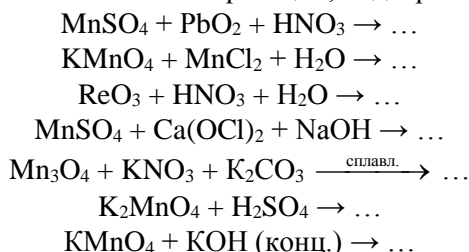


4. Как получают Mn_2O_7 ? Почему нельзя получить марганцовый ангидрид путем прямого синтеза из простых веществ, хотя $\Delta G_f^\circ (\text{Mn}_2\text{O}_7) = -543,4 \text{ кДж/моль}$?

5. Почему при алюмотермическом получении марганца из пиролюзита последний предварительно прокаливают при 800°C ? Напишите уравнения реакций.

6. Какое положение занимают Mn, Tc, Re в ряду напряжений? Как относится марганец к воде и кислотам?

7. Запишите уравнения химических реакций, подберите коэффициенты:



8. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

17.4. Образец теста

1. Технеций получают из атомов элемента:

- а) Nb; б) U; в) Ru; г) Rn.

2. Название перренат аммония имеет соединение рения:

- а) NH_4ReO_3 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4$; в) NH_4ReO_4 .

3. Соединения марганца(II) по своим химическим свойствам похожи на соединения элементов (выберите несколько правильных ответов из предложенных):

- а) Zn^{2+} ; б) Cr^{2+} ; в) V^{2+} ; г) Fe^{2+} ; д) Fe^{3+} .

4. Взрывоопасным является соединение марганца:

- а) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$; б) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; в) Mn_2O_7 ; г) Mn_3O_4 .

5. Массовая доля марганца наибольшая в соединении:

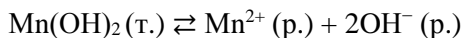
- а) MnO_2 ; б) Mn_2O_7 ; в) MnO ; г) Mn_3O_4 .

17.5. Лабораторная работа 20. Получение и свойства соединений марганца(II, IV, VI, VII)

Соединения марганца(II)

1. *Получение и свойства гидроксида марганца(II)*. В две пробирки с 9–10 каплями раствора хлорида марганца(II) внесите по 6–7 капель 2 моль/л раствора щелочи. Отметьте цвет полученного осадка. Содержимое первой пробирки разделите на две части и испытайте отношение осадка к растворам кислоты и щелочи. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида марганца(II). Содержимое второй пробирки разделите на две части. Одну часть оставьте на несколько минут стоять на воздухе, к другой прилейте 6–8 капель бромной воды. Отметьте изменение цвета осадка в обеих пробирках. О каких свойствах гидроксида марганца(II) это свидетельствует? Напишите уравнения реакций.

2. *Действие аммиака на соли марганца(II) при отсутствии и в присутствии солей аммония*. В две пробирки внесите по 6 капель 2 моль/л раствора аммиака. В первую добавьте 6 капель воды, во вторую – столько же насыщенного раствора хлорида аммония. Следовательно, в обеих пробирках содержание гидроксида аммония приблизительно одинаково. В обе пробирки внесите по 6 капель раствора соли марганца(II). В какой из пробирок выпадает осадок? Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните растворимость гидроксида марганца(II) в присутствии солей аммония:



3. *Гидролиз солей марганца(II)*. В каждой из трех пробирок с 0,5 мл воды приготовьте свежие растворы хлорида, сульфата и нитрата марганца(II). С помощью универсальной индикаторной бумаги определите реакцию среды в полученных растворах солей, составьте уравнения реакций их гидролиза в молекулярной и ионной формах.

4. *Окисление солей марганца(II) в кислой среде*. В три пробирки внесите по ~ 0,5 мл раствора сульфата марганца(II) и по ~ 0,5 мл 2 моль/л раствора азотной кислоты. Добавьте в первую пробирку на кончике микрошпателя диоксида свинца, во вторую – столько же висмутата натрия, в третью – 10–12 кристалликов персульфата аммония и 4–5 капель раствора нитрата серебра. Каждую из пробирок нагрейте почти до кипения. Как изменяется окраска растворов? Какими свойствами обладают соли марганца(II)? Составьте уравнения реакций, подобрав коэффициенты методом полуреакций, приведите соответствующие электродные потенциалы полуреакций, дайте объяснения. Какова роль нитрата серебра в реакции марганца(II) с персульфатом аммония?

5. *Получение и свойства сульфида марганца(II)*. В пробирку внесите ~ 1,5 мл раствора сульфата марганца(II) и по каплям раствор сульфида аммония. Отметьте розовый цвет осадка сульфида марганца(II) (часто осадок окрашен в грязные тона из-за окисления ионов Mn^{2+} и S^{2-}). Содержимое пробирки разделите на три части. К первой добавьте несколько капель разбавленной соляной кислоты, ко второй – столько же разбавленной уксусной кислоты, а третью оставьте

стоять несколько минут на воздухе. Сделайте вывод о растворимости сульфида марганца(II) в кислотах ($\text{IP}(\text{MnS}) = 2,5 \cdot 10^{-10}$). Можно ли осадить сульфид марганца(II) сероводородной водой? Дайте объяснения. Как изменяется цвет осадка MnS при стоянии на воздухе? Составьте уравнения реакций.

Соединения марганца(IV)

6. *Получение и свойства гидроксида марганца(IV)*. В пробирку с 10 каплями раствора сульфата марганца(II) добавьте 8–10 капель бромной воды и 5–6 капель 2 моль/л раствора едкой щелочи. Отметьте цвет выпавшего осадка гидроксида марганца(IV). Исследуйте его отношение к растворам сильной кислоты и сильного основания.

7. *Окислительные свойства оксида марганца(IV)*. В пробирку налейте ~ 0,5 мл конц. HCl , добавьте оксид марганца(IV) на кончике микрошпателя. Что наблюдается? Если реакция идет недостаточно энергично, содержимое пробирки слегка подогрейте. С помощью влажной иодкрахмальной бумажки определите, какой газ выделяется. Приведите значения стандартных электродных потенциалов полуреакций, дайте пояснения.

8. *Восстановительные свойства оксида марганца(IV)*. В сухую пробирку поместите небольшой кусочек твердого едкого кали (*брать пинцетом!*) и кристаллического нитрата калия, добавьте микрошпателем порцию оксида марганца(IV). Содержимое пробирки нагрейте на пламени горелки до сплавления смеси. Какую окраску приобретает сплав? Какое вещество получилось? Составьте уравнение реакции. Сплав сохраните для последующих опытов (9, 11).

Свойства соединений марганца(VI)

9. *Окислительно-восстановительные свойства марганца(VI)*. Часть полученного в предыдущем опыте сплава манганата калия K_2MnO_4 обработайте небольшим количеством воды, зеленый раствор перенесите пипеткой в три пробирки, по 7–8 капель в каждую. В первой пробирке раствор сильно разбавьте водой и оставьте стоять на некоторое время. Что происходит? Во вторую пробирку добавьте 5–6 капель свежеприготовленной хлорной воды, а в третью – микрошпателем 1–2 порции кристаллического сульфита натрия. Чем объяснить появление розовой окраски во второй пробирке и обесцвечивание, а затем появление бурого осадка диоксида марганца в третьей? Составьте уравнения реакций, подобрав коэффициенты методом полуреакций, укажите, окислительные или восстановительные свойства проявляет манганат(VI) в каждом случае. Чем объяснить склонность манганата(VI) к реакции диспропорционирования? Содержимое первой пробирки сохраните для следующего опыта.

10. *Влияние кислой среды на реакцию диспропорционирования марганца(VI)*. К раствору в первой пробирке, полученному в опыте 9, добавьте 5–6 капель 2 моль/л раствора уксусной кислоты. Отметьте быстрое появление в растворе фиолетово-розовой окраски и выпадение бурого осадка. Как влияет кислота на смещение равновесия диспропорционирования марганца(VI)? Составьте уравнение реакции.

11. *Получение малорастворимого манганата бария.* Из части полученного в опыте 8 манганата калия K_2MnO_4 приготовьте раствор, прилейте к нему насыщенный раствор хлорида бария. Отметьте выпадение осадка и его цвет (ПР ($BaMnO_4$) = $2,5 \cdot 10^{-10}$).

Свойства соединений марганца(VII)

12. *Термическое разложение перманганата калия.* В пробирку поместите микрошпателем 1–2 порции кристаллов перманганата калия, закрепите пробирку почти горизонтально в штативе и слегка нагрейте пламенем горелки до полного разложения перманганата (выделение кислорода определите с помощью тлеющей лучинки). Напишите уравнение реакции, укажите перемещение электронов при внутримолекулярном процессе окисления-восстановления.

13. *Получение и разложение оксида марганца(VII).* Опыт проводите под тягой, в присутствии преподавателя! В тигель внесите порцию кристаллов перманганата калия и добавьте одну каплю конц. H_2SO_4 . Тигель осторожно подогрейте. Как только начнется разложение соли, горелку отставьте. Составьте уравнения реакций получения марганцовой кислоты, ее разложения на ангидрид и воду, последующего разложения оксида марганца(VII) на оксид марганца(IV) и кислород.

14. *Восстановление перманганата калия сульфатом железа(II) и пероксидом водорода.* В две пробирки внесите по 6–7 капель раствора перманганата калия и по 6–7 капель 1 моль/л раствора серной кислоты. В первую пробирку добавьте несколько кристалликов соли Мора, во вторую – 10 капель 10 %-ного раствора пероксида водорода. Отметьте изменение окраски растворов в обоих случаях и выделение газа во второй пробирке. До какой степени окисления восстанавливается марганец(VII) в кислой среде? Напишите уравнения реакций.

15. *Окисление перманганатом калия соли марганца(II).* В пробирку с ~ 0,5 мл раствора сульфата марганца(II) внесите столько же раствора перманганата калия. Отметьте исчезновение фиолетовой окраски перманганата и образование бурого осадка. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите среду в растворе. Составьте уравнение реакции, учитывая, что в ней участвует вода.

Влияние среды на окислительные свойства марганца(VII)

В зависимости от кислотности водного раствора марганец(VII) восстанавливается до различных степеней окисления: +2, +4 и +6.

16. *Взаимодействие перманганата калия с сульфитом натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах.* В три пробирки внесите по 0,5 мл раствора перманганата калия и добавьте по 0,5 мл: в первую – 1 моль/л раствора серной кислоты, во вторую – воды, в третью – 2 моль/л раствора щелочи, затем в каждую пробирку внесите микрошпателем по одной порции кристаллического сульфита натрия. Отметьте изменение первоначальной окраски раствора перманганата в каждом случае. Напишите уравнения реакций, подобрав коэффициенты методом полуреакций. Используя значения стандартных электродных потенциалов

соответствующих систем (приложение 2), объясните, в какой среде – кислой или щелочной – окислительные свойства иона MnO_4^- проявляются в большей степени.

17. *Взаимодействие перманганата калия с иодидом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах.* В три пробирки внесите по 0,5 мл раствора перманганата калия. Добавьте в первую 1 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – столько же 2 моль/л раствора щелочи. В каждую пробирку добавьте по 0,5 мл раствора иодида калия. Если во второй пробирке нет никаких изменений, ее следует слегка подогреть. Отметьте изменения, происходящие в растворах. Составьте уравнения реакций, учитывая, что в щелочной среде иодид калия окисляется до иодата калия KIO_3 .

17.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Объясните, за счет чего происходит стабилизация высшей (+4) и низшей (+2) степеней окисления комплексообразователя в соответствующих комплексных анионах $[\text{TcF}_6]^{2-}$ и $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Manganese is a chemical element, designated by the symbol Mn. It has the atomic number 25. It is found as a free element in nature (often in combination with iron), and in many minerals. As a free element, manganese is a metal with important industrial metal alloy uses, particularly in stainless steels. Depending on their oxidation state, manganese ions have various colours and are used industrially as pigments. The permanganates of alkali and alkaline earth metals are powerful oxidizers. Manganese dioxide is used as the cathode (electron acceptor) material in standard and alkaline disposable dry cells and batteries.

3. Пользуясь литературными данными, составьте блок-схему промышленного получения перманганата калия.

4. Чем объяснить, что, несмотря на сходство строения электронной оболочки атомов марганца и рения, каталитические свойства марганца и его соединений резко отличаются от свойств рениевых катализаторов? Так, если для марганцовых катализаторов характерными являются процессы с участием молекулярного кислорода, то рениевые катализаторы оказались достаточно активными в реакциях гидрирования-дегидрирования.

5. По содержанию в земной коре (0,09 %, мас.) марганец занимает 15-е место. Геологи определили, что почти все его месторождения на суше, на дне морей и океанов имеют примерно одинаковый «возраст». Выдвиньте гипотезу, о каком происхождении марганцевых скоплений свидетельствует этот факт.

6. В 1898 г. О. Гейслер обнаружил свойство марганца образовывать сплавы с оловом, алюминием, сурьмой и медью. Такие сплавы могут намагничиваться, хоть в них и не содержатся ферромагнитные компоненты. Объясните причину появления ферромагнитных свойств в сплавах Гейслера.

7. Довольно широко в технике применяются тройные сплавы-манганины (медь–марганец–никель), обладающие высоким электрическим сопротивлением, которое не зависит от температуры, но зависит от давления. Для изготовления каких приборов используется это свойство указанных сплавов?

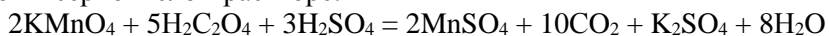
8. Название элемента марганца происходит от греческого «манганезе» – «очищать» (минерал марганца пиролюзит имеет свойство обесцвечивать окрашенные стекла). Раствор марганцовокислого калия является хорошим дезинфицирующим средством (очищает раны). Чем вызвано антисептическое действие перманганата калия?

10. Два элемента изначально были выявлены в солнечной атмосфере при помощи спектральных методов, и только после этого их открыли в земных материалах. О каких элементах идет речь?

17.7. Дополнительные опыты

1. *Обнаружение изоморфизма в системе $\text{BaSO}_4\text{--KMnO}_4$.* В стакан поместите 25 мл 0,01 моль/л раствора H_2SO_4 , порциями вносите в него раствор KMnO_4 , чтобы смесь приобрела темно-фиолетовую окраску. В полученный раствор при перемешивании прилейте раствор BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. После стояния (~ 1 ч) смеси отфильтруйте осадок, отметьте его цвет. Укажите, изменился ли цвет осадка после промывания его водой. Как доказать, что перманганат калия вошел в кристаллическую структуру BaSO_4 ? Для подтверждения явления изоморфизма в изучаемой системе найдите в справочной литературе ионные радиусы катионов и анионов солей.

2. *Исследование реакции взаимодействия перманганата калия с щавелевой кислотой с помощью колориметра.* Цель эксперимента – проследить за изменением во времени концентрации KMnO_4 при его реакции с щавелевой кислотой в сернокислом растворе:



С помощью $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора KMnO_4 подберите рабочий светофильтр колориметра (раствором сравнения служит вода, кювета 1 см). Следующая операция – получение градуировочного графика с растворами KMnO_4 известной концентрации. Концентрация перманганата калия в 5–6 калибровочных растворах должна лежать в интервале $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянной кислотности, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$ моль/л. Начертите график полученной зависимости оптической плотности D от концентрации KMnO_4 . В соответствии с законом Бера указанная зависимость должна быть линейной. Далее в реакционный сосуд с тремя отростками поместите 2 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора KMnO_4 , 2 мл 0,5 моль/л раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 6 мл 1,3 моль/л раствора H_2SO_4 . Быстро смешайте растворы, перевернув сосуд, и отметьте по секундомеру начало реакции. Проводите запись значений оптической плотности раствора через каждые 5–10 с. С помощью градуировочного графика переведите значения D в концентрации KMnO_4 и начертите график зависимости концентрации перманганата калия от времени (τ). Объясните результат эксперимента, вид графика $C(\text{KMnO}_4)\text{--}\tau$.

17.8. Синтезы соединений марганца

1. *Получение марганца алюмотермическим методом.* Марганец может быть получен из оксида Mn_3O_4 восстановлением металлическим алюминием в соответствии с термохимическим уравнением:



В качестве исходного сырья для получения марганца берется Mn_3O_4 , так как при использовании MnO_2 реакция протекает с разбрасыванием реакционной массы (почему?). *Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу за стеклом, в присутствии преподавателя! Наденьте очки или защитную маску!*

Поместите в фарфоровый тигель 5 г тонко измельченного диоксида марганца MnO_2 и прокалите в течение ~ 1 ч в муфельной печи при температуре 800°C . После охлаждения полученный оксид Mn_3O_4 тщательно измельчите в фарфоровой ступке, смешайте с 1,25 г порошка алюминия. Смесь поместите в шамотовый тигель, окруженный сухим песком (*под тягой!*). Если в лаборатории нет шамотового тигля, можно сделать тигель в виде коробочки из листа асбеста, скрепив его проволокой. Добавьте в тигель 2,5 г зажигательной смеси (2,25 г пероксида бария и 0,25 г тонкого порошка магнезии). *Зажигательную смесь ни в коем случае не растирайте в ступке!* Вставьте в смесь в тигле магниевую ленту и подожгите ее горящей лучинкой, помещенной в длинную стеклянную трубку. *Запрещается заглядывать в тигель, если реакция несколько задержалась!* После охлаждения тигель разбейте, освободите «королек» металла от шлака и взвесьте его. Определите выход марганца в процентах. Марганец – серебристо-белый хрупкий металл, на воздухе покрывается тонкой пленкой оксидов, имеет четыре кристаллические модификации, $t_{\text{пл}} = 1244^{\circ}\text{C}$.

2. *Получение перманганата калия гидролизом манганата калия.* Перманганат калия может быть получен в лаборатории гидролизом манганата:



Сплавьте в железном тигле смесь 1 г едкого кали, 2 г карбоната калия и 3 г нитрата калия. Помешивая жидкую массу железной проволокой, внесите в нее небольшими порциями 1 г порошкообразного оксида марганца(IV). Продолжайте нагревание, помешивая, пока масса не станет густой. Охлажденный плав разотрите в ступке, перенесите в колбу, добавьте 100 мл воды и кипятите, пропуская ток углекислого газа, до малинового окрашивания жидкости. После того, как раствор отстоится, отфильтруйте его через воронку со стеклянным фильтром. Фильтрат упарьте на водяной бане до начала кристаллизации и охладите. Высушите выпавшие кристаллы. Марганцовокислый калий $KMnO_4$ – красно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском, имеющие плотность $2,7 \text{ г/см}^3$; растворим в воде (6,36 г в 100 г воды при 20°C), метиловом спирте, ацетоне и уксусной кислоте.

17.9. Задания для самостоятельной работы

1. На основании положения элементов в периодической системе и значений физико-химических констант их соединений из справочной литературы укажите сходства и различия в химических свойствах марганца и рения в различных степенях окисления.

2. Почему белый гидроксид марганца(II) становится на воздухе темно-коричневым? Напишите уравнение реакции.

3. Почему карбонилы Mn, Te, Re, Co, Rh и Ir являются полиядерными?

4. Как можно получить $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ из гидрата хлорида марганца(II)?

5. Объясните розовую окраску иона Mn^{2+} , находящегося под действием слабого поля лигандов – молекул воды.

6. Объясните зависимость магнитных свойств комплексных ионов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ (H_2O , CN^- – лиганды слабого и сильного поля соответственно) от различной заселенности t_{2g} - и e_g -орбиталей.

7. Почему в высших степенях окисления марганец в водных растворах находится в виде оксоанионов MnO_4^{2-} , MnO_4^- , а не в виде гидратированных катионов, например $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$?

8. Что будет наблюдаться при пропускании H_2 в кислый раствор перрената?

9. Известно, что для проведения ряда окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия в качестве окислителя среду подкисляют. С чем это связано и какую кислоту для этого можно использовать?

10. Если пиролюзит, сплавленный с селитрой и едким кали, растворить в воде, то получится зеленый раствор. Постепенно цвет его меняется. Раствор становится синим, затем фиолетовым, малиновым, потом на дно колбы выпадает бурый осадок. Но стоит только взболтать колбу, как раствор вновь становится зеленым. За эти изменения цвета Шееле назвал марганцовистоокислый калий K_2MnO_4 «минеральным хамелеоном». Объясните указанную последовательность изменения окраски и выпадение осадка, подтвердив это уравнениями реакций.

Тема 18. ЭЛЕМЕНТЫ СЕМЕЙСТВ ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

18.1. Теоретическая часть

Общая характеристика. В побочной подгруппе восьмой группы наблюдается изменение свойств элементов как внутри каждого периода: Fe, Co, Ni (семейство железа), Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt (семейство платиновых металлов), так и внутри подгруппы по вертикали: Ru–Os, Rh–Ir, Pd–Pt. Валентные электроны атомов элементов побочной подгруппы восьмой группы в основном состоянии – $(n-1)d^{6-10}ns^{2-0}$, где n изменяется от 4 до 6 (табл. 19, 20).

Таблица 19

**Характеристики атомов и свойства
металлов элементов семейства железа**

Атом, металл	Электронная конфигурация	$r_{\text{металл}}, \text{\AA}$ (КЧ 12)	$E_{\text{и1}},$ кДж/моль	СО	$E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M}),$ В	$\Delta H^\circ_{\text{атом}},$ кДж/моль	$t_{\text{пл}},$ °С	$t_{\text{кип}},$ °С
Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	1,26	759	+2, +3, (+6)	–0,44	351,3	1536	2887
Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	1,25	758	+2, (+3)	–0,28	382,7	1492	2877
Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	1,24	737	+2, (+3, +4)	–0,25	372,0	1455	2839

Таблица 20

**Характеристики атомов и свойства
металлов элементов семейства платиновых металлов**

Атом, металл	Электронная конфигурация	$r_a, \text{\AA}$	$E_{\text{и1}},$ кДж/моль	Возможные СО	Харак. СО	$E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M}),$ В	$t_{\text{пл}},$ °С	В земной коре, мас. %
Ru	$[\text{Kr}]4d^75s^1$	1,34	710	–2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	+3, +4, +6, +7, +8	0,45	2310	$5 \cdot 10^{-7}$
Rh	$[\text{Kr}]4d^85s^1$	1,34	720	0, +1, +2, +3, +4, +5, +6	+3, +6	0,60	1960	$1 \cdot 10^{-8}$
Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$	1,37	804	0, +1, +2, +4	+2	0,99	1552	$1 \cdot 10^{-6}$
Os	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$	1,35	820	–2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	+6, +7, +8	0,85	2772	$5 \cdot 10^{-6}$
Ir	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$	1,35	880	0, +1, +2, +3, +4, +6	+3, +4	–	2454	$1 \cdot 10^{-7}$
Pt	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$	1,38	860	0, +2, +3, +4, +6	+2, +4	1,19	1769	$5 \cdot 10^{-7}$

В триадах элементы схожи из-за наличия у атомов одинакового числа квантовых слоев при сходном их строении, например:

Fe	Co	Ni
2, 8, 14, 2	2, 8, 15, 2	2, 8, 16, 2

Триады являются связывающим звеном между элементами четных и нечетных рядов больших периодов: Ni–Cu, Pd–Ag, Pt–Au, и это подтверждается убыванием в триадах родства атомов элементов к кислороду и возрастанием родства к сере.

Для всех элементов побочной подгруппы возможно проявление нескольких степеней окисления – от +2 до +8 (в скобках указаны нехарактерные степени окисления):

Fe	+2, +3, (+6)	Co	+2, (+3)	Ni	+2, (+3, +4)	← BCO
Ru	+4, +6, (+8)	Rh	+3	Pd	+2, (+4)	↓
Os	+4, +6, +8	Ir	+3, +4	Pt	+2, +4	

Как видно из приведенных значений, устойчивость высших степеней окисления (BCO) в каждой триаде увеличивается справа налево ← и сверху вниз ↓ по подгруппе. Наличие у атомов семейств во внешнем уровне 1–2 электронов придает им металлический характер; металлы тугоплавки, способны окклюдировать водород, переходя в химически активное состояние, а потому могут быть катализаторами реакций гидрирования. Элементы семейств дают слабоосновные, слабокислотные или амфотерные гидроксиды, образуют много окрашенных соединений, комплексных соединений, проявляя высокое сродство к цианид-иону. Некоторые характеристики атомов элементов и свойства металлов семейства железа даны в табл. 19.

Реакции элементов семейства железа определяются их склонностью к изменению степеней окисления и их способностью к комплексообразованию. Для элементов семейства железа наиболее устойчивыми являются степени окисления +2, +3, для никеля наиболее типична степень окисления +2 (но есть соединения NiOOH , $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$). Степень окисления +3 кобальт проявляет в комплексных соединениях, имеющих сходство с комплексами хрома(III). Соединения железа(II) схожи с соединениями двухвалентного цинка, реакции ионов Fe^{3+} похожи на реакции ионов Al^{3+} и Cr^{3+} . Ферраты(VI) (K_2FeO_4) обладают окислительными свойствами и напоминают хроматы(VI), манганаты(VI), часто изоморфны с сульфатами.

Три элемента первого семейства (Fe, Co, Ni) и элементы семейства платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) близки по своим свойствам, что объясняется в первую очередь их геохимическим происхождением.

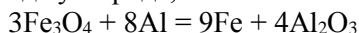
В семейство платины объединены шесть элементов: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, атомы которых имеют различное электронное строение, как это видно из табл. 20. Ионы одного заряда у пар элементов Ru–Os, Rh–Ir и Pd–Pt имеют подобное электронное строение, например: $\text{Rh}^{3+}-4d^6$ и $\text{Ir}^{3+}-5d^6$; $\text{Pd}^{2+}-4d^8$ и $\text{Pt}^{2+}-5d^8$. Кроме того, одинаковое электронное строение прослеживается и в рядах разнозарядных ионов, например ионы Ru^{2+} , Rh^{3+} и Pd^{4+} имеют электронную конфигурацию $4d^6$. Это обстоятельство определяет сходство в строении и свойствах их комплексных соединений, в частности хлоридных комплексов $[\text{RuCl}_6]^{4-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. Таким образом, наибольшее сходство в химических свойствах должно наблюдаться у пар элементов Ru и Os; Rh и Ir; Pd и Pt. Но и в горизонтальных рядах следует ожидать подобия в свойствах комплексных соединений. Химические свойства соединений платиновых металлов сильно отличаются от элементов семейства железа (Fe, Co, Ni), однако ряд соединений рутения и осмия похожи на соответствующие соединения желе-

за, у платины много общего с золотом, а палладий обнаруживает некоторое сходство с серебром.

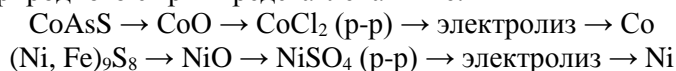
Наличие восьми валентных электронов у атомов рутения и осмия определяет широкий набор степеней окисления этих металлов в соединениях: от -2 до $+8$. В табл. 20 приведены возможные и наиболее характерные степени окисления атомов платиновых металлов.

Нахождение элементов в природе, получение и применение металлов, применение соединений элементов семейства железа. В земной коре железо распространено достаточно широко – на его долю приходится около 4,1 % массы земной коры (четвертое место среди всех элементов). Большая часть железа находится в виде кислородных соединений (у иона Fe^{3+} с конфигурацией d^5 значительное сродство к донорным атомам кислорода), из которых наиболее важными промышленными рудами являются бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, красный железняк Fe_2O_3 и магнитный железняк $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Значительные количества железа встречаются в виде минерала сидерита (FeCO_3), а также в соединениях с серой (FeS_2 – пирит) и мышьяком. Железо встречается в свободном состоянии только в метеоритах; в виде оксидов содержится в гидротермальных источниках, которые окрашивают воду в бурый цвет. Для кобальта (в земной коре $4 \cdot 10^{-3}$ % (мас.)) и никеля (в земной коре 0,01 % (мас.)) наиболее характерно совместное нахождение в природе с серой и мышьяком, к донорным атомам которых имеют сродство атомы этих элементов. Известно около 30 кобальтсодержащих минералов: каролит CuCo_2S_4 , линнеит Co_3S_4 , кобальтин CoAsS , сфериокобальтит CoCO_3 , смальтит CoAs_2 и др. Никель обычно содержится в сульфидных (пентландит $\text{FeS} \cdot \text{NiS}$) и мышьяксодержащих медно-никелевых рудах, в железных метеоритах содержание свободного никеля доходит до 8 %.

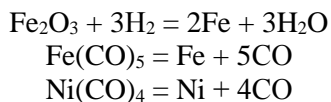
Получение железа из руд основано на восстановлении его из оксидов с помощью углерода, монооксида углерода, алюминия:



При этом получают не чистое железо, а его сплав, содержащий углерод и другие примеси (Si, S, P, Mn). Добыча Co и Ni из руд и очистка от примесей представляют трудности, так как содержание их в рудах незначительно. Схема переработки их природного сырья представлена ниже:



Чистые металлы получают восстановлением водородом из оксидов и разложением карбониллов:



Карбонильным методом получены Ni и Fe чистоты 99,95 % и 99,999 % соответственно.

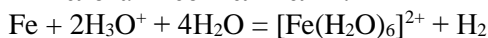
Железо, кобальт, никель – основные металлы современной техники; из элементов семейства железа большое значение имеет само железо. Железо являет-

ся основным компонентом сталей и чугунов – важнейших конструкционных материалов. Наиболее широко используются углеродистые сплавы железа: мягкое железо (0,02 % C), сталь (0,2–1,7 % C) и чугун (1,7–5 % C). Одно из удивительных свойств железа – способность притягиваться магнитом и самому быть магнитом. Явление магнетизма железа широко используется в электротехнике, радиотехнике, автоматике и телемеханике.

Хлорид железа(III) применяется для травления печатных плат; железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в смеси с медным купоросом – для борьбы с вредными грибами в садоводстве и строительстве. Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы (входит в ферменты в виде комплекса, называемого гемом). В организме железо является главным действующим элементом гемоглобина крови. Кобальт и никель применяют, прежде всего, как компоненты жаростойких, быстрорежущих сверхтвердых, магнитных, антикоррозионных сплавов и качественных сталей. Радиоактивный изотоп кобальта ^{60}Co применяется в медицине для лечения злокачественных опухолей. Никель используют для никелирования и в качестве катализатора в органическом синтезе. Кобальт относится к микроэлементам, необходимым для всех живых организмов. Для живой клетки кобальт имеет большое значение, так как он образует каталитически активные центры многих ферментов, необходимых для синтеза ДНК. Он содержится в витамине B12, который участвует в синтезе гемоглобина и других метаболических процессах.

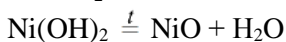
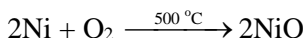
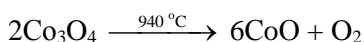
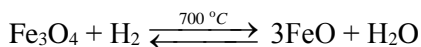
Свойства металлов, соединения элементов семейства железа. Железо – серебристо-белый, ковкий металл с высокой химической реакционной способностью по отношению к кислороду и воде: железо быстро корродирует при высоких температурах или при высокой влажности воздуха. В чистом кислороде железо горит, а в мелкодисперсном состоянии – самовоспламеняется на воздухе.

Металлы Fe, Co, Ni в электрохимическом ряду стоят до водорода, металлы платинового семейства – после водорода (см. табл. 19, 20). Металлы семейства железа растворяются в кислотах-неокислителях:

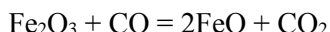


При сгорании в кислороде Fe, Co, Ni образуются оксиды Fe_3O_4 , Co_3O_4 и NiO соответственно, при взаимодействии с галогенами получают галогениды состава Fe_2G_6 , CoG_2 , NiG_2 .

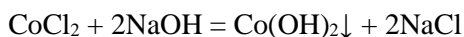
Оксиды двухвалентных элементов семейства железа можно получить с помощью следующих реакций:



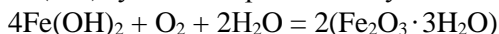
Безводный оксид железа(II) FeO получают восстановлением оксида железа(III) оксидом углерода(II) при 500 °C:



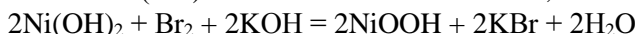
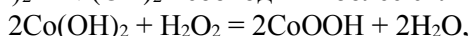
Оксиды MO имеют структуру NaCl, нерастворимы в воде, обладают основным характером (оксид CoO проявляет слабую амфотерность). У гидроксидов M(OH)₂ преобладает основной характер, получают их прибавлением сильных оснований к растворам солей металлов:



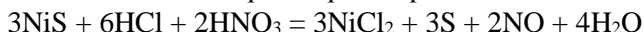
В ряду Fe(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂ наблюдается ослабление восстановительных свойств. Так, осадок Fe(OH)₂ уже кислородом воздуха окисляется до Fe₂O₃ · aq:



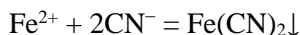
Для окисления Co(OH)₂ и Ni(OH)₂ необходимы более сильные окислители:



Гидратированные катионы [Fe(H₂O)₆]²⁺, [Co(H₂O)₆]²⁺, [Ni(H₂O)₆]²⁺ имеют бледно-зеленую, розовую и зеленую окраски соответственно. Катионы M²⁺ входят в состав многих солей: растворимых (M(ClO₄)₂ · 6H₂O, M(NO₃)₂ · 6H₂O, MSO₄ · 7H₂O, NH₄Fe(SO₄)₂ · 6H₂O), малорастворимых (FeCO₃, Fe₃(PO₄)₂, FeC₂O₄, CoCO₃). Сульфиды кобальта и никеля после старения растворяются только в царской водке:



Нестабильные аминокомплексы катионного типа двухвалентные элементы образуют с аммиаком при насыщении последним безводных дигалогенидов металлов. В ряду [Fe(NH₃)₆]Cl₂–[Co(NH₃)₆]Cl₂–[Ni(NH₃)₆]Cl₂ увеличивается устойчивость комплексных катионов: комплекс железа(II) устойчив в твердом виде, комплекс кобальта(II) – в растворе при избытке NH₃ и NH₄Cl, комплекс никеля(II) устойчив в водном растворе. Стабильны комплексы железа(II) с цианид-ионами. Из анионных комплексных соединений железа(II) важное значение имеет K₄[Fe(CN)₆] (желтая кровяная соль). Получается она при действии на растворы солей железа(II) цианидом калия:

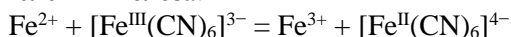


В избытке KCN осадок растворяется с образованием K₄[Fe(CN)₆]:

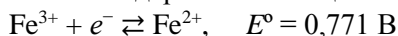


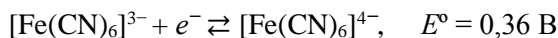
При растворении в воде комплексная соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивый ион [Fe(CN)₆]⁴⁻ (K_н = 4 · 10⁻³⁶), что используется в химическом анализе.

При добавлении избытка соли железа(II) к раствору K₃[Fe(CN)₆] образуется «турнбулева синь» Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃, при осаждении которой происходит взаимный обмен состояний окисления железа:



в соответствии со значениями стандартных потенциалов реакций:





При молярном соотношении между компонентами

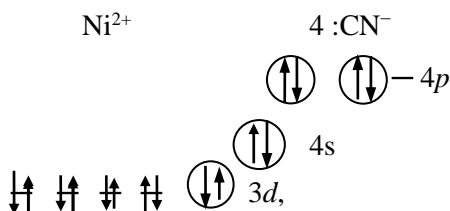


получается «растворимая берлинская лазурь» $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

Соли железа в двухвалентном состоянии, вследствие частичного их окисления кислородом воздуха, всегда содержат ионы Fe^{3+} . Поэтому при изучении свойств соединений железа(II) следует использовать свежеприготовленный раствор соли Мора, представляющей собой кристаллогидрат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или же готовить раствор солей железа(II) в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, не содержащей растворенного кислорода.

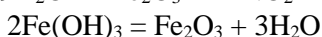
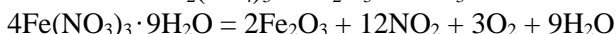
В синих комплексах кобальт(II) имеет КЧ = 4. Так, при сильном кипячении раствора CoCl_2 образуется синий комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$; в концентрированных растворах HCl дихлорид кобальта образует синий ион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; синий комплексный ион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ образуется кобальтом(II) и в концентрированном растворе роданида.

В поле лигандов NH_3 , I^- , CN^- (последний ион является лигандом сильного поля и принудительно спаривает электроны комплексообразователя на d -подуровне) ион Ni^{2+} ($3d^8$) образует комплексные ионы различного строения: с молекулами аммиака $:\text{NH}_3$ – октаэдрический ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (sp^3d^2 -гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя); с галогенид-ионами – тетраэдрический ион $[\text{NiI}_4]^{2-}$ (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей никеля(II)); с цианид-ионами – плоский ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (dsp^2 -гибридизация):

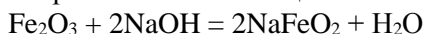


(кружками обозначены электроны σ -связи $\text{Ni}-\text{CN}^-$).

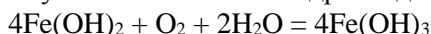
Оксид железа(III) можно получить термическим разложением оксосолей железа(III) или гидроксида на воздухе:



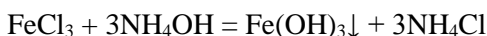
Оксид Fe_2O_3 амфотерен и при сплавлении со щелочами образует ферриты(III)



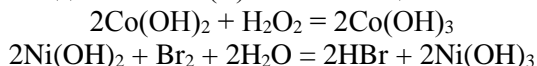
Гидроксид железа(III) получают окислением гидроксида железа(II)



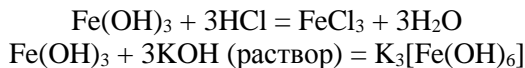
Также его можно получить взаимодействием солей железа(III) с раствором аммиака:



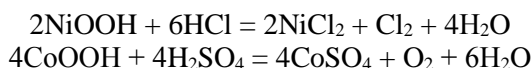
Гидроксиды $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (NiOOH) и $\text{Co}(\text{OH})_3$ (CoOOH) получают окислением соответствующих гидроксидов металла(II) такими веществами как H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 :



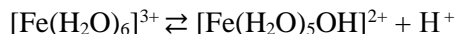
Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ являются слабыми основаниями, причем для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ характерны амфотерные свойства:



Гидроксиды трехвалентных элементов семейства железа с присущей им амфотерностью образуют соли катионного и анионного типов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CoF_3 , $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, KFeO_2 , $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, MgCo_2O_4). В ряду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$ наблюдается усиление окислительных свойств, гидроксиды трехвалентных кобальта и никеля обладают сильными окислительными свойствами:



Ионы железа(III) подвергаются в водном растворе гидролизу. Фиолетовый аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ существует только в сильноокислой среде, в водном растворе ведет себя как слабая кислота



При гидролизе ионов железа(III) образуются не только моногидроксокатионы, но и различные по составу многоядерные комплексы, например $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, придающие раствору соли железа(III) желтую окраску.

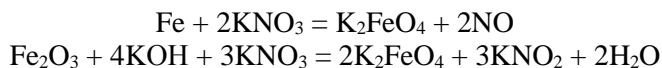
Железо(III) образует в растворах прочные бесцветные фторидные комплексы ($[\text{FeF}_6]^{3+}$), ярко-красные роданидные комплексы ($[\text{FeCNS}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^{+}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{-}$), цианидные $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. При взаимодействии раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с избытком раствора соли железа(III) образуется «нерастворимая берлинская лазурь», имеющая состав $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (как и «турнбулева синь»).

Ион Co^{3+} при комплексообразовании с NH_3 образует стабильный комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Этот инертный комплексный ион получают из лабильного комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, окисляя последний кислородом воздуха при длительном его продувании:



В результате реакции выпадает желтый осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, называемый лутеосолью. В качестве лигандов в комплексах кобальта(III) могут быть NH_3 , H_2O , NO , Cl^{-} , NO_2^{-} , SO_4^{2-} и др.

Из соединений железа(VI) изучен оксо-анион FeO_4^{2-} , получаемый окислением хлором суспензии $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в концентрированном растворе NaOH , сплавлением железной пудры с KNO_3 или сплавлением оксида железа(III) со щелочной окислительной смесью:



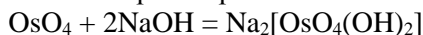
Ферраты(VI) устойчивы в щелочных растворах, в нейтральных и кислых разлагаются:



Ион FeO_4^{2-} является более сильным окислителем, чем перманганат-ион, например, он окисляет NH_3 до N_2 .

Нахождение элементов в природе, получение металлов, применение металлов и соединений элементов семейства платиновых металлов. Элементы семейства платиновых металлов относятся к редким элементам, в природе встречаются в самородном виде, в виде сплавов (Os–Ir) в мышьяковистых, сульфидных и других рудах вместе друг с другом, а также с никелем, медью, серебром и золотом. Последовательное разделение суммы платиновых металлов является сложным процессом, использующим методы осаждения и кристаллизации в сочетании с экстракцией и ионным обменом. Из кислых растворов платиновые металлы цементируются на цинке (цементация – процесс, при котором более электроотрицательный металл вытесняет более электроположительный из раствора его соли).

При переработке сульфидных руд платиновые металлы вместе с серебром и золотом находятся в анодном шламе при электролитическом выделении никеля. В процессе извлечения и очистки меди и никеля образуются концентраты с высоким содержанием платиновых металлов. Из раствора серией последовательных операций выделяют металлическое золото и платиновые металлы в виде малорастворимых соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $(\text{NH}_4)[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$. Нерастворимый осадок спекают с пероксидом бария, а затем обрабатывают соляной кислотой. Все платиновые металлы, кроме осмия, переходят в раствор, откуда их выделяют в виде комплексных солей $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$. Газообразный OsO_4 улавливается раствором NaOH :

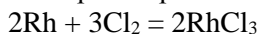


Порошки платиновых металлов получают прокаливанием их комплексных соединений, например хлоридных, при этом протекают реакции окисления-восстановления внутри частиц:

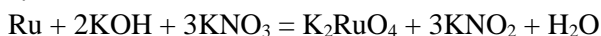


Металлы получают в виде губки или порошка. Оксиды OsO_4 , RuO_2 восстанавливаются водородом до металла.

Хлорирование платиновых металлов (450–700 °С, присутствие галогенидов щелочных металлов) в настоящее время является наиболее распространенным способом перевода этих металлов в растворимые в воде и кислотах соединения:



Растворимые соединения платиновых металлов можно получить окислительным сплавлением:



Платиновые металлы образуют большое количество сплавов, они не дают сплавов лишь со щелочными и щелочноземельными металлами. Платиновые металлы и их соединения находят самое широкое применение. Платина и палладий наряду с золотом используются как золотовалютные резервы государственных и частных банков. В чистом виде и в сплавах платина, палладий и отчасти родий применяются в ювелирном деле, особенно для изготовления оправ для драгоценных камней. Из платиновой проволоки изготавливают термопары (Pt–Pt/Rh) для измерения температур до 1600 °С, а из платины и иридия – тигли для варки особых сортов стекла; из иридия делают фильеры, через которые продавливают расплавленную стеклянную массу при производстве стеклянных нитей. В химической промышленности и лабораториях платина широко используется как конструкционный материал. Она идет на изготовление электродов, тиглей, чашек, лодочек, шпателей и других инструментов и приборов. Сплавы платины с иридием применяются для изготовления эталонов – метра, килограмма и т.п., хирургических инструментов и физических приборов. Металлические платина, палладий, родий очень широко используются как катализаторы. Платино-родиевый катализатор незаменим в процессе окисления аммиака до NO. Использование палладия в процессах гидрирования растительных жиров позволяет избежать попадания токсичного никеля в маргарин. В автомобильных нейтрализаторах выхлопных газов применяются комплексные катализаторы Pt–Pd–Rh, способствующие доокислению CO и разрушению NO и NO₂. На основе комплексных соединений платины(II) и палладия(II) разработаны противораковые препараты. Около трети всего потребляемого количества осмия используется в биологии и медицине при проведении гистологических и цитологических исследований.

Водород и дейтерий, в отличие от других газов, способны диффундировать через палладиевую пластинку, поэтому фильтры из палладия применяют для глубокой очистки водорода.

Свойства платиновых металлов, соединения элементов семейства платиновых металлов. Платиновые металлы – тугоплавкие металлы серебристо-белого цвета. Осмий, рутений, иридий и родий очень тверды и хрупки, а платина и палладий – мягкие и пластичные металлы. Температуры плавления платиновых металлов высоки (см. табл. 20). Поскольку металлы инертны, то для переработки их в различные соединения используют сильные окислители:

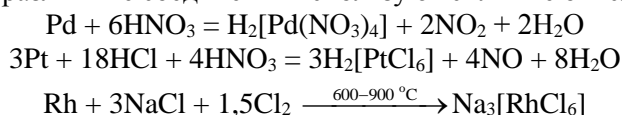


Схема переработки металлического иридия выглядит следующим образом:

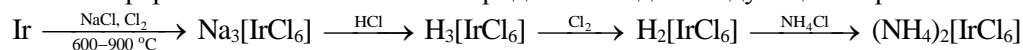
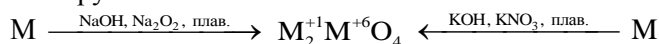
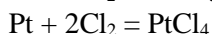
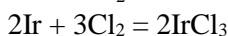
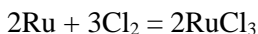
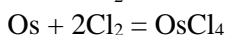
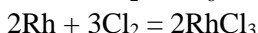
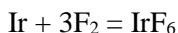
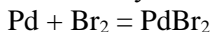


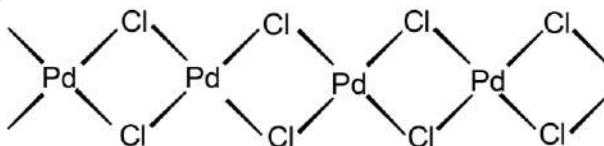
Схема переработки рутения и осмия такова:



При температуре красного каления все платиновые металлы реагируют с фтором, хлором, бромом (Pt взаимодействует и с иодом):



Твердые галогениды, как правило, являются полимерами и кластерами; так, дихлорид палладия имеет структуру бесконечных лент с квадратной структурной единицей PdCl_4 :

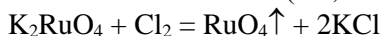


При растворении хлоридов в концентрированной соляной кислоте образуются комплексные кислоты:



Наиболее характерные хлоридные комплексные ионы металлов платиновой группы – RhCl_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , PdCl_6^{2-} , PtCl_6^{2-} , PdCl_4^{2-} , RuCl_6^{3-} , $\text{OsO}_2\text{Cl}_4^{2-}$.

Тетраоксиды OsO_4 , RuO_4 получают отгонкой из щелочных или серноокислых растворов в присутствии сильных окислителей (Cl_2 , NaBrO_3 , KIO_3 , NaBiO_3):



Оксид RuO_4 термически ($100\text{--}700^\circ\text{C}$) неустойчив:



Гидроксиды платиновых металлов $\text{MO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует рассматривать как полимерные формы аквагидроксокомплексов, в которых атомы металлов связаны между собой оловыми или оксомостиками.

Бинарные соединения платиновых металлов (галогениды, оксиды, сульфиды и др.) не имеют большого значения в технологии металлов. Комплексные соединения – наиболее характерные соединения платиновых металлов. Химия водных растворов платиновых металлов является в основном химией комплексных соединений (акваионы Ru^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} существуют только в растворах с анионами, не являющимися комплексообразующими агентами, такими как ClO_4^- , BF_4^- , CF_3SO_3^-). Платиновые металлы дают устойчивые комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы азота, серы, фосфора, углерода; многочисленны классы галогенидных, гидридных комплексов.

Согласно теории кристаллического поля лигандов расщепление d -подуровня Δ центрального атома платинового металла велико, поэтому даже с таким лигандом слабого поля, как хлорид-ион, образуются низкоспиновые комплексы. Высокая энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) объясняет тер-

модинамическую устойчивость комплексов. Это находит подтверждение в высоких значениях общих констант устойчивости β_n , например:

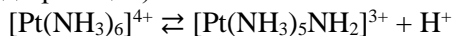
Комплекс	$\lg \beta_4$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	16,0
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	20,5
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	42,4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	35,3
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	15,5
$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	13,1.

Связь молекул аммиака с ионами платиновых металлов очень прочна. На это указывает тот факт, что сероводород не осаждает сульфиды платиновых металлов из растворов их аммиаков. Количество координированных молекул аммиака в комплексах $\text{Pt}(+4)$, $\text{Rh}(+3)$, $\text{Ir}(+3)$, $\text{Ir}(+4)$, $\text{Ru}(+3)$, $\text{Ru}(+2)$ может быть от 1 до 6, а в комплексах $\text{Pt}(+2)$ и $\text{Pd}(+2)$ – от 1 до 4. Помимо молекул аммиака во внутренней сфере таких комплексов могут содержаться и другие лиганды: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и др.

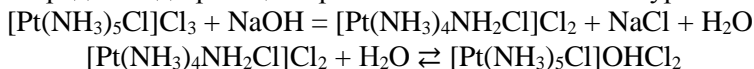
С кинетической точки зрения комплексы платиновых металлов являются инертными. Реакции замещения лигандов в них протекают достаточно медленно, что позволяет получать и выделять из растворов комплексные соединения с самым разнообразным составом внутренней сферы. Платиновые металлы образуют комплексы различных типов: анионные $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$; катионные $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4]^{2+}$; нейтральные $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$, $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$.

Геометрическое строение комплексных частиц определяется электронным строением центрального иона (атома). Для ионов с электронной конфигурацией d^8 (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ , Ir^+) характерны плоскоквадратные комплексы (dsp^2 -гибридизация орбиталей центрального атома; КЧ 4), а для других конфигураций (d^6 , d^5 , d^4 и d^2) – октаэдрические комплексы (d^2sp^3 -гибридизация; КЧ 6). Для комплексов платиновых металлов известны практически все виды изомерии, множество полиядерных соединений и кластеров.

Важны комплексы платины(IV, II). В растворах платины(IV) среда кислая из-за реакции вытеснения платиной протона из молекулы аммиака и образования амин-аниона (амидо-реакция):



В щелочной среде амидо-реакция протекает в соответствии с уравнениями:

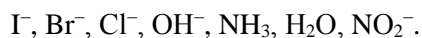


В растворах платины(II) из-за малого заряда комплексообразователя амидо-реакция не протекает и раствор имеет почти нейтральную реакцию.

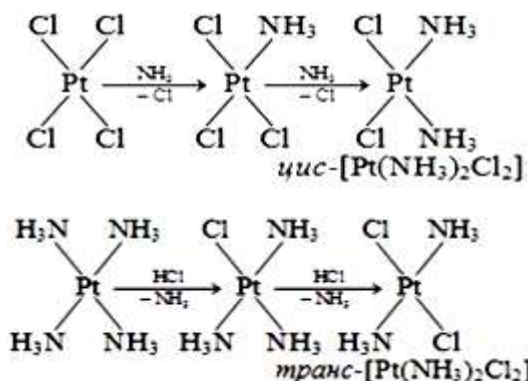
Ряд трансвлияния для четырехвалентных элементов иной, чем для двухвалентных. Так, для платины(II) по уменьшению трансвлияния лиганды образуют ряд:



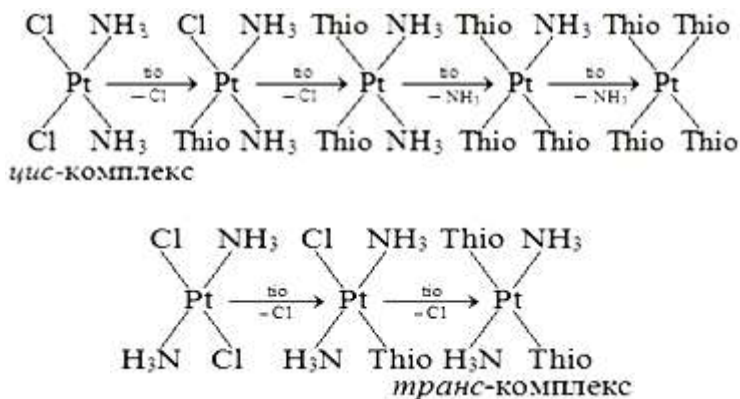
Для платины(IV):



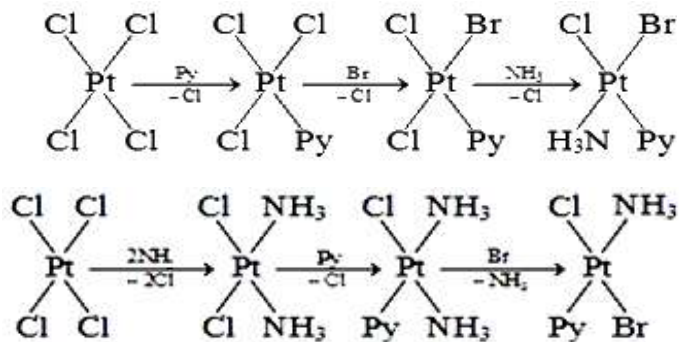
В соответствии с рядом трансвлияния можно получить цис- и транскомплексы платины(II):



Для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров можно использовать тиомочевину $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (Thio), которая в *цис*-комплексе платины(II) замещает все лиганды, в *транс*-комплексе после реакций замещения часть исходных лигандов остается:



Поскольку при прочих равных условиях для платины связь М-Г слабее связи М-N, то должны протекать следующие реакции:



18.2. Семинар 19. Соединения элементов семейств железа и платиновых металлов

1. Соединения (оксиды, гидроксиды, соли, комплексы) двухвалентных элементов семейства железа. Получение, свойства, применение. Сравнительная характеристика.

2. Соединения железа в трехвалентном состоянии, получение, свойства. Химические свойства соединений кобальта(III) и никеля(III).

3. Общая характеристика семейства платиновых металлов. Получение и свойства платиновых металлов. Комплексные соединения платины(II, IV).

Упражнения

1. Объясните характер изменения атомных, ионных (Э^{2+}) радиусов, энергий ионизации $E_{\text{и1}}$, $E_{\text{и2}}$ и $\sum_{i=1}^3 E_{\text{иi}}$ от порядкового номера элементов семейства железа –

Fe, Co, Ni (приложения 4, 5, 6).

2. Чем обусловлена близость химических свойств железа, кобальта и никеля в двухвалентном состоянии?

3. Предложите способы получения нитрата железа(II). Почему получение этой соли представляет трудную задачу?

4. Как можно получить оксиды трехвалентных кобальта и никеля? Какими свойствами они обладают?

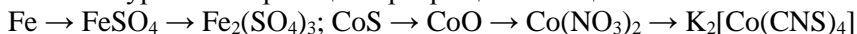
5. Чем обусловлена близость свойств платиновых металлов в диадах? Объясните, почему химия платиновых металлов – это в основном химия комплексных соединений. Чем обусловлено большое разнообразие комплексных соединений платиновых металлов?

6. При нагревании до 250°C хлорида тетраамминплатины(II) образуется транс-изомер комплекса дихлородиамминплатины(II). Объясните этот экспериментальный факт, используя закономерность трансвлияния.

7. Что представляют собой «берлинская лазурь» и «турнбулева синь» по данным мёссбауэровских спектров?

18.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Составьте уравнения реакций превращения веществ:



2. Сравните гидролизуемость солей: FeCl_2 и FeCl_3 ; FeCl_3 и NaFeO_2 ; NaFeO_2 и Na_2FeO_4 . Как различаются pH водных суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

3. Какие химические реакции протекают в растворе FeSO_4 при хранении его на воздухе? Как предохранить соли железа(II) от окисления?

4. Сколько миллилитров 3,4 %-ного раствора H_2O_2 ($\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$) потребуется для окисления 100 мл 1 моль/л раствора FeSO_4 в присутствии H_2SO_4 ?

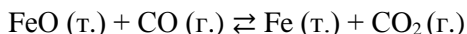
5. Какой металл разрушается первым при коррозии, протекающей на поверхности никелированного железа? Рассмотрите механизм коррозии.

6. Приведите химические формулы и названия следующих веществ: железный купорос, желтая кровяная соль, красная кровяная соль, ферроцен, нитропруссид натрия, соль Мора, «берлинская лазурь», «турнбулева синь», лутеохлорид кобальта, празеохлорид кобальта, никелоцен.

7. Как можно получить комплексные соли $K_2[NiF_6]$, $K_2[CoCl_6]$?

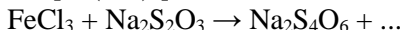
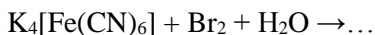
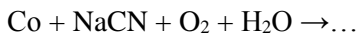
8. Приведите составы и структурные формулы карбониллов железа, кобальта и никеля. Какой объем газообразного карбонила никеля при 50 °С и 1 атм можно получить из 100 г никеля?

9. Для реакции восстановления оксида железа(II) монооксидом углерода константа равновесия при 1000 °С равна 0,5. Начальные концентрации CO и CO₂ были соответственно равны 0,05 и 0,01 моль/л. Найдите их равновесные концентрации в замкнутой системе



10. В растворе содержатся ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} . При помощи какого реагента можно их разделить? Составьте уравнения реакций.

11. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



12. Составьте краткий план проведения лабораторной работы.

18.4. Образец теста

1. Сумма коэффициентов в уравнении реакции термического разложения нитрата железа(III) равна:

- а) 9; б) 13; в) 17; г) 21.

2. Железную стружку можно отделить от алюминиевой, используя без нагревания:

- а) раствор аммиака;
б) раствор гидроксида натрия;
в) концентрированный раствор соляной кислоты.

3. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



4. Диамагнитным и наиболее устойчивым является комплекс:

- а) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; в) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$;
б) $[CoF_6]^{3-}$; г) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

5. Среди металлов семейства железа наиболее устойчивым к коррозии является:

- а) кобальт; б) железо; в) никель.

18.5. Лабораторная работа 21. Получение и свойства железа, кобальта, никеля и соединений элементов семейства железа

Железо

Свойства металлического железа

1. *Получение пиррофорного железа и его свойства.* Пиррофорностью называется способность веществ в мелкораздробленном состоянии самовоспламеняться на воздухе при комнатной температуре.

Пробирку заполните примерно на $\frac{1}{4}$ порошком оксалата железа(II) FeC_2O_4 , закрепите горизонтально в штативе и нагревайте на пламени горелки до тех пор, пока желтый порошок не превратится в черный и не прекратится выделение газа. Горелку уберите, пробирку закройте плотно пробкой, чтобы полученное железо не окислилось кислородом воздуха, и охладите. После охлаждения высыпьте порошок железа на лист бумаги с высоты 25–30 см. Отметьте воспламенение железа. Напишите уравнения реакций разложения оксалата железа и горения железа с образованием смешанного оксида Fe_3O_4 .

2. *Взаимодействие железа с кислотами.* В четыре пробирки поместите немного железных стружек, добавьте в три пробирки по 1 мл 2 моль/л растворов HCl , H_2SO_4 и HNO_3 соответственно. В четвертую пробирку внесите 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Если реакции протекают медленно, содержимое пробирок можно слегка подогреть. Отметьте выделение газов в каждом случае (каких?). Чтобы установить, в виде какого иона железо перешло в раствор, в каждую пробирку внести по 2–3 капли 0,01 моль/л раствора роданида калия (или аммония). Убедитесь в том, что в первых двух пробирках в растворе находятся ионы Fe^{2+} , а в третьей и четвертой – ионы Fe^{3+} . Наблюдения за появлением окраски следует проводить быстро, так как через некоторое время ионы Fe^{2+} частично окисляются до ионов Fe^{3+} . Чем объяснить, что разбавленные соляная и серная кислоты окисляют железо до Fe^{2+} , а разбавленная азотная и концентрированная серная – до Fe^{3+} ?

3. *Вытеснение железом некоторых металлов из растворов их солей.* В две пробирки внесите по 1 мл растворов: в первую – хлорида олова(II), во вторую – сульфата меди(II). В каждую пробирку поместите железный гвоздик, предварительно тщательно зачищенный наждачной бумагой. Наблюдайте появление металлов (Sn и Cu) на поверхности гвоздей. Какие металлы, кроме указанных, железо может вытеснить из растворов их солей?

Получение и свойства соединений железа(II)

4. *Получение гидроксида железа(II) и окисление его кислородом воздуха.* В пробирку с 2 мл свежеприготовленного раствора соли Мора приливайте 2 моль/л раствор щелочи до выпадения зеленого осадка гидроксида железа(II). Содержимое пробирки разделите на три части. Одну оставьте на 2–3 мин на воздухе, во вторую добавьте 6–8 капель 2 моль/л раствора соляной кислоты, а в третью – столько же раствора щелочи. Что можно сказать о кислотно-основных свой-

ствах гидроксида железа(II)? Чем объяснить побурение осадка в первой пробирке? Составьте уравнения соответствующих реакций, используя вместо формулы соли Мора только формулу сульфата железа(II).

5. *Получение малорастворимых солей железа(II)*. В три пробирки внесите по 0,5 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды и по несколько кристалликов соли Мора. В первую добавьте 8–10 капель раствора Na_2CO_3 , наблюдайте выпадение белого осадка карбоната железа(II). Почему белый осадок постепенно буреет на воздухе? Во вторую и в третью пробирки добавьте по 5–6 капель соответственно сероводородной воды и раствора сульфида аммония. В каком случае наблюдается выпадение осадка сульфида железа(II)? Проверьте растворимость выпавшего осадка сульфида в разбавленной соляной кислоте. Пользуясь величиной $\text{PP}(\text{FeS}) = 5 \cdot 10^{-18}$, объясните, почему FeS не выпадает при действии сероводородной воды на раствор соли железа(II).

6. *Действие на раствор соли железа(II) гексацианоферрата(III) калия (качественная реакция на ионы Fe^{2+})*. В пробирку с раствором соли Мора (~ 0,5 мл) прилейте несколько капель раствора гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли). Что наблюдается? Отметьте цвет осадка, напишите формулу вещества, выпавшего в осадок при избытке ионов Fe^{2+} , дайте его систематическое и условное название.

7. *Гидролиз солей железа(II)*. С помощью полоски универсальной индикаторной бумаги (или раствора лакмуса) определите pH в свежеприготовленных растворах соли Мора и сульфата железа(II). Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза этих солей.

8. *Восстановительные свойства железа(II)*. В каждую из четырех пробирок внесите микрошпателем по одной порции соли Мора и по 0,5 мл воды. Добавьте: в первую пробирку 8–10 капель 2 моль/л раствора серной кислоты и 0,5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода, во вторую – 8–10 капель 2 моль/л раствора серной кислоты и 0,5 мл раствора перманганата калия, в третью – 0,5 мл 2 моль/л раствора серной кислоты и 0,5 мл раствора бихромата калия, в четвертую – 7–8 капель раствора нитрата серебра. Четвертую пробирку можно слегка подогреть. Отметьте наблюдаемые изменения, докажете появление иона Fe^{3+} во всех четырех пробирках добавлением в них по 1–2 капли раствора роданида аммония (или калия). Составьте уравнения всех произошедших реакций.

Получение и свойства соединений железа(III)

9. *Получение оксида железа(III) разложением солей*. В один из двух фарфоровых тиглей поместите микрошпателем порцию нитрата железа(III), в другой – две порции порошка оксалата железа(II). Содержимое тиглей прокалите на пламени горелки до полного изменения цвета, охладите, отметьте цвет полученного оксида железа(III). Оксид железа(III) в каждом тигле растворите в 2 моль/л растворе соляной кислоты. Докажите присутствие ионов Fe^{3+} в полученных растворах. Напишите уравнения реакций термического разложения нитрата железа(III) и оксалата железа(II), учитывая, что во втором случае в реакции принимает участие кислород воздуха.

10. *Получение гидроксида железа(III) и исследование его свойств.* В пробирку с 1 мл раствора хлорида железа(III) прилейте 1 мл раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет выпавшего осадка. Разделите содержимое пробирки на две части и испытайте отношение гидроксида железа(III) к кислотам и щелочам. В каком случае осадок растворился? Напишите уравнения проделанных реакций. Какой из гидроксидов – железа(II) или железа(III) – обладает более основными свойствами? Почему?

11. *Гидролиз солей железа(III).* В пробирку внесите 6–10 капель свежеприготовленного раствора хлорида или сульфата железа(III) и определите pH в растворе с помощью универсальной индикаторной бумаги или лакмуса. К раствору добавьте 6–10 капель раствора карбоната натрия. Наблюдайте образование осадка и выделение газа. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза соли железа(III) при отсутствии и в присутствии карбоната натрия. Объясните полученные результаты. Какая из солей – сульфат железа(II) или сульфат железа(III), сульфат железа(III) или феррат(III) натрия NaFeO_2 – сильнее гидролизуется в растворе? Почему?

12. *Действие на соли железа(III) роданида аммония и гексацианоферрата(II) калия.* В две пробирки внесите по 6–7 капель раствора хлорида железа(III), добавьте по несколько капель растворов: в первую – роданида аммония, во вторую – гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли). Отметьте цвет раствора в первой пробирке и цвет осадка – во второй. Дайте систематическое и тривиальное названия веществу, полученному во второй пробирке. Для чего используются эти реакции?

13. *Окислительные свойства железа(III).* В три пробирки внесите по 6–8 капель раствора хлорида железа(III). Добавьте в первую пробирку 3–4 капли раствора иодида калия, во вторую – несколько кристалликов сульфата натрия, в третью – 5–7 капель сероводородной воды. Докажите образование ионов Fe^{2+} в каждой пробирке с помощью раствора гексацианоферрата(III) калия. Как доказать, что в первой пробирке в растворе появляется молекулярный иод? Почему помутнел раствор в третьей пробирке?

Кобальт и никель

Свойства простых веществ, получение и свойства оксидов и гидроксидов кобальта и никеля

14. *Взаимодействие кобальта и никеля с кислотами.* В три пробирки внесите по небольшому кусочку кобальтовой стружки и по отдельности в каждую пробирку добавьте по 0,5–1 мл 2 моль/л растворов соляной, серной и азотной кислот. Содержимое пробирок слегка нагрейте и наблюдайте выделение газов (каких?). В какой цвет окрашиваются растворы? То же самое проделайте с никелевой стружкой. Напишите уравнения реакций.

15. *Получение и свойства оксида кобальта(III).* В тигель поместите микрошпателем порцию кристаллов нитрата кобальта(II) и прокалите их на слабом пламени горелки до прекращения выделения газообразных продуктов. После охлаждения тигля его содержимое (отметьте цвет остатка) перенесите в про-

бирку и добавьте 2–3 капли концентрированной соляной кислоты, быстро поднесите к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную раствором иодида калия. Что наблюдается? О наличии каких ионов свидетельствует изменение цвета раствора? Какие свойства оксида кобальта(III) проявляются в этой реакции? Напишите уравнения всех произошедших реакций.

16. *Получение оксида никеля(III) и переход его в оксид никеля(II).* В тигель микрошпателем поместите порцию кристаллов нитрата никеля(II) и прокалите их на пламени горелки, наблюдая образование вначале черного оксида никеля(III), а затем переход его (при дальнейшем нагревании) в более стабильный серо-зеленый оксид никеля(II). После охлаждения тигля его содержимое перенесите на лист бумаги, поместите часть оксида в пробирку и добавьте в нее ~ 1 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты. Пробирку слегка подогрейте. Наблюдайте растворение оксида никеля(II). Какой цвет имеет полученный раствор? О присутствии каких ионов это свидетельствует? Проверьте действие раствора гидроксида натрия на вторую часть осадка оксида никеля(II). Напишите уравнения реакций.

17. *Получение гидроксида кобальта(II) и его окисление.* В две пробирки внесите по 6–7 капель раствора соли кобальта(II) и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Вначале образуется синий осадок основной соли, который при последующем прибавлении раствора щелочи переходит в розовый осадок гидроксида кобальта(II). Осадок в первой пробирке тщательно перемешайте стеклянной палочкой и оставьте стоять на несколько минут. К осадку во второй пробирке прилейте 7–8 капель 3 %-ного раствора пероксида водорода, отметьте цвет осадка гидроксида кобальта(III). Что происходит с гидроксидом кобальта(II) при стоянии на воздухе в первой пробирке? Сравните полученные результаты с окислением гидроксида железа(II) на воздухе. Какой ион – Fe^{2+} или Co^{2+} – является более энергичным восстановителем? Из второй пробирки с осадком гидроксида кобальта(III) слейте раствор, к осадку добавьте 8–10 капель концентрированной соляной кислоты. Отметьте выделение хлора. Какие свойства Co_2O_3 и HCl проявляют в этой реакции? Напишите уравнения всех описанных реакций.

18. *Получение гидроксида никеля(II) и его окисление.* В три пробирки внесите по 6–7 капель раствора соли никеля(II), в каждую добавьте по каплям раствор едкого натра до выпадения осадка. Отметьте цвет осадков. Содержимое первой пробирки тщательно перемешайте стеклянной палочкой, во вторую добавьте 10 капель 3 %-ного раствора пероксида водорода, в третью – 3–4 капли бромной воды. Происходит ли окисление гидроксида никеля(II) до гидроксида никеля(III) на воздухе; пероксидом водорода; бромом? Напишите уравнения протекающих реакций. Чем объясняется различная восстановительная способность гидроксидов железа(II), кобальта(II), никеля(II)? Как и почему изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля в зависимости от степени их окисления?

19. *Получение сульфидов кобальта(II) и никеля(II).* В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора соли кобальта(II); в первую добавьте 10 капель сероводородной воды, во вторую – столько же раствора сульфида аммония (или

натрия). В какой пробирке выпадает осадок? Объясните это, пользуясь правилом и величиной произведения растворимости сульфида кобальта(II).

Проведите опыт с раствором соли никеля(II) подобно предыдущему. Сделайте вывод о возможности осаждения сульфида никеля сероводородом или сульфидом аммония (или натрия), используя значение ПР (NiS). Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

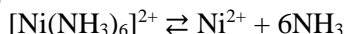
20. *Аква- и хлоридные комплексы двухвалентного кобальта.* Положите в две пробирки по несколько кристалликов хлорида кобальта(II) и смочите их 5 каплями воды. Каков цвет раствора? В первую пробирку добавьте 6 капель концентрированной соляной кислоты, а во вторую – кусочек предварительно прокаленного хлорида кальция. Как теперь изменился цвет раствора в обеих пробирках? В третью пробирку налейте ~ 1,0 мл абсолютного этилового спирта и внесите несколько кристалликов хлорида кобальта(II). Отметьте цвет полученного раствора. На фильтровальной бумаге напишите какое-либо слово стеклянной палочкой, смоченной концентрированным раствором хлорида кобальта. Подсушите бумагу на воздухе, затем слегка подогрейте над пламенем горелки, избегая обугливания. Что происходит? Почему надпись обесцвечивается при последующем охлаждении? Объясните изменение цвета во всех случаях, исходя из того, что аквакомплекс кобальта(II) имеет розовый цвет, а хлоридные комплексы – синий.

Комплексные соединения кобальта и никеля

21. *Получение комплексных аммиакатов кобальта(II, III).* В две пробирки с раствором соли кобальта(II) (~ 0,5 мл) прилейте по каплям сначала немного, а затем избыток концентрированного раствора аммиака. Что наблюдается? Чему равно координационное число кобальта(II) в аммиакате? Каков тип гибридизации атомных орбиталей кобальта(II) и какова геометрия аммиаката кобальта? К содержимому первой пробирки прибавьте микрошпателем одну порцию NH_4Cl и немного активированного угля, тщательно перемешивайте смесь стеклянной палочкой до изменения окраски раствора, что видно при отстаивании. Изменение окраски обусловлено окислением кислородом воздуха полученного комплексного соединения двухвалентного кобальта в комплексное соединение трехвалентного кобальта. Во вторую пробирку прилейте ~ 0,5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода. Объясните изменение окраски. Напишите уравнения реакций окисления аммиачного комплекса кобальта(II) кислородом воздуха и пероксидом водорода, уравнения диссоциации полученных комплексов кобальта(II) и кобальта(III), а также выражения для их общих констант нестойкости. Какой комплекс и почему прочнее? Какой лабильнее?

22. *Получение и свойства комплексного аммиаката никеля(II).* В пробирку с 10 каплями насыщенного раствора соли никеля(II) внесите по каплям сначала немного, а затем избыток концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте образование осадка гидроксида никеля(II) и его растворение с образованием аммиачного комплекса никеля(II). Добавьте к раствору 4–5 капель раствора сульфида аммония. Каков состав выпавшего осадка? Напишите: а) уравнения реакций образования аммиачного комплекса никеля(II) (координационное число

равно шести) и его диссоциации; б) уравнение реакции взаимодействия полученного комплексного соединения никеля(II) с сульфидом аммония. Пользуясь величинами PP (NiS) и K_n ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$) (приложения 3, 11), объясните смещение равновесия диссоциации комплексного катиона в присутствии $(NH_4)_2S$:

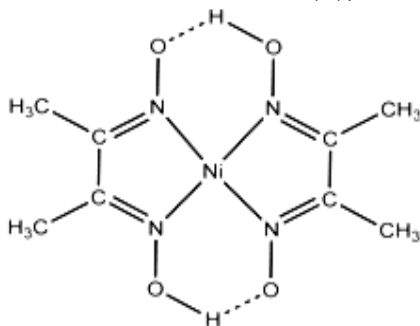


Объясните изменение устойчивости в растворе комплексных аммиакатов в ряду железо(II)–кобальт(II)–никель(II).

23. *Получение комплексного роданида кобальта(II)*. В пробирку с 5 каплями насыщенного раствора соли кобальта(II) добавьте 6–7 капель насыщенного раствора роданида аммония. Отметьте цвет полученного раствора. Учтите, что комплексные ионы $[Co(NCS)_4]^{2-}$ окрашены в синий цвет, а гидратированные ионы Co^{2+} – в розовый, определите, какой комплекс образовался. Разбавьте раствор, прибавляя воду по каплям до изменения окраски. Добавьте к раствору смесь этилового спирта с эфиром, размешайте стеклянной палочкой, наблюдайте изменение окраски. Снова прилейте воду по каплям, наблюдая постепенное изменение окраски. Объясните наблюдаемые явления. Какова роль воды и спирта в смещении равновесия диссоциации комплексного иона $[Co(NCS)_4]^{2-}$? Напишите выражение общей константы нестойкости указанного комплексного иона, приведите ее величину.

24. *Получение гексанитрокобальтата(III) калия*. В пробирку с 4–5 каплями насыщенного раствора соли кобальта(II) внесите микрошпательом одну порцию кристаллов нитрита калия и 2–3 капли раствора уксусной кислоты. Смесь слегка подогрейте. Какой газ выделяется? Какое вещество выпадает в осадок? Отметьте его цвет. Напишите уравнения реакций, учитывая, что нитрит калия в присутствии уксусной кислоты окисляет кобальт(II) до кобальта(III) и образует малорастворимый нитритный комплекс кобальта(III).

25. *Качественная реакция на ион никеля(II) (реакция Чугаева)*. Диметилглиоксим – реактив на ион Ni^{2+} . Благодаря очень интенсивной и яркой окраске получающегося осадка комплексного соединения, эту реакцию используют для обнаружения очень малой концентрации ионов Ni^{2+} в растворе. В пробирку внесите 5–7 капель воды, 3–4 капли раствора соли никеля(II) и 2–3 капли аммиачного раствора диметилглиоксима $C_4H_8N_2O_2$. Отметьте цвет образующегося малорастворимого диметилглиоксимата никеля(II), имеющего формулу:



18.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. В железной таре необходимо многократно перевезти некоторое количество концентрированной серной кислоты. Составьте инструкцию по заполнению и опорожнению емкости серной кислотой. Какую серную кислоту можно перевозить в железных цистернах и почему? Какие возможны последствия при несоблюдении инструкции?

2. Почему железный век начался гораздо позднее открытия человечеством метеоритного железа?

3. Используя свои знания о свойствах платиновых металлов, составьте структурно-логическую схему переведения в раствор и разделения платиновых металлов. Сравните со схемой, предложенной в учебнике академика Ю.Д. Третьякова.

4. Переведите текст с английского языка. Кратко перескажите его содержание на английском языке.

Iron is a lustrous, ductile, malleable, silver-gray metal (group VIII of the periodic table). It is known to exist in four distinct crystalline forms. Iron rusts in damp air, but not in dry air. It dissolves readily in dilute acids. Iron is chemically active and forms two major series of chemical compounds, the bivalent iron (II) compounds and the trivalent iron (III) compounds.

Iron is the most used of all the metals, including 95 % of all the metal tonnage produced worldwide. Due to the combination of low cost and high strength it is indispensable. Its applications go from food containers to family cars, from screwdrivers to washing machines, from cargo ships to paper staples.

World production of iron is over 500 million tonnes a year. Economically reserves of iron ores exceed 100 billion tonnes. The main mining areas are China, Brazil, Australia, Russia, and Ukraine, with sizeable amounts mined in the USA, Canada, Venezuela, Sweden, and India.

5. Почему элементы VIIIВ подгруппы обладают каталитическими свойствами?

6. Чем объяснить уменьшение устойчивости галогенидных комплексов платины(IV), в отличие от платины(II), в ряду лигандов $I^- - Br^- - Cl^- - F^-$?

7. Как определить характер координации хлорид-ионов в комплексных соединениях платины $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$? Раствор какого соединения будет обладать большей электрической проводимостью? Для каких из этих комплексов характерна геометрическая изомерия?

8. Составьте схему по областям применения железа. Почему данный элемент настолько важен в жизни людей и в промышленности? Предположите, возможно ли заменить железо в промышленности каким-то иным металлом, ведь запасы железа не бесконечны.

9. Почему у Земли сильное магнитное поле?

10. Раствор соли железа, добавленный в слабый раствор чая, изменит окраску чая на черную. Чем можно объяснить это явление? Именно поэтому не рекомендуется заваривать чай в металлическом чайнике.

11. Платина в переводе с испанского означает «серебрецо» («серебришко»). Объясняется такое пренебрежительное название, данное этому металлу конкистадорами (испанскими завоевателями Америки в период XV–XVI вв.), исключительной тугоплавкостью платины, которая не поддавалась переплавке, долгое время не находила применения и ценилась вдвое ниже, чем серебро. Каково сейчас соотношение цен платины и серебра на мировых биржах?

12. В Антарктиде из ледника Тейлора временами выходит Кровавый водопад. Что придает водопаду кроваво-рыжий цвет?

13. В настоящее время никель – один из главных элементов в химии катализаторов. Существуют сотни исследований и патентов, посвященных разработке и изучению различных форм никелевых катализаторов; на изготовление катализаторов расходуется до 10 % производимого в мире никеля. Главная функция металлического никеля в катализе – разнообразные реакции гидрогенизации. Приведите примеры химических процессов с участием никелевых катализаторов.

14. На нефтеперерабатывающих заводах давно замечали образование красного кристаллического налета в железных трубопроводах, когда по ним при высокой температуре пропускали продукты перегонки нефти, содержащие циклопентадиен C_5H_6 . Инженеры лишь досадовали на необходимость дополнительной очистки трубопроводов. Какая реакция служила причиной коррозии железных труб на заводе? Дайте название для образующегося вещества по системе ИЮПАК и его рациональное название.

15. Зачем в оптические приборы помещают мешочки с синими гранулами? Что входит в состав гранул, и почему они меняют свою окраску?

16. Близ г. Дели в Индии стоит знаменитая Кутубская железная колонна (99,72 % железа) высотой около 7 м и массой 6,5 т без малейшего пятнышка ржавчины, хотя ее возраст почти 2800 лет. Надпись на колонне говорит о том, что она была поставлена в IX в. до н. э. Чем объясняется отсутствие ржавчины на железе?

17. С глубокой древности людям известен способ превращения железа в сталь через ржавление в земле. Например, черкесы на Кавказе закапывали полосовое железо в землю, затем, откопав его через 10–15 лет, не очищая, нагревали в горнах, ковали, охлаждали водой – закаливали, после чего выковывали из него свои сабли, которые могли перерубить даже ружейный ствол, щит, кости врага. Запишите, какие реакции протекали в земле с участием железа и при его последующем нагревании. Объясните, почему железо превращалось в сталь.

18. Какое природное соединение называют «золотом дураков»?

18.7. Дополнительные опыты

1. *Изготовление простого гальванического элемента.* При электролизе химические реакции в расплаве электролита или в его растворе происходят под действием электрического тока.

В электрохимическом (гальваническом) элементе протекает противоположный процесс: химические реакции в нем являются причиной возникновения электрического тока. Величина ЭДС (ε) в гальваническом элементе зависит от природы входящих в него металлов. Для изготовления простых гальванических элементов необходимо взять медную, никелевую и свинцовую пластины размером 5×3 (см) и магниевую ленту длиной 15 см. Очистите медную и никелевую пластины наждачной бумагой и закрепите их в держателе электродов 1 (рис. 25). Стакан 2 наполовину заполните разбавленной (1 : 2) серной кислотой. При помощи электрических проводов соедините металлические пластины с лампой 3 (1,25 В) и опустите их в стакан. Отметьте, как горит лампа: ярко, тускло или вообще не горит. Выньте металлы из раствора кислоты, промойте их дистиллированной водой.

Повторите действия с металлическими пластинами в других комбинациях: медная–свинцовая, никелевая–свинцовая, никелевая–магниевая, свинцовая–магниевая. Отметьте, при каком сочетании металлов лампа горит наиболее ярко. Повторите эксперимент с использованием вольтметра вместо лампы. Объясните наблюдаемое, используя значения стандартных электродных потенциалов пар M^{n+}/M (приложение 2). Укажите наиболее активный металл. Что наблюдается при использовании свинца в качестве электрода?

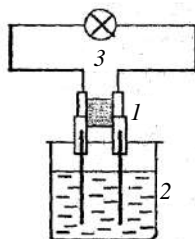


Рис. 25. Схема гальванического элемента

2. *Пассивирование железа.* Приготовьте хорошо очищенный железный гвоздь длиной 5–7 см и три пробирки, поставленные в штатив. В одну пробирку налейте с помощью воронки «дымящей» азотной кислоты (*осторожно!*), в другую – воду, в третью – раствор сульфата меди(II). Гвоздь опустите примерно на 1 мин в азотную кислоту. Осторожно, не встряхивая и не касаясь стенок пробирки, перенесите гвоздь сначала в воду, а затем сразу же в раствор сульфата меди(II) на 1–2 с. Вынув гвоздь, убедитесь, что на его поверхности медь не выделилась. Держа гвоздь в руке, ударьте по его кончику стеклянной палочкой. Наблюдайте внезапное выделение на его поверхности слоя меди. Если опыт не удался, т.е. медь выделилась на гвозде в растворе сульфата меди(II), повторите опыт. Гвоздь с налетом меди следует выдержать в азотной кислоте более продолжительное время и, соблюдая осторожность, повторить опыт в той же последовательности. Убедитесь, что железо без предварительной обработки азотной кислотой вытесняет медь из раствора ее соли мгновенно. В чем состоит процесс пассивирования металла концентрированной азотной кислотой?

18.8. Синтезы соединений элементов семейства железа

1. *Получение хлорного железа. Синтез проводится под тягой!* Соберите прибор, как показано на рис. 26. Получаемый в колбе 1 действием концентрированной HCl на раствор KMnO_4 газообразный хлор вначале пропустите над железными стружками (1 г) в трубке 3. После того как весь воздух из трубки 3 будет вытеснен, нагрейте железо на пламени горелки и наблюдайте за ходом реакции. Чтобы ток хлора был непрерывным, добавляйте новые порции концентрированной HCl из воронки 2 в колбу 1.

По окончании реакции в трубке 3 уберите горелку, но продолжайте пропускать хлор еще некоторое время, после чего уберите источник хлора (*тяга!*). Продукт реакции взвесьте, рассчитайте выход. Докажите качественными реакциями наличие ионов хлора и ионов трехвалентного железа в полученном продукте.

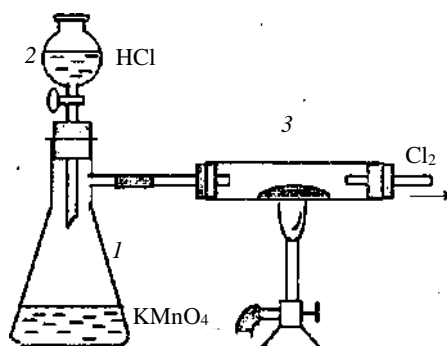
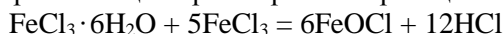


Рис. 26. Прибор для получения хлорного железа

2. *Получение оксохлорида железа(III).* Оксохлорид железа(III) может быть получен в реакции, протекающей при нагревании реакционной смеси до 250°C :

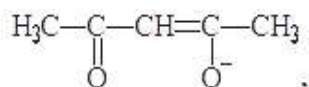


Для этого 2,5 г соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сплавьте с 8,75 г безводного FeCl_3 в круглодонной колбе с коротким горлом на водяной или масляной бане, нагретой не выше 250°C . Выделяющаяся влага не должна конденсироваться в горле колбы, поэтому колбу следует погрузить глубоко в баню. Реакция заканчивается через 60–80 мин, что можно заметить по прекращению выделения газообразного HCl. Твердую красную массу после охлаждения измельчите, извлеките из колбы и разотрите в порошок. Для очистки от избытка FeCl_3 полученные кристаллы в течение короткого времени промойте большим количеством холодной дистиллированной воды, ацетоном и высушите в вакууме.

3. *Получение хлорида хлоропентаамминкобальта(III).* Для получения комплексного соединения 1 г карбоната кобальта(II) растворите в минимально возможном количестве HCl, смешайте с 12,5 мл 10 %-ного раствора аммиака и 2,5 г карбоната аммония в 12,5 мл воды, смесь окислите пропусканием струи воздуха в течение 3 ч.

После этого добавьте 7,5 г кристаллического NH_4Cl и смесь упарьте в фарфоровой чашке на водяной бане до образования кашицы, затем при перемешивании подкислите 12 %-ной соляной кислотой до прекращения выделения CO_2 . Добавьте раствор аммиака до слабощелочной реакции и еще ~ 0,5 мл 25 %-ного раствора аммиака. Полученную смесь разбавьте водой до объема 20–25 мл и нагревайте на водяной бане в течение ~ 1 ч. Добавьте к смеси 10 мл конц. HCl и нагревайте 30–45 мин. Выделившийся осадок хлорида хлоропентааммин-кобальта(III) после охлаждения отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте разбавленной HCl , затем этиловым спиртом до нейтральной реакции фильтрата, высушите на воздухе, взвесьте, определите выход в процентах. Комплексное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – фиолетово-красные ромбические кристаллы; при $17,5^\circ\text{C}$ в 100 г воды растворяется 0,13 г соли.

4. *Синтез аддукта ацетилацетоната натрия-никеля с диоксаном.* Некоторые смешанные ацетилацетонаты состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{Acac})_3$, где Acac^- – кислотный остаток ацетилацетона



могут образовывать аддукты с диоксаном $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (L) общей формулы $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{Acac})_3 \cdot L$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$.

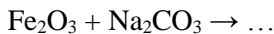
Для получения аддукта натрия-никеля смешайте сначала 100 мл воды, 15 мл 1 моль/л раствора NaOH и 2 мл ацетилацетона. Смесь перемешайте до завершения реакции, затем к ней прибавьте 5 мл 1 моль/л раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Зеленый раствор $\text{NaNi}(\text{Acac})_3$ поместите в чашку, которую поставьте в эксикатор, содержащий на дне 100 мл диоксана. Постепенно выделяются синезеленые кристаллы аддукта.

5. *Получение феррата(VI) калия.* В 7,5 мл воды растворите 3 г гидроксида натрия и через раствор при охлаждении пропускайте хлор до тех пор, пока привес раствора не составит 18–19 %. Затем к раствору добавьте при взбалтывании 7 г измельченного NaOH . Раствор охладите до температуры 20°C и отфильтруйте выделившийся хлорид натрия через стеклянный фильтр. К фильтрату, содержащему гипохлорит натрия, добавляйте отдельными порциями при взбалтывании 2,5 г нонагидрата нитрата железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору феррата(VI) натрия для осаждения прибавьте отдельными порциями 10–15 мл насыщенного при температуре 30°C раствора гидроксида калия. Раствор все время перемешивайте и охлаждайте. Выпавший красно-фиолетовый кристаллический осадок феррата(VI) калия K_2FeO_4 отфильтруйте, промойте эфиром на стеклянном фильтре и высушите в вакуум-эксикаторе. Для очистки соль перекристаллизуйте: растворите ее при непрерывном взбалтывании в охлажденном 3–4 М растворе гидроксида калия, профильтруйте и фильтрат перелейте в равный объем концентрированного охлажденного раствора гидроксида калия. Выпавший осадок K_2FeO_4 отфильтруйте, промойте спиртом, эфиром и высушите.

18.9. Задания для самостоятельной работы

1. Укажите природные соединения элементов семейства железа.

2. Несмотря на отсутствие взаимодействия при обычных условиях со щелочью, гидроксид железа(III) обладает амфотерностью. Напишите уравнения реакций образования ферритов в соответствии со схемами (укажите условия):



К чему приводит гидролиз ферритов?

3. Для процесса гидратации двух комплексов кобальта, являющегося реакцией первого порядка, приведены ниже константы скорости:

Комплекс	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$
$k, \text{с}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Почему значения этих констант отличаются в 10^4 раз?

4. Растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при заданной температуре равна $1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите ПР $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$.

5. Железная и никелевая пластинки погружены в 1 моль/л раствор соляной кислоты и растворяются в ней с выделением водорода. Что произойдет, если пластинки соединить проволокой?

6. Можно ли с помощью металлического железа восстановить Fe^{3+} до Fe^{2+} , если



7. Чем обусловлена склонность атомов и ионов железа, кобальта и никеля к образованию координационных соединений?

8. Оцените термодинамическую возможность получения кобальта из его оксидов алюмотермическим методом.

9. Каковы степени окисления железа в гематите, магнетите, сидерите?

10. Опишите электронную структуру (тип гибридизации АО ц. а., донорный атом лиганда, расположение электронных пар в пространстве) карбонилы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

11. Укажите окраску комплексов кобальта, если известна длина волны максимумов их поглощения: *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ – 440 нм; *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ – 510 нм.

12. Приведите формулы ферроцена, кобальтоцена, никелоцена.

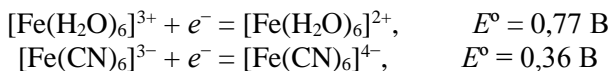
13. Почему гидратированный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ является более сильной кислотой, чем ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

14. Какое строение имеет ацетат палладия(II)?

15. Приведите уравнения реакций получения RuO_4 и OsO_4 , опишите их химические и физические свойства, токсичность.

16. Изобразите структурные формулы карбонилы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.

17. Объясните разницу в электродных потенциалах пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:



18. Как можно получить $\text{Fe}(\text{CO})_5$ из железной пудры?

19. Используя ряд трансвлияния, предложите рациональные методы избирательного синтеза каждого из трех изомеров комплекса $[\text{PtPyNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}]$ (Py – пиридин).

20. Укажите тип изомерии и запишите структурные формулы изомеров нейтрального комплекса и комплексного иона: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$; $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

21. Укажите $t_{2g}e_g$ -конфигурации основного состояния иона Co^{2+} при октаэдрической координации в слабом и сильном полях лигандов.

22. После растворения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в D_2O через некоторое время в молекулах аммиака можно обнаружить дейтерий. Предложите возможный механизм реакции обмена.

Тема 19. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ, СВЯЗАННЫЕ С ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Необходимо различать свойства, характеризующие свободные изолированные атомы элементов (порядковый номер, энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность, радиус и др.), и свойства, наблюдаемые у простых веществ и соединений (температуры плавления и кипения; твердость по Моосу; энергия диссоциации, сублимации; кристаллографический атомный объем; межатомные расстояния в решетке; растворимость в воде и других растворителях; термическая стабильность, кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие и другие свойства).

Все элементы периодической системы подразделяются на металлы и неметаллы. К металлам относятся элементы, оксиды которых, как правило, образуют ионные кристаллы и в водных растворах проявляют основные свойства. К неметаллам относятся элементы, оксиды которых являются ковалентными соединениями и в воде образуют кислые растворы.

Электронные конфигурации газообразных одноатомных элементов ns^2np^6 , $(n-1)d^{10}ns^2np^6$, $(n-1)d^{10}(n-2)f^4ns^2np^6$ периодически изменяются в зависимости от заряда ядра атома, и это отражается в соответствующих периодических изменениях энергии ионизации газообразных атомов, радиусов атомов и ионов, электроотрицательности, сродства к электрону атомов, а также химических свойств элементов. Ценность периодической системы, в которой отражается периодичность в изменении указанных свойств, состоит в том, что с ее помощью можно установить закономерности протекания химических реакций простых веществ, соединений элементов: кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакций, реакций комплексообразования, конденсации, растворения, термического распада и др. Пользуясь периодической системой, можно также найти закономерности и для количественных характеристик реакций и веществ (изменение энтальпии, энергии Гиббса различных реакций, температур плавления, кипения, разложения простых веществ и соединений; стандартных электродных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар и др.). Следует учитывать, что кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие и другие свойства соединений всегда проявляются при реакциях с другими соединениями в соответствующих реакциях. Так, кислотные и основные свойства веществ обнаруживаются в реакции взаимодействия с водой; в других растворителях эти свойства могут измениться. Окислительные свойства какой-либо сопряженной пары, например $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, могут проявиться только в присутствии второй сопряженной пары ($\text{H}_2\text{S}/\text{S}$) и т.д. Рассмотрение свойств соединений требует также и рассмотрения типов, механизмов реакций, в которых вещества участвуют.

19.1. Кисотно-основные свойства и реакции веществ

С изменением химической природы элементов вдоль периодов от типичных металлов до типичных неметаллов изменяются и химические свойства их соединений, прежде всего кислотно-основные. Так, в ряду оксидов элементов третьего периода Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 увеличивается электроотрицательность элементов, уменьшается степень полярности связи Э–О, ослабевают основные и нарастают кислотные свойства. Кислотно-основные свойства соединений в полярном растворителе могут быть удовлетворительно объяснены на основе, например, поляризационных представлений. Так, кислота $\text{H}_n\text{Э}$ является тем более слабой, чем сильнее выражено поляризующее действие аниона Э^{n-} , которое приводит к уменьшению полярности связи Н–Э. Из галогенид-ионов фторид-ион обладает наибольшим поляризующим действием, и это проявляется в изменении силы кислот по ряду: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Уменьшению силы фтористоводородной кислоты способствуют также наиболее прочные водородные связи.

Зависимость силы кислоты $\text{H}_n\text{Э}$ от размера иона Э^{n-} и его степени окисления (или эффективного заряда) удовлетворительно объясняется на основе электростатических представлений, которые можно применить для рассмотрения приведенных ниже данных:

СО элемента	–3	–2	–1	
	NH_3	H_2O	HF	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1; border-left: 1px solid black; padding-left: 5px; margin-right: 5px;"> увеличение размера иона Э^{n-}, усиление кислотных свойств </div> <div style="flex: 0 0 10px; text-align: center;"> ↓ </div> </div>
	(~ 30)	(15,74)	(3,14)	
		H_2S	HCl	
		(7,24)	(–7,4)	
		H_2Se	HBr	
		(3,7)	(–9,5)	
		H_2Te	HI	
		(2,6)	(–10)	

↑
Повышение степени окисления Э, усиление кислотных свойств

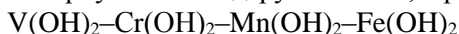
Повышение степени окисления атома Э (\rightarrow), увеличение размера аниона Э^{n-} (\downarrow) уменьшают электростатическое притяжение между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом элемента Э, легче происходит гетеролитический разрыв связи Н–Э под действием полярных молекул воды, и сила кислот в указанных направлениях возрастает. Это видно из приведенных в скобках значений pK_1 кислот.

Для гидроксидов элементов $\text{Э}(\text{OH})_n$, имеющих связи Э–О–Н, можно указать две основные закономерности.

1. Для любого элемента Э с увеличением положительной степени окисления (или эффективного заряда) увеличиваются кислотные свойства гидроксида. При увеличении положительной степени окисления элемента Э во фрагменте связей Э–О–Н

увеличивается поляризующее действие катиона Э^{n+} на атом кислорода по сравнению с протоном, оказывающим контраполяризующее действие, при этом полярность связи $\text{Э}-\text{O}$ уменьшается, а связи $\text{O}-\text{H}$ – увеличивается. Поскольку диссоциация в растворителе происходит по более полярной связи, в этом случае гидроксид диссоциирует по кислотному типу, отщепляя протон. Если атом Э имеет низкую степень окисления и характеризуется ярко выраженными металлическими свойствами, то связь $\text{Э}-\text{O}$ полярнее связи $\text{O}-\text{H}$ и диссоциация проходит по связи $\text{Э}-\text{O}$ с отщеплением группы OH^- , т.е. гидроксид проявляет основные свойства. Если поляризующее действие Э^{n+} и H^+ на атом кислорода соизмеримо, то полярности обеих связей будут близки друг к другу и гидроксид способен при одних и тех же условиях отщеплять ионы H^+ и OH^- , проявляя амфотерность. Преобладание у амфотерных гидроксидов того или иного характера диссоциации будет зависеть от относительной полярности связей $\text{Э}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. Сказанное выше подтверждается изменением типа диссоциации гидроксидов с ростом степени окисления элемента в следующих рядах: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (H_2CrO_4) – кислотный; NaOH – основной, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основной, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный, $\text{Si}(\text{OH})_4$ (H_4SiO_4) – кислотный, $\text{PO}(\text{OH})_3$ (H_3PO_4) – кислотный, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ (H_2SO_4) – кислотный, ClO_3OH (HClO_4) – кислотный.

2. При постоянной и низкой степени окисления элемента основные свойства оксидов (гидроксидов) элементов ослабевают вдоль каждого периода слева направо и увеличиваются сверху вниз в подгруппах. Так, в ряду гидроксидов



основные свойства ослабевают, так как в указанном ряду уменьшаются радиус иона Э^{2+} , ионность связи $\text{Э}-\text{O}$ и степень диссоциации по основному типу.

Сверху вниз в каждой подгруппе (прежде всего в главных подгруппах) увеличивается расстояние валентных электронов от ядра Э, т.е. увеличивается радиус иона Э^{n+} и уменьшается его деформирующее действие на атом кислорода в кристаллической решетке, увеличивается полярность связи $\text{Э}-\text{O}$ и основной характер оксида. Введя для характеристики свойств оксидов обозначения: к – кислотный, о – основной, ак – амфотерный кислотный, ао – амфотерный основной, ан – амфотерный нейтральный, приведем примеры изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов в некоторых подгруппах:

BeO , ан	B_2O_3 , к	ZnO , ан	CuO , ао	SO_2 , к
MgO , о	Al_2O_3 , ан	CdO , о	Ag_2O , о	SeO_2 , к
CaO , о	Ga_2O_3 , ан	HgO , о	Au_2O_3 , ан	TeO_2 , ан
SrO , о	In_2O_3 , ао			
BaO , о	Tl_2O_3 , о			

Основные оксиды имеют высокие отрицательные значения энтальпий образования, ионный тип решетки, высокие температуры плавления. Кислотные оксиды отличаются малой энтальпией образования, молекулярной решеткой и низкими температурами плавления. Ниже приведены энтальпии образования (в расчете на моль

эквивалента оксида) и температуры плавления оксидов металлов в различных степенях окисления:

Оксид	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₇
ΔH_f° , кДж/моль·эquiv.	–189	–99	–195	–159,5	–130	+52
$T_{пл}$, °C	1990	300 (разл.)	1785	1080 (разл.)	535 (разл.)	–20 (разл.)

Из приведенных данных видно, что повышение степени окисления металла в оксидах приводит к увеличению значения энтальпии образования, уменьшению температуры плавления, усилению кислотного характера оксидов. Очень высокие температуры плавления амфотерных оксидов (Cr₂O₃) связаны с их полимерным строением.

На примере элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы видно, что тенденция изменения силы оксокислот



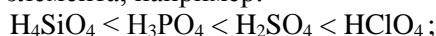
имеет противоположный характер по сравнению с ранее рассмотренными бинарными элементводородными кислотами:



так как при переходе от серы к теллуру увеличивается радиус и падает электроотрицательность элемента, связь Э–О становится более полярной, а связь О–Н – менее полярной, и сила кислот H₂ЭO₃ падает.

В случае кислородсодержащих кислот можно сделать обобщение закономерностей изменения силы кислот в зависимости от места, которое занимает элемент (центральный атом) в периодической системе:

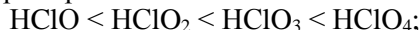
– в пределах одного периода сила кислот растет с увеличением заряда и уменьшением радиуса элемента, например:



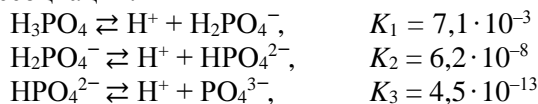
– в пределах одной группы сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса элемента, например:



– сила различных кислот одного и того же элемента увеличивается с повышением его заряда, например:



– сила многоосновных кислот уменьшается по мере отщепления H⁺, так как возрастают отрицательный заряд аниона и, соответственно, энергия отрыва последующего протона от аниона. Так, для H₃PO₄ наблюдается уменьшение ступенчатых констант диссоциации:



Сравнение большого числа теорий кислот и оснований (Бренстеда-Лоури, Льюиса, Усановича) позволяет выявить их сходство. Указанные теории определяют кислоту как вещество, отдающее положительно заряженную частицу (H⁺, H₃O⁺) или принимающее отрицательно заряженную частицу (O²⁻, OH⁻, Cl⁻,

пару электронов). Основание – вещество, отдающее отрицательно заряженные частицы (пару электронов, анион растворителя) или принимающее положительно заряженные частицы (H^+). С рассмотренных позиций к кислотно-основным взаимодействиям можно отнести указанные в табл. 21 реакции.

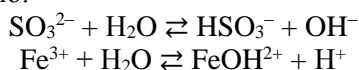
Таблица 21

Кислоты и основания, участвующие в различных реакциях

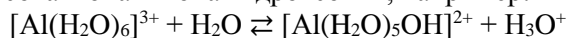
Кислота	Основание	Продукт реакции	Признак реакции
HCl	$:NH_3$	$[NH_4Cl]$	Перенос протона
Ag^+	I^-	$[AgI]$	Образование соли
Cu^{2+}	$4(:NH_3)$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	Образование катионного комплекса
$SnCl_4$	$2Cl^-$	$[SnCl_6]^{2-}$	Образование анионного комплекса
BF_3	$:NH_3$	$[F_3BNH_3]$	Образование насыщенной молекулы
Ni	$4(:CO)$	$[Ni(CO)_4]$	Образование π -комплекса
$O=C=O$	OH^-	$\begin{array}{c} O=C-O^- \\ \\ OH \end{array}$	Образование гидроаниона
Fe^{3+}	OH^-	$[FeOH]^{2+}$	Образование гидроксокатиона

19.2. Гидролиз как протолитическая реакция

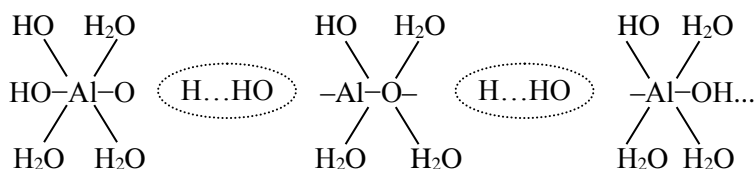
К кислотно-основным равновесиям можно отнести и равновесие гидролиза солей – процесса взаимодействия соли слабой кислоты или слабого основания с водой с образованием слабо диссоциирующих кислоты или основания и ионов OH^- или H^+ соответственно:



Реакции гидролиза могут быть представлены с двух позиций: как реакции протолитиза (переноса протона) или как реакции комплексообразования. Рассмотрим эти два подхода на примере гидролиза катиона, образующего слабое основание. Гидратированные катионы можно представить как аквакатионы. Катион металла, силу электростатического поля которого можно характеризовать отношением заряда к величине радиуса иона z^2/r , поляризует координированные молекулы воды, что ведет к разрыву связи в $H-O-H$ и переносу протона из внутренней сферы комплексного катиона к молекуле растворителя с образованием гидратированного гидроксокатиона и иона гидроксония, например:

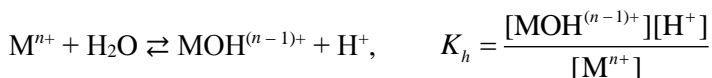


В результате дальнейшего протолитиза могут образоваться частицы $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, гидроксильные группы затем могут вступить в реакцию конденсации



При старении системы может произойти выделение осадка.

Гидратированные ионы щелочных и щелочноземельных металлов (за исключением Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}) практически не проявляют кислотных свойств, так как имеют сравнительно большие размеры и малый заряд. Катионы элементов побочных подгрупп, имеющие малый размер и высокий заряд (Fe^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , Ti^{4+}), относятся к кислотам средней силы. Так, ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ как кислота характеризуется величиной $pK = 2,2$. Значительному гидролизу подвергаются также катионы металлов главных подгрупп, имеющие малые размеры, большой заряд (Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+}). При одинаковом заряде, близких радиусах ионов (Na^+ , Ag^+), но различной электронной оболочке (8; 18) склонность к гидролизу выше у катионов, обладающих более высокой поляризующей способностью (Ag^+). Это видно из приведенных ниже значений отрицательных логарифмов констант гидролиза K_h , являющихся константами равновесия, записанного в общем виде:



Наблюдается корреляция между силой электростатического поля катиона (z^2/r) и его константой гидролиза K_h . Эта корреляция хуже в случае d -катионов, особенно тяжелых (например, иона Hg^{2+} – очень «мягкого» катиона):

$(z^2/r) \cdot 10^{-28}$, Кл ² /м	Ион (s -, p -)	K_h	Ион (d -)	K_h
2,2	Na^+	$3,3 \cdot 10^{-15}$	Ag^+	$1,3 \cdot 10^{-7}$
3,5	Li^+	$1,5 \cdot 10^{-14}$	—	—
7,6	Ba^{2+}	$1,5 \cdot 10^{-14}$	—	—
8,8	Sr^{2+}	$6,6 \cdot 10^{-14}$	Hg^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$
10,8	—	—	Cd^{2+}	$2 \cdot 10^{-12}$
13,3	—	—	Fe^{2+}	$8 \cdot 10^{-11}$
14,1	—	—	Cu^{2+}	$2,9 \cdot 10^{-8}$
33,1	Be^{2+}	$3,2 \cdot 10^{-7}$	—	—
35,5	—	—	Fe^{3+}	$6,3 \cdot 10^{-3}$
43,6	Al^{3+}	$7,2 \cdot 10^{-6}$	—	—

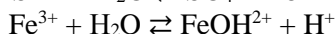
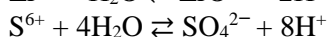
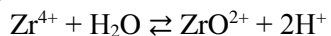
Из приведенных данных можно сделать два вывода:

– с увеличением электростатического поля катиона s -, p -элементов повышается тенденция иона к гидролизу (\downarrow);

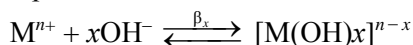
– при переходе от катионов s -, p -элементов к d -катионам, 18-электронным катионам повышается тенденция к гидролизу (\rightarrow), что обусловлено различиями в электронной конфигурации ионов и усилением в указанном направлении (\rightarrow) поляризующего действия катионов на координированные молекулы воды.

Атомы элементов в высоких степенях окисления, образующие гипотетические высокочarged катионы (Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , S^{6+} , N^{5+} , P^{5+} , C^{4+} , Si^{4+} , Cl^{7+} , Mn^{7+} и др.) в водных растворах не существуют в виде катионов. Подвергаясь гидролизу, высокочarged катионы образуют или «ил»-ионы (UO_2^{2+} , BiO^+ , SbO^+ , VO_2^+ ,

NbO₂⁺), или оксоанионы (CO₃²⁻, PO₃⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, CrO₄²⁻, SO₄²⁻), или гидроксо-катионы (FeOH²⁺, CeOH³⁺):



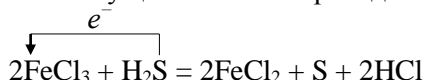
Рассмотрение гидролиза как процесса комплексообразования основано на том, что в водном растворе солей вследствие собственной диссоциации воды в малых концентрациях имеются ионы H⁺ и OH⁻. Поэтому гидролиз, например, катиона Mⁿ⁺ слабого основания можно представить уравнением образования слабого электролита – гидроксокомплекса этого катиона с OH⁻-группами воды:



В соответствии с общей константой устойчивости β_x гидроксокомплекса катиона металла в растворе соли устанавливается определенная концентрация ионов H⁺ и среда в растворе соли слабого основания и сильной кислоты будет кислой.

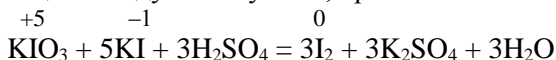
19.3. Окислительно-восстановительные свойства и реакции соединений

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) являются реакции, в которых между участниками осуществляется переход электронов, например:

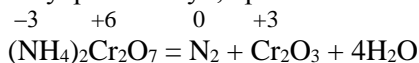


Можно указать следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

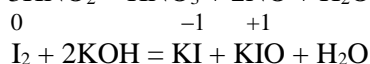
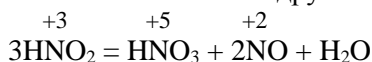
– ОВР, протекающие между молекулами, кристаллами:



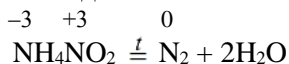
– ОВР, протекающие внутри молекул, кристаллов:



– реакции диспропорционирования (переход атомов одного и того же элемента вещества из средней степени окисления в более низкую и более высокую степень окисления атомов этого же элемента в других веществах):

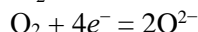
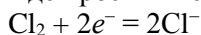


– реакции контрдиспропорционирования (образование вещества со средней степенью окисления атома из веществ (вещества) с более низкой и более высокой степенями окисления атомов одного и того же элемента):

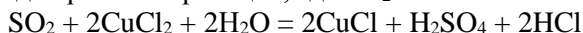


Вещества, атомы или ионы которых принимают электроны, являются окислителями. Так, атомам элементов, расположенных в главных подгруппах шестой и

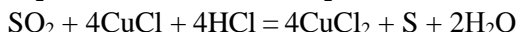
седьмой групп периодической системы, недостает во внешнем валентном слое двух или одного электрона до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации, поэтому кислород и галогены в виде простых веществ являются окислителями:



При рассмотрении окислительно-восстановительных взаимодействий полезно привлекать понятие о степени окисления, которое облегчает представление о переносе электрона как определяющем признаке ОВР. Окислителями являются многие вещества, в которых элемент находится в высшей степени окисления: HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 , Na_3BiO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, V_2O_5 , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HClO_4 . Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, являются восстановителями. К ним относятся простые вещества – металлы главных подгрупп первой и второй групп периодической системы (K, Na, Ba, Sr, Mg, Ca), водород H_2 , а также соединения, в которых атомы элементов находятся в низких степенях окисления: NH_3 , H_2S , SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вещества, в которых элемент находится в промежуточной степени окисления (NaNO_2 , H_2O_2 , SO_2 , Na_2SO_3 , MnO_2), при определенных условиях могут проявлять окислительные или восстановительные свойства. Например, при взаимодействии SO_2 с CuCl_2 в слабокислой среде протекает реакция, где SO_2 является восстановителем:



В кислом растворе SO_2 окисляет CuCl в CuCl_2 :



С уменьшением радиуса элемента вдоль периода во вставных декадах в случае соединений с низкой степенью окисления элементов затрудняется потеря валентного электрона, т.е. уменьшается восстановительная способность M^{n+} , а в случае однотипных соединений с высокой степенью окисления элементов вдоль периода увеличивается окислительная способность соединений. Например, указанное имеет место в рядах: VCl_2 , CrCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 – уменьшение восстановительной способности M^{2+} ; VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , FeO_4^{2-} – увеличение окислительной способности оксоаниона.

В основу термодинамического обоснования реакционной окислительно-восстановительной способности соединений элементов необходимо положить численное значение движущей силы однотипных реакций, которое соответствует изменению энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции $\Delta G_{\text{реак}}^0$.

Так, в соответствии с изменением характеристик атомов и молекул галогенов:

	F	Cl	Br	I
Ковалентный радиус атома, Å	0,64	0,99	1,14	1,33
Сродство к электрону, эВ	3,5	3,6	3,5	3,3
Энергия связи Э–Э, кДж/моль	37	58	46	36

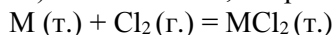
окислительная способность (способность принимать электроны) в ряду F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2 должна падать (у атома фтора немного ниже сродство к электрону, чем у атома хлора, но меньше энергия связи F–F, чем связи Cl–Cl, поэтому окисли-

тельная способность у F_2 выше, чем у Cl_2). Это подтверждается, например, повышением изменения энергии Гиббса для реакции образования 1 моль CaF_2 (т.):

Вещество	CaF_2	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaI_2
ΔG_f° , кДж/моль	-1162	-750	-656	-529

т.е. окислительная активность галогенов по отношению к металлическому кальцию уменьшается от фтора к иоду.

Восстановительные свойства металлов главной подгруппы второй группы (способность терять электрон) относительно, например, хлора в реакции



в ряду Be–Ba с ростом металлического радиуса увеличиваются (более отрицательным становится ΔG_f°):

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$r_m, \text{\AA}$	1,13	1,60	1,97	2,15	2,21
ΔG_f° , (MCl ₂ , т.), кДж/моль	-468	-592	-750	-781	-811

Ряды изменения химической активности простых веществ по отношению к разным реагентам, например окислителям, могут быть различными. Так, по отношению к фтору и кислороду наибольшую активность проявляет литий, а по отношению к бром и иоду – цезий:

Вещество (т.)	LiF	NaF	KF	RbF	CsF	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
ΔG_f° , кДж/моль	-584	-543	-538	-523	-505	-267	-285	-324	-326	-334

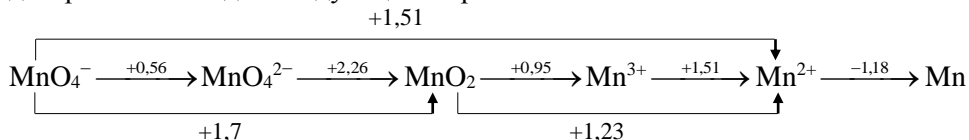
Изменение ряда химической активности связано не только с различием характеристик атомов, но и с энергией кристаллической решетки соответствующих соединений.

Если решается вопрос о реакционной способности элементов, образующих соединения различного стехиометрического состава, то необходимо сделать пересчет изменения энергии Гиббса на моль эквивалента данного вещества, как это показано на примере оксидов элементов третьего периода:

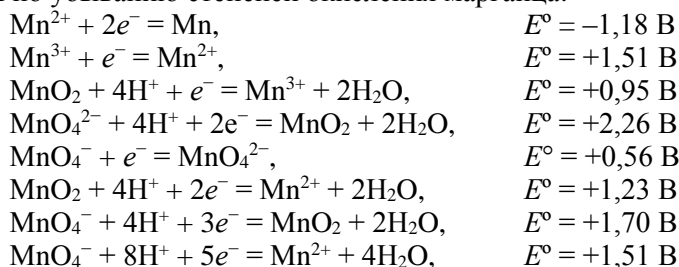
Оксид	$Na_2O(т.)$	$MgO(т.)$	$Al_2O_3(т.)$		
ΔG_f° , кДж/моль	-377,0	-569,4	-1676,8		
ΔG_f° , кДж/моль·эquiv	-188,5	-284,7	-279,5		
Оксид	$SiO_2(т.)$	$P_4O_{10}(т.)$	$SO_3(ж.)$	$Cl_2O_7(ж.)$	
ΔG_f° , кДж/моль	-851,6	-2697,6	-368,4	400	
ΔG_f° , кДж/моль·эquiv	-212,9	-134,8	-61,4	28,5	

Как видно из значений ΔG_f° в расчете на моль эквивалента оксида, наибольшим сродством к кислороду обладает магний, при движении по периоду (Na_2O – Cl_2O_7) сродство к кислороду уменьшается, так как растет электроотрицательность элементов.

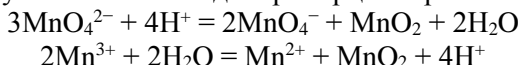
Окислительно-восстановительную способность переходных элементов в различных степенях окисления для водных растворов можно представить в виде диаграммы Латимера. Так, для различных соединений марганца в кислой среде диаграмма выглядит следующим образом:



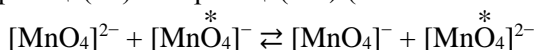
В диаграмме Латимера записывают в ряд окисленные и восстановленные формы полуреакций по убыванию степеней окисления марганца:



Затем их соединяют стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующих величин стандартных электродных потенциалов E° (В). В диаграмме сильные восстановители расположены справа, сильные окислители – слева, а устойчивые формы степеней окисления элемента – в центре. Немонотонное изменение E° указывает на возможность диспропорционирования. В кислой среде немонотонность изменения E° наблюдается для MnO_4^{2-} и Mn^{3+} , эти ионы в водном растворе неустойчивы из-за диспропорционирования:

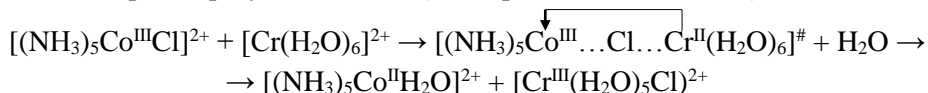


При изучении химических реакций важно не только знать состав и свойства исходных веществ и конечных продуктов, но и механизм превращения веществ в ходе реакции. Под механизмом понимают ряд стадий, через которые проходят исходные вещества, превращаясь в продукты. Рассмотрим механизмы некоторых ОВР. Согласно классификации, предложенной Таубе, механизмы окислительно-восстановительных реакций можно отнести к двум типам: внешнесферному и внутрисферному (реакции с мостиковым механизмом). При внешнесферном механизме первая координационная сфера активированного комплекса во время переноса электрона остается неизменной. Так, окислительно-восстановительная реакция в системе $\text{Mn(VI)}\text{--Mn(VII)}$ идет без изменения внутренней координационной сферы марганца(VI) и марганца(VII) (* – изотопно помеченный атом):

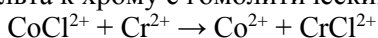


Если бы в реакции участвовало такое промежуточное соединение, как $[\text{O}_3\text{MnOOMnO}_3]^{3-}$, то ион $[\text{MnO}_4]^-$ был бы вовлечен в быстрый обмен с растворителем и изотопномеченный перманганат-анион менялся бы, но такого изменения не наблюдается. При протекании окислительно-восстановительной реакции по

внутриферному механизму между координационными сферами обоих реагирующих центров образуется мостик (# – переходное состояние):

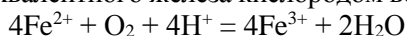


Поскольку комплексы хрома(III) очень инертны, то конечный продукт $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ не может образоваться путем замещения молекулы воды иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ хлорид-ионом, а может образоваться только при переходе лиганда Cl^- от окислителя к восстановителю по мостиковому механизму. Передача мостикового лиганда может совершаться двояко. В активированном комплексе может сначала произойти перенос электрона от хрома(II) к кобальту(III), за которым следует передача иона Cl^- хрому(III). В других случаях возможен перенос атома Cl от кобальта к хрому с гомолитическим разрывом связи $\text{Co}-\text{Cl}$:



Тот или иной путь зависит от природы восстановителя и мостикового лиганда, но за признак окислительно-восстановительной реакции можно принимать в равной мере как перенос электрона, так и передачу атома. При раскрытии механизма окислительно-восстановительного процесса необходимо получить ответы на следующие вопросы: происходит ли прямой перенос электрона или он совершается за счет переноса атома; какие атомы переносят электроны; через какие промежуточные состояния осуществляется процесс. Экспериментальные результаты не всегда возможно однозначно интерпретировать, и, следовательно, выводы о механизме окисления-восстановления часто являются предположительными.

Многочисленными исследователями (Н.Н. Семенов, О.Н. Райс, У. Уотерс, Н.М. Эмануэль и др.) показано, что многие реакции окисления, полимеризации, термического разложения и другие протекают через промежуточное образование неустойчивых радикалов. Радикалы обладают свободными валентностями, т.е. неспаренными электронами, и имеют высокую реакционную способность. Например, с участием радикалов протекает взаимодействие водорода с хлором (радикальная реакция с неразветвленными цепями); окисление водорода кислородом при нагревании, электроразряде или коротковолновом излучении (разветвленная цепная реакция); окисление двухвалентного железа кислородом воздуха в кислой среде:



Весь последний процесс окисления железа(II) в настоящее время представляется семью стадиями.

19.4. Комплексообразующие свойства элементов периодической системы, реакции замещения в комплексах

В комплексных соединениях в качестве комплексообразователя могут выступать:

– восьмиелектронные катионы с внешней электронной оболочкой s^2p^6 (ионы щелочных, щелочноземельных металлов, Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{2+} , Ac^{3+} , Th^{4+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} и др.);

- двухэлектронные катионы (Li^+ , Be^{2+});
- *f*-катионы (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Lu^{3+} , U^{3+} , U^{4+} , Am^{3+} и др.);
- переходные *d*-катионы (Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} и др.);
- 18-электронные ($s^2p^6d^{10}$) катионы (Cu^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Pb^{4+} и др.);
- катионы с надстроенной восемнадцатиелектронной оболочкой ($18 + 2 - \text{Ge}^{2+}$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ , Sb^{3+} и др.).

Ядром координации (комплексобразователем) также могут быть нейтральные атомы металлов ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) и неметаллы ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$). Лигандами в комплексах обычно выступают анионы или нейтральные молекулы, содержащие в качестве донорных атомов атомы электроотрицательных элементов периодической системы:

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
			I

Восьми-, двухэлектронные и *f*-катионы (класс А) образуют лабильные комплексы преимущественно с ионным типом связи (электростатические комплексы). Сродство этих катионов к донорным атомам можно изобразить схемой:

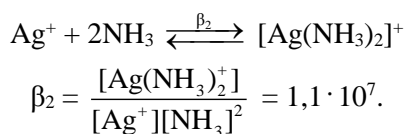
в V группе	$\text{N} > \text{P} > \text{As}$,
в VI группе	$\text{O} > \text{S} > \text{Se}$,
в VII группе	$\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$,

т.е. для катионов класса А характерны устойчивые комплексы с фторид- и кислородсодержащими лигандами ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$). Низкозарядные 18-электронные катионы и некоторые *d*-катионы со значительным числом электронных пар образуют донорно-акцепторные σ -связи и дативные π -связи с электронными парами и акцепторными *d*-орбиталями соответственно донорных атомов S, Se, Te, P, As, Cl^- , Br^- , I^- (а не O, F). К таким катионам класса В относятся Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Ir^{3+} , Hg^{2+} и др. Схема сродства катионов класса В к донорным атомам такова:

в V группе	$\text{N} << \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$,
в VI группе	$\text{O} << \text{S} \approx \text{Se} \approx \text{Te}$,
в VII группе	$\text{F}^- << \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

Для катионов класса В характерны прочные хлоридные (а не фторидные) комплексы ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{CuCl}_2]^-$). Многие переходные *d*-элементы (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Cd) в некоторых степенях окисления проявляют свойства катионов класса В.

Металлы могут образовывать комплексные соединения с комплексным катионом, комплексным анионом или нейтральные комплексы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Термодинамической мерой устойчивости комплекса служит константа устойчивости β_n , являющаяся общей константой равновесия образования комплекса, например:



Реакция диссоциации комплекса является реакцией, обратной реакции комплексообразования, и поэтому

$$\beta_n = \frac{1}{K_n},$$

где β_n , K_n – общие константы устойчивости и нестойкости комплекса соответственно. В приложении 11 приведены константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе. Укажем на некоторые закономерности в устойчивости комплексов.

1. Устойчивость электростатических комплексов возрастает с увеличением заряда комплексообразователя даже при увеличении радиуса иона металла r_n . Это видно на примере гидроксокомплексов катионов класса А:

$[\text{MON}]^{n+}$	$[\text{LiOH}]$	$[\text{MgOH}]^+$	$[\text{ScOH}]^{2+}$	$[\text{ThOH}]^{3+}$
β_1	1,5	$4 \cdot 10^2$	$1,32 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$
$r_n, \text{\AA}$ (по Полингу)	0,60	0,65	0,81	1,02

2. При одном и том же заряде катиона устойчивость комплексов $[\text{MON}]^+$ уменьшается с ростом радиуса центрального иона:

M^{2+}	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$r_n, \text{\AA}$	0,31	0,65	0,99	1,34
$\beta_{\text{мон}}$	$3 \cdot 10^7$	400	20	4,4

3. Устойчивость высокоспиновых комплексов двухвалентных металлов первой вставной декады с кислород- или азотсодержащими лигандами, например гексааквакомплексов, изменяется следующим образом: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Этот естественный ряд устойчивости (ряд Ирвинга–Уильямса) согласуется с концепцией о влиянии на устойчивость комплексов отношения заряда к радиусу z/r , а радиусы ионов в приведенном ряду изменяются в последовательности: $\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$. Ряд устойчивости высокоспиновых комплексов указанных катионов M^{2+} можно объяснить и при помощи понятия энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в рамках теории кристаллического поля.

4. Если лиганд является анионом слабой кислоты, то чем выше основность лиганда (чем меньше константа диссоциации соответствующей кислоты), тем более прочные комплексы он образует. Это видно, например, из величин констант устойчивости β_1 комплексов состава 1 : 1 иона Th^{4+} с родственными лигандами – три-, ди- и монохлороацетат-ионами:

Кислота	CCl_3COOH	CHCl_2COOH	CH_2ClCOOH
K_d	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Комплекс	$[\text{ThCCl}_3\text{COO}]^{3+}$	$[\text{ThCHCl}_2\text{COO}]^{3+}$	$[\text{ThCH}_2\text{ClCOO}]^{3+}$
β_1	$4,5 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$

5. Электростатическое объяснение устойчивости не дает хороших результатов в случае комплексов катионов класса В, в которых значительна ковалентность связи металл–лиганд. Так, в случае 18-электронного катиона Ag^+ , который поляризует лиганды и сам при этом деформируется, устойчивость хлоридных, бромидных и иодидных комплексов выше фторидных (иодид-ион – самый «мягкий» ион):

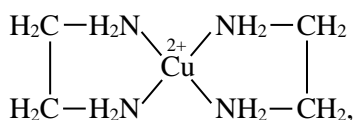
Комплекс	$[\text{AgF}]$	$[\text{AgCl}]$	$[\text{AgBr}]$	$[\text{AgI}]$
β_1	2	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^8$

В указанном ряду комплексов прочность ковалентной связи увеличивается при переходе от F^- к I^- .

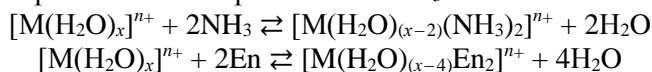
6. При образовании комплексов с хелатными лигандами происходит не только выделение тепла, но и значительное возрастание энтропии, что ведет к образованию очень прочных комплексов, т.е. хелатный эффект (возрастание устойчивости комплекса при образовании пяти-, шестичленных циклов с освобождением координированных молекул воды) является в основном энтропийным эффектом. Ниже приведены константы устойчивости комплексов Ni^{2+} и Ag^+ состава 1 : 1 с монодентатным лигандом NH_3 и бидентатным лигандом этилендиамином $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (En):

Комплекс	$[\text{NiNH}_3]^{2+}$	$[\text{NiEn}]^{2+}$	$[\text{AgNH}_3]^+$	$[\text{AgEn}]^+$
β_1	$6,2 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$

Бидентатный лиганд En с ионом металла M^{n+} образует пятичленные циклы, например



при этом освобождается большее количество молекул воды (большее возрастание энтропии), чем при комплексообразовании с NH_3 :



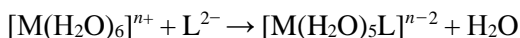
Из данных о термодинамической устойчивости комплексного соединения нельзя сделать выводы о скорости замещения лигандов внутренней координационной сферы на лиганды другого вида. Скорость реакции обмена лигандами определяется возможным механизмом реакции и соответствующей энергией активации. Для октаэдрических комплексов важен S_N1 -механизм, диссоциативный механизм мономолекулярного нуклеофильного замещения. В случае S_N1 -механизма первая стадия состоит в диссоциации комплекса $[\text{ML}_6]$, отщеплении одного лиганда и образовании неустойчивого комплекса с конфигурацией тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды, затем координационно-ненасыщенный комплекс быстро присоединяет новый лиганд Y (заряды опущены):



Стадией, определяющей скорость всего процесса, является первая медленная стадия диссоциации комплекса, и скорость реакции V зависит только от концентрации исходного комплекса и не зависит от концентрации замещающего лиганда Y :

$$V = -kC_{ML_6}.$$

Для многих катионов металлов, образующих лабильные комплексы (Al^{3+} , Sc^{3+} , Mg^{2+}), методами изучения быстрых реакций были измерены скорости замещения координированных молекул воды лигандами SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $Edta^{4-}$ и др. Скорость такой реакции

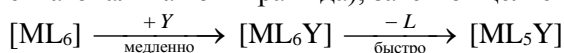


описывается уравнением

$$V = -kC_{[M(H_2O)_6]},$$

и это позволяет предполагать, что реакция протекает по механизму, в котором медленная стадия включает разрыв связи $M-H_2O$ (диссоциативный S_n1 -механизм).

Для комплексов с координационным числом 4 и некоторых октаэдрических комплексов наблюдается ассоциативный механизм замещения S_n2 (бимолекулярное замещение). По этому механизму сначала происходит присоединение лиганда Y к октаэдрическому комплексу с образованием активированного комплекса с КЧ = 7 (пентагональная бипирамида), затем отщелывается старый лиганд:

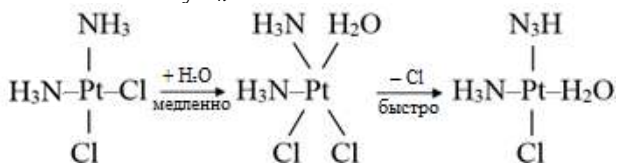


Скорость реакции определяется медленной стадией и зависит как от концентрации исходного комплекса $[ML_6]$, так и от концентрации входящего лиганда Y :

$$V = -kC_{ML_6}C_Y,$$

т.е. реакция является бимолекулярной.

В настоящее время признано, что плоские квадратные комплексы платины(II) реагируют по механизму S_n2 :



В большинстве систем не всегда однозначно можно сделать вывод о механизме обмена лигандами. Можно предположить, что во многих случаях происходит обмен с одновременной диссоциацией комплекса и присоединением лигандов:



В некоторых системах предполагают образование ионных пар типа $[ML_n]^{n+}Y^{m-}$. Затруднения в толковании механизма реакций замещения в комплексах создают молекулы растворителя, которые также могут участвовать в реакциях замещения.

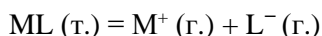
19.5. Растворимость ионных соединений

Реакции растворения малополярных веществ в растворителях вызывают затруднения в толковании, да и установить связь растворимости соединений элементов с их положением в периодической системе не удастся в силу влияния

многих факторов на растворимость. Некоторые обобщения имеются по растворимости ионных кристаллов, прежде всего для соединений щелочных и щелочноземельных металлов. В обобщениях для ионных кристаллов применяются несложные уравнения для энергии решетки и энергии гидратации ионов.

При растворении соли, имеющей ионную решетку, полярные молекулы растворителя присоединяются к анионам и катионам на поверхности кристалла, эти ионы переходят в раствор, где со всех сторон окружаются молекулами растворителя, образуя гидратированные частицы.

Энергия ионной кристаллической решетки равна энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки на ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние. Энергию ионной решетки можно вычислить с помощью цикла Борна–Габера, используя данные по тепловым эффектам соответствующих процессов. Энергию решетки также можно вычислить как тепловой эффект реакции



$$\Delta H_{\text{реак}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} (M^+) + \Delta H_f^{\circ} (L^-) - \Delta H_f^{\circ} (ML)$$

Тепловой эффект растворения ионного соединения $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$ состоит из энергии разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{\text{реш}}^{\circ}$ и энергии гидратации ионов (катиона и аниона) $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = \Delta H_{\text{реш}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}.$$

Энергией гидратации ионов называют энергию, которая выделяется при переходе 1 моль ионов из вакуума в раствор. Энтальпия и энергия Гиббса процесса гидратации возрастают по модулю с уменьшением размера ионов (при одинаковых их электронной структуре и заряде):

Ион	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	0,98	1,33	1,49	1,65
$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$	-422,6	-338,9	-313,8	-280,3
$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$	-378,0	-306,0	-283,0	-260,0

и при увеличении заряда иона.

Итак, растворимость соединения связана с энергией его кристаллической решетки, с энергией гидратации ионов, полученных при разрушении кристаллической решетки. Так, растворимость сульфатов, карбонатов щелочноземельных металлов в воде падает с увеличением размера иона в ряду Ca–Sr–Ba:

Соль	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
$L, \text{моль/л}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	1,00	1,16	1,36

Это происходит вследствие того, что с увеличением размера иона энергия его гидратации уменьшается быстрее, чем энергия решетки солей, т.е. выделяющееся тепло при гидратации ионов не компенсирует затрат тепла на разрушение

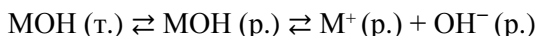
решетки. У фторидов щелочноземельных металлов растворимость имеет обратный характер:



вследствие необычайно малого размера иона F^- по сравнению с большим катионом M^{2+} . Энергия кристаллической решетки фторидов необычайно быстро уменьшается в ряду Ca-Sr-Ba по сравнению с энергией гидратации ионов, что приводит к увеличению растворимости фторидов в ряду Ca-Ba .

Исследования показали, что соль должна быть хорошо растворимой, если между размерами катиона и аниона имеется сильное несоответствие. Если имеется один очень большой ион, то упаковка ионов в решетке будет неплотной, энергия кристаллической решетки – относительно небольшой, энергия гидратации маленького иона будет сильно отрицательной величиной и, следовательно, растворимость соли будет хорошей (так, в 100 г насыщенного при 25°C раствора LiClO_4 содержится 82 г соли; $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ(\text{Li}^+) = -531,4$ кДж/моль).

Можно провести термодинамическую оценку возможности растворения вещества в данном растворителе. Рассчитанное значение изменения энергии Гиббса учитывает изменение энтальпии при растворении (разрыв и образование связей) и изменение энтропии (изменение степени упорядоченности). Энтальпия растворения определяется экспериментально и представляет собой разность энтальпии решетки и энтальпии сольватации. Например, для реакции растворения гидроксидов щелочных металлов



можно рассчитать изменение энергии Гиббса по формуле:

$$\Delta G_{\text{раств}}^\circ = (\Delta G_{f \text{ M}^+ (\text{р.})}^\circ + \Delta G_{f \text{ OH}^- (\text{р.})}^\circ) - \Delta G_{f \text{ MOH (р.)}}^\circ.$$

Из приведенных ниже значений $\Delta G_{\text{раств}}^\circ$ гидроксидов щелочных металлов видно, что движущая сила реакции растворения возрастает от LiOH к CsOH , в этом же направлении повышается растворимость L , уменьшается энергия кристаллической решетки гидроксидов:

MOH	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$\Delta G_{\text{раств}}^\circ$, кДж/моль	–8	–42	–65	–75	–84
L , моль/л	5,1	15,9	19,2	17,9	25,8
$E_{\text{реш}}$, кДж/моль	857,7	736,4	640,2	615,0	569,0

Несмотря на то, что энтропия растворения оказывает большое влияние на растворимость веществ, есть много примеров, когда энтальпийная составляющая имеет такое же или даже большее значение. Поэтому при теоретическом исследовании процессов растворения необходимо привлекать энергию Гиббса этого процесса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^\circ = \Delta H_{\text{раств}}^\circ - T \Delta S_{\text{раств}}^\circ.$$

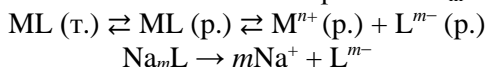
На растворимость соединения, кроме полярности связи в нем, размера ионов, влияют температура, полярность растворителя, присутствие в растворе посто-

ронных ионов (протонов, комплексообразующих лигандов) и др. С повышением температуры растворимость большинства солей увеличивается, так как дополнительный подвод тепла компенсирует энергию решетки, и увеличивается энтропийный фактор из-за роста величины $T\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$. Уменьшение растворимости некоторых солей с повышением температуры связывают с разрушением сольватных оболочек.

Растворение ионных соединений зависит и от полярности растворителя. В неполярных растворителях ионные соли не растворяются, так как ион-ионное взаимодействие в кристаллической решетке (например, Na^+Cl^-) значительно сильнее взаимодействия ион–наведенный диполь неполярного растворителя ($\text{Na}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). При добавлении к раствору соли смешивающегося с водой неэлектролита (ацетона, спирта) растворимость многих солей уменьшается, так как разрушается гидратная оболочка ионов и соль выпадает в осадок. Некоторые соли, ионы которых легко сольватируются, растворяются в органических растворителях (LiCl , NaClO_4 , CuCl_2 , FeCl_3 и др.). В зависимости от типа электролита, вносимого в насыщенный раствор малорастворимого соединения, могут возникнуть следующие случаи.

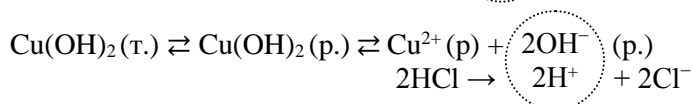
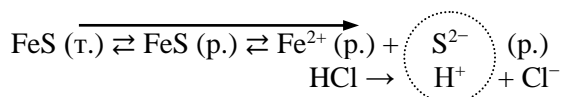
1. При внесении раствора электролита, содержащего разноименные с осадком ионы, не происходит взаимодействия ионов этого электролита с ионами осадка (например, случай, когда к насыщенному раствору PbCl_2 прибавлен раствор NaNO_3). В такой системе наблюдается повышение растворимости осадка за счет увеличения сил ионных взаимодействий (происходит увеличение ионной силы раствора), приводящих к разрушению кристаллической решетки соли.

2. При добавлении к насыщенному раствору соединения ML электролита Na_mL , содержащего одноименный с осадком ион и не реагирующего с осадком, растворимость осадка по принципу Ле Шателье должна уменьшиться, так как гетерогенное равновесие сдвигается в сторону выпадения осадка ML (т.) под действием одноименного иона сильного электролита Na_mL :

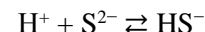


С другой стороны, увеличение концентрации ионов в насыщенном растворе при добавлении Na_mL ведет к увеличению межионных взаимодействий и увеличению растворимости осадка. В результате наличия двух указанных противоположных тенденций растворимость осадка ML в присутствии соли Na_mL (например, осадок KClO_4 в присутствии NaClO_4) проходит через минимум (чаще всего слабо выраженный).

3. При добавлении к насыщенным растворам солей слабых кислот (FeS , PbS , CaCO_3) или кислот средней силы (CaC_2O_4 , FePO_4), к насыщенным растворам слабых оснований (Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2) раствора сильных кислот происходит растворение осадков, так как в результате химической реакции образуются слабые электролиты – кислота, например H_2L , ее анион HL^- , или вода; при этом происходит сдвиг гетерогенного равновесия в сторону растворения осадка:



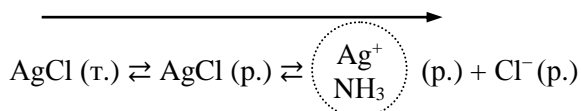
При растворении FeS и Cu(OH)₂ в сильной кислоте происходит образование двух слабых электролитов соответственно:



Действие какой-либо кислоты (HNO₃) на малорастворимые соли сильных кислот (AgCl, PbSO₄) аналогично действию электролитов, не имеющих с ними общих ионов. В этом случае растворимость соли несколько увеличивается только за счет увеличения ионной силы раствора (солевой эффект), т.е. растворимость солей, анионы которых не гидролизуются (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻), в сильных кислотах мало зависит от pH раствора.

Чем больше произведение растворимости данной соли и чем меньше константа диссоциации слабой кислоты, анион которой входит в состав соли, тем больше растворимость соли в растворе прибавляемой кислоты. Так, например, все карбонаты растворяются не только в сильных, но и в слабых кислотах (например, уксусной), которые сильнее угольной кислоты. Большинство фосфатов растворяется в сильных кислотах.

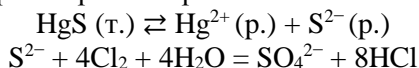
4. Если добавленный электролит образует с катионом или анионом осадка прочный комплексный ион, являющийся слабым электролитом, то растворимость осадка увеличивается. Это имеет место, например, при действии на насыщенный раствор AgCl раствора аммиака:



Образование прочного комплексного иона серебра с аммиаком [Ag(NH₃)₂]⁺ (β₂ = 1,1 · 10⁷) смещает вправо равновесие между осадком и насыщенным раствором AgCl (ПР = 1,8 · 10⁻¹⁰), увеличивая растворимость соли.

Если к осадку прибавлен электролит с одноименным ионом (PbCl₂↓ + NaCl) и образующиеся в растворе комплексы имеют невысокую прочность, то растворимость соли проходит через четко выраженный минимум за счет высаливающего и комплексообразующего действия одноименного иона.

5. Перевести в раствор малорастворимое соединение можно, сдвигая равновесие в системе насыщенный раствор–осадок за счет окислительно-восстановительной реакции какого-либо иона соли с добавляемым реагентом. Так, сульфид ртути(II) растворяется при окислении его хлором:



Для практики важна связь растворимости с размерами ионов растворяемого соединения. Соли, в состав которых входят катионы и анионы близких размеров, обладают низкой растворимостью (осуществляется плотная упаковка ионов в кристаллической решетке). Так, из водного раствора цианида калия и соли никеля(II), где в равновесии существуют цианидные комплексы разного состава (1 : 1, 1 : 5, 1 : 6), введением крупных катионов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrEn}_3]^{3+}$ можно выделить соль с крупным комплексным анионом $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_5]$, $[\text{CrEn}_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$. По эмпирическим правилам Яцимирского для соли типа ML минимальное значение растворимости достигается при соотношении радиусов катиона и аниона соли $r_M/r_L = 0,7$, а для солей типа ML_2 – при $r_M/r_L = 1,1$. Наличие в солях групп OH^- , RCOO^- , способных к образованию водородной связи с растворителем, приводит к увеличению растворимости (NaCH_3COO).

Кристаллы, построенные из равных количеств катионов и анионов небольшого размера и высокого заряда, обычно обладают низкой растворимостью (MCO_3 , MSO_4 , MPO_4); кристаллы, в которых сильно различается число катионов и анионов и к тому же один из ионов имеет большой размер и малый заряд, обладают высокой растворимостью ($\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$).

19.6. Термические характеристики веществ, реакции термического распада

Рассмотрим некоторые термические характеристики веществ и действие нагревания на химические соединения. К термическим характеристикам простых и сложных веществ относятся температуры плавления и кипения, которые зависят от целого ряда факторов, определяющих, например, силы притяжения между частицами в кристаллической решетке. Так, фториды элементов третьего периода имеют следующие температуры плавления:

	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	995	1263	> 1258	–90	–94	–51

Из указанного ряда в трех первых веществах прочные силы притяжения между соседними ионами обеспечивают сохранение кристаллической структуры в целом. Чтобы расплавить такой кристалл, необходимо разорвать прочные связи между ионами, поэтому у ионных кристаллов высокие температуры плавления. Последние три вещества летучи, в решетке твердого вещества, как в жидкости и газе, находятся молекулы SiF_4 , PF_5 и SF_6 , и для плавления или парообразования таких веществ достаточно слабого нагревания, в результате чего преодолеваются слабые межмолекулярные силы. Межмолекулярные взаимодействия возрастают с увеличением молекулярной массы вещества, с увеличением поляризуемости молекулы. Так, в ряду благородных газов наблюдается резкое повышение температур плавления и кипения (температуры плавления повышаются от -271°C у гелия до -71°C у радона). Увеличение в молекуле числа

атомов элементов с близкими атомными номерами ведет к повышению температур плавления и кипения:

	Ar	Cl ₂	P ₄	S ₈
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-185,7	-34,6	280	444,6

Если сравнивать термические свойства переходных и непереходных металлов, то у переходных металлов температуры плавления, испарения выше, чем у непереходных, в силу упрочения связи за счет имеющихся *d*-электронов ($t_{\text{пл}} (\text{K}) = 63,6 ^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} (\text{Cu}) = 1084,5 ^\circ\text{C}$). Внутри одной группы у непереходных металлов с увеличением атомного номера убывают температуры плавления, кипения, теплоты плавления и испарения, а у переходных металлов увеличение атомного номера чаще всего сопровождается повышением температур плавления, кипения:

	Ge	Sn	Pb	Ti	Zr	Hf
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	958,5	232	327,5	1675	1852	2150

Для ионных кристаллических веществ можно указать следующие закономерности.

1. При одном и том же анионе кристаллы с меньшим катионом имеют наиболее высокие температуры плавления, поскольку в таких кристаллах сильнее притяжение между ионами:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	613	800,8	768	715	640

Соли лития показывают значительное отклонение от приведенной закономерности в силу высокой поляризующей способности иона лития в кристаллической решетке.

2. При одинаковой кристаллической структуре температуры плавления веществ тем выше, чем больше заряды ионов и меньше их радиусы. Так, LiF ($t_{\text{пл}} = 848 ^\circ\text{C}$) и MgO ($t_{\text{пл}} = 2850 ^\circ\text{C}$) кристаллизуются в структуре хлорида натрия, катионы имеют практически равные радиусы, но увеличение вдвое заряда катиона в MgO вызывает повышение температуры плавления на $2000 ^\circ\text{C}$.

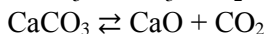
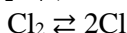
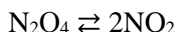
3. Значительное влияние на температуры плавления веществ оказывает взаимная поляризация ионов. При близких радиусах катионов, одинаковом их заряде температуры плавления химических соединений катионов с 18-электронными и незаконченными внешними оболочками ниже, чем аналогичных соединений 8-электронных катионов. Так, у однозарядных ионов Na^+ и Ag^+ не сильно отличающиеся радиусы, но разные типы электронной оболочки (8- и 18-электронная соответственно), хлориды этих катионов кристаллизуются в одной и той же решетке каменной соли, и $t_{\text{пл}} (\text{NaCl}) = 800 ^\circ\text{C}$, а $t_{\text{пл}} (\text{AgCl}) = 457 ^\circ\text{C}$. Из-за значительного поляризующего действия ионов Ag^+ решетка AgCl как бы более «нагрета», чем решетка NaCl, и в связи с этим температура плавления AgCl ниже. Из табл. 22 также видно, что температуры плавления ($^\circ\text{C}$) галидов 18-электронных катионов ниже температур плавления солей с 8-электронными катионами при одинаковых зарядах и близких радиусах катионов.

Таблица 22

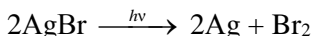
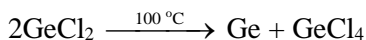
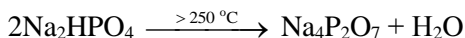
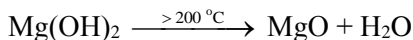
Температуры плавления галидов некоторых *d*- и *s*-металлов

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺ (<i>r</i> _и = 0,98 Å)	995	800	750	662
Cu ⁺ (<i>r</i> _и = 0,98 Å)	—	430	488	588
Ca ²⁺ (<i>r</i> _и = 1,06 Å)	1423	782	760	784
Cd ²⁺ (<i>r</i> _и = 1,03 Å)	1078	564	568	388

Реакциями термического распада веществ называют реакции, при протекании которых воздействие тепловой энергии приводит к разрыву межатомных связей и распаду молекулы либо разрушению кристаллической решетки (например, в закрытой системе):



При нагревании твердых веществ в открытых системах признаком термического разложения вещества являются выделение газа и образование новых продуктов:

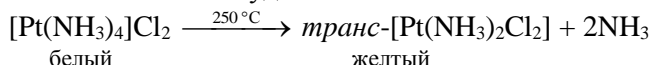


При нагревании некоторых кристаллогидратов, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, потеря воды происходит ступенчато:



Это вызвано тем, что роль молекул воды в кристаллической структуре соли различна: четыре молекулы воды координированы возле Cu^{2+} в экваториальной плоскости, а пятая молекула воды играет роль мостика, связывающего водородными связями экваториальные молекулы воды и аксиальные лиганды SO_4^{2-} .

Подобно тому как вода может отщепляться от твердых аквакомплексов, так и из аммиакатов металлов можно удалить аммиак:

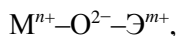


Иногда нагревание вещества приводит к возникновению в нем сильных деформаций, при этом могут произойти полный перенос электрона от аниона к катиону и термическая диссоциация вещества, например:



Чем сильнее деформируется анион, тем легче осуществляется перенос электрона к катиону, поэтому термическая устойчивость галидов определенного катиона уменьшается в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ и уменьшается с увеличением поляризующего действия катиона.

У солей кислородных кислот (MCO_3 , MSO_4 , $\text{M(NO}_3)_2$) поляризующее влияние катиона металла M^{n+} действует против такого же влияния на кислород образующего анион неметалла Э^{m+}



и термический распад является результатом усиления этой контраполяризации кислородного иона при нагревании соли. При этом происходит перетягивание атома кислорода от образующего анион неметалла к металлу, например:



Термическая стабильность соединений 8-электронных катионов выше стабильности аналогичных по составу соединений сильнее поляризующих 18-электронных *d*-катионов, а в ряду соединений 8-электронных катионов термическая устойчивость возрастает по мере увеличения радиуса центрального иона, так как уменьшается поляризующее действие последнего. Сказанное выше подтверждается, например, данными по величинам температур разложения (на SO_3 и MO) безводных сульфатов двухвалентных металлов с различной электронной оболочкой, приведенных со значениями их ионных радиусов по Полингу:

Ион	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Электронная оболочка, e^-	8	8	8	8	d^8	18	18+2
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	0,65	0,99	1,13	1,35	0,69	0,97	1,21
$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	622	876	1101	1277	402	543	530

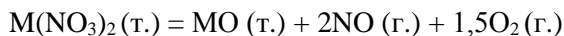
Если изучается однотипная реакция разложения ряда соединений, и $\Delta S_{\text{реак}}^\circ$ практически постоянно в этом ряду, то изменения в $\Delta H_{\text{реак}}^\circ$ или $\Delta G_{\text{реак}}^\circ$ от соединения к соединению будут отражать изменения в температурах их разложения. Ниже приведены термодинамические характеристики реакций разложения и температуры разложения некоторых соединений щелочноземельных металлов.

Для реакции



$\text{M(OH)}_2 (\text{т.})$	Mg(OH)_2	Ca(OH)_2	Sr(OH)_2	Ba(OH)_2
$\Delta H_{\text{реак}}^\circ, \text{кДж/моль}$	81,0	109,2	125,2	149,4
$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	300	390	466	700.

Для реакции



$\text{M(NO}_3)_2 (\text{т.})$	$\text{Mg(NO}_3)_2$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{Sr(NO}_3)_2$	$\text{Ba(NO}_3)_2$
$\Delta G_{\text{реак}}^\circ, \text{кДж/моль}$	193	312	391	445
$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	450	575	635	675.

Увеличение положительных значений $\Delta H_{\text{реак}}^\circ$ и $\Delta G_{\text{реак}}^\circ$ в ряду $\text{Mg}-\text{Ba}$ говорит о том, что достижение фиксированного значения давления газообразных продуктов (например, 1 атм) возможно лишь при повышении температуры разложения соединений в указанном ряду.

19.7. Семинар 20. Закономерности в изменении свойств соединений элементов

1. Закономерности в изменении кислотно-основных свойств соединений элементов (оксидов, гидроксидов, сульфидов) в периодах, группах. Закономерности гидролиза солей с точки зрения кислотно-основных равновесий.

2. Закономерности в изменении окислительно-восстановительных свойств простых веществ и соединений элементов в периодах, главных и побочных подгруппах. Влияние среды на проявление окислительно-восстановительных свойств соединений.

3. Закономерности в комплексообразовании: влияние на устойчивость комплексов природы комплексообразователя (семейство, тип электронной оболочки, величина радиуса, энергия ионизации, степень окисления); катионы классов А и В по Чатту; влияние природы лиганда (структура, тип донорного атома, дентатность, заряд, основность и др.).

Упражнения

1. Сравнив энергии ионизации атомов кальция и цинка, объясните различия в основных свойствах их гидроксидов.

2. Объясните, почему сильными окислительными свойствами обладают молекулы оксокислот HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 и меньшими – их соли.

3. Как изменяется устойчивость аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в ряду двухвалентных катионов четвертого периода Ca^{2+} – Zn^{2+} ? Дайте объяснения.

4. Что означает термин «инертен в реакциях замещения»? К каким ионам металлов применим этот термин?

5. Объясните, используя данные табл. 23, медленное понижение значений стандартной энтальпии образования высших оксидов элементов в побочных подгруппах сверху вниз.

Таблица 23

Стандартные энтальпии образования оксидов металлов

IV группа		V группа		VI группа	
Оксид (т.)	ΔH_f° , кДж/моль	Оксид (т.)	ΔH_f° , кДж/моль	Оксид (т.)	ΔH_f° , кДж/моль
TiO_2	–943,5	V_2O_5	–1573	CrO_3	–590,8
ZrO_2	–1100,6	Nb_2O_5	–1898	MoO_3	–745,2
HfO_2	–1117,5	Ta_2O_5	–2045	WO_3	–843
ThO_2	–1222			UO_3	–1218

6. Для кислот H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 ; H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 , укажите:

- геометрическое строение анионов;
- изменение силы кислот, их растворимости в рядах;
- изменение окислительной способности в рядах.

Напишите уравнения реакций, проходящих при нагревании кислот.

7. С помощью справочных данных составьте таблицу растворимости (в моль/л) галогенидов щелочных металлов МГ (по вертикали расположите M^+ , по горизонтали – Γ^- в порядке возрастания заряда ядра атома галогена). Обсудите все замеченные вами особенности.

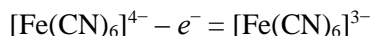
19.8. Задания для самостоятельной работы

1. Для комплексов двухзарядных катионов металлов с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $[MEdta]^{2-}$ приведены логарифмы констант устойчивости:

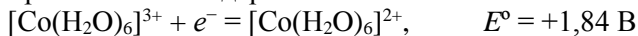
Комплексообразователь	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\lg \beta_1$	10,7	13,6	14,3	16,2	18,6	18,8	16,3

Объясните последовательность в изменении устойчивости комплексов в ряду $Ca^{2+}-Zn^{2+}$. С какими характеристиками ионов металлов связана устойчивость комплексов?

2. Объясните, через стадию отщепления лигандов или путем прямого переноса электрона будет идти быстро протекающая окислительно-восстановительная реакция



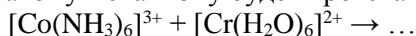
3. Объясните различие в стандартных восстановительных потенциалах пар:



Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и каково влияние лигандов на эту устойчивость?

4. Что называется льюисовыми кислотами и льюисовыми основаниями? Приведите примеры.

5. Предскажите, по какому механизму будет протекать реакция



6. Укажите закономерности изменения высшей степени окисления элементов главных и побочных подгрупп периодической системы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Термодинамические константы некоторых веществ и ионов

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К
Ag (т.)	0	0	42,56	BeCO ₃ (т.)	-982	-944,7	67,29
Ag ⁺ (р.)	105,6	77,2	72,7	BeCl ₂ (т.)	-494	-468	63
AgBr (т.)	-100,3	-97,3	107,2	BeH ₂ (т.)	126,5	115,7	173
AgCl (т.)	-127,2	-109,9	96,2	BeO (т.)	-598	-582	14,1
AgF (т.)	-206,0	-188,0	83,7	Be(OH) ₂ (т.)	-907	-818	55,6
AgI (т.)	-61,9	-66,4	115,5	BeSO ₄ (т.)	-1197	-1088	90
Ag ₂ S (т.)	-32,8	-40,8	144,0	Bi(OH) ₃ (т.)	-711,8	-580,3	118
Al (г.)	326,3	288,8	164,4	Bi ₂ O ₃ (т.)	-578,2	-497,7	151
Al (т.)	0	0	28,4	Bi ₂ S ₃ (т.)	-155,7	-153,0	200,4
Al ³⁺ (р.)	-530,0	-490,5	-301	Br ⁻ (р.)	-131,2	-107,1	83,3
AlCl ₃ (т.)	-704,6	-629,0	109,4	Br ₂ (г.)	-30,9	3,1	245,5
AlH ₃ (т.)	-11,4	46,4	30,0	Br ₂ (ж.)	0	0	152,2
AlI ₃ (т.)	-308	-304	189,5	HBr (г.)	-36,1	-53,4	198,7
Al(OH) ₃ (т.)	-1315	-1157	70,1	C (г.)	712,5	669,7	157,99
Al(OH) ₄ ⁻ (р.)	-1507,5	-1307,51	89,7	C (алм., т.)	1,828	2,834	2,57
Al ₂ O ₃ (т.)	-1676,8	-1583,3	50,95	C (граф., т.)	0	0	5,74
Al ₂ S ₃ (т.)	-723,4	-492,5	96	CBr ₄ (г.)	79,50	66,94	230,12
As (серый, т.)	0	0	35,6	CCl ₄ (г.)	-102,93	-60,63	309,74
AsH ₃ (г.)	66,4	68,9	223,0	CCl ₄ (ж.)	-135,44	-64,7	214,6
As ₂ O ₃ (т.)	-1334,7	-1176,4	233,5	CF ₄ (г.)	-933,7	-888,97	216,6
As ₂ O ₅ (т.)	-927,7	-784,3	105,5	CH ₄ (г.)	-74,86	-50,85	186,44
H ₃ AsO ₃ (р.)	-747,3	-640,5	179,3	C ₂ H ₆ (г.)	-84,7	-	-
H ₃ AsO ₄ (р.)	-902,5	-765,7	205,0	Cl ₄ (г.)	-	260,90	391,83
As ₂ S ₃ (т.)	-159,0	-158,0	163,6	CO (г.)	-110,0	-137,2	197,7
Au(CN) ₂ ⁻ (р.)	-	269,4	123,4	CO ₂ (г.)	-393,8	-394,6	213,8
Au(OH) ₃ (т.)	-277,8	-349,8	121	CO ₃ ²⁻ (р.)	-676,3	-528,1	-54,9
Au ₂ O ₃ (т.)	-13,0	-48,7	134	HCN (ж.)	-109,6	-125,6	113,2
B (т.)	0	0	5,8	HCO ₃ ⁻ (р.)	-691,1	-587,1	95,0
BCl ₃ (ж.)	-427,2	-387,2	206	H ₂ CO ₃ (р.)	-699,5	-619,2	187,4
BF ₃ (г.)	-1137,6	-1120,0	254,0	Ca (г.)	177,30	143,60	154,8
BF ₄ ⁻ (р.)	-1572,6	-1483,0	176,4	Ca (т.)	0	0	41,45
B ₂ H ₆ (г.)	38,5	89,6	232	CaCO ₃ (т.)	-1207,7	-1129,6	91,6
BN (гекс., т.)	-252,8	-226,8	14,8	(кальцит, т.)	-	-	-
B(OH) ₄ ⁻ (т.)	-1345,0	-1153,7	101,1	CaCl ₂ (т.)	-796,3	-748,9	104,7
B ₂ O ₃ (т.)	-1273,8	-1193,7	54,0	CaF ₂ (т.)	-1220,5	-1168,1	68,9
HBO ₂ (т.)	-795	-736,1	240,2	CaH ₂ (т.)	-188,7	-149,8	42
H ₃ BO ₃ (т.)	-1094,9	951,8	88,8	CaO (т.)	-635	-603,6	39,7
Ba (т.)	0	0	67	Ca(OH) ₂ (т.)	-986,8	-899,2	83,4
BaCO ₃ (т.)	-1217,1	-1137,2	113	CaSiO ₃ (т.)	-1636,0	-1550,8	81,98
BaO (т.)	-553,9	-525,4	70,5	CdCO ₃ (т.)	-754,6	-674,5	96,7
BaO ₂ (т.)	-634,7	-588,2	77,5	CdO (т.)	-260,0	-229,3	54,8
Ba(OH) ₂ (т.)	-945,4	-855,4	100,5	Cd(OH) ₂ (т.)	-561,5	-473,8	93,04
BaSO ₄ (т.)	-1474,2	-1363,2	132,3	CdS (т.)	-156,9	-153,2	71,1
BaSiO ₃ (т.)	-1590,1	-1525,9	109,6				

Продолжение прилож. 1

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К
Cl (г.)	121,3	105,3	165,1	Fe (т.)	0	0	27,2
Cl ⁻ (р.)	-167,2	-131,4	56,6	Fe ²⁺ (р.)	-87,2	-78,96	-110,9
Cl ₂ (г.)	0	0	222,9	Fe ³⁺ (р.)	-46,4	-4,5	-309,2
ClO ₃ ⁻ (р.)	-98,3	-2,6	163,2	Fe(CN) ₆ ³⁻ (р.)	630,1	748,4	269,4
ClO ₄ ⁻ (р.)	-131,4	-10,8	180,7	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (р.)	544,8	696,0	97,9
Cl ₂ O ₇ (г.)	286,6	399,1	—	FeCO ₃ (т.)	-738,6	-665,5	95,5
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	—	—	FeCl ₃ (т.)	-399,7	-334,2	142,4
HCl (г.)	-92,4	-94,5	186,9	FeO (т.)	-265,0	-244,5	60,8
HCl (р.)	-166,9	-131,2	56,5	Fe(OH) ₂ (т.)	-562,1	-480,1	88
HClO (р.)	-124,3	-79,6	129	Fe(OH) ₃ (т.)	-827,2	-700,1	105
HClO ₄ (ж.)	-34,5	84,0	188,4	FeS (т.)	-100,5	-100,8	60,3
CoCO ₃ (т.)	-722,6	-651,0	—	FeS ₂ (пирит, т.)	-163,3	-151,9	52,96
CoCl ₂ (т.)	-310,2	-267,5	109,7	Fe ₂ O ₃ (т.)	-822,7	-740,8	87,5
CoO (т.)	-239,7	-215,2	52,8	Fe ₃ O ₄ (т.)	-1117,9	-1014,8	146,3
Co(OH) ₂ (т.)	-541,0	-456,1	82	Ga ³⁺ (р.)	-215,8	-161,78	-327,6
Co(OH) ₃ (т.)	-726,0	-596,8	100	Ga(OH) ₃ (т.)	-1014,6	-831,9	84,9
CoS (т.)	-84,5	-96,1	—	Ga ₂ O ₃ (т.)	-1089	-998,2	—
Co ₃ O ₄ (т.)	-880,0	-769,1	103,0	GeCl ₄ (г.)	-504,6	-466,0	347,7
Cr ³⁺ (р.)	-236,1	-223,2	-215,6	GeCl ₄ (ж.)	-569,0	-497	251,0
CrCl ₃ (т.)	-570,3	-501,0	124,8	GeH ₄ (г.)	90,8	113,2	217,1
CrO ₃ (т.)	-590,8	-513,8	72,3	GeO ₂ (т.)	-554,7	-500,8	55,27
CrO ₄ ²⁻ (р.)	-882,2	-729,9	54	GeS ₂ (т.)	-38,38	-39,9	78,28
CrO ₂ Cl ₂ (ж.)	-598,7	-524,7	209,2	H (г.)	217,98	203,3	114,6
Cr(OH) ₃ (т.)	-995,0	-846,8	95,4	H ⁺ (г.)	1536,2	1516,99	108,8
Cr ₂ O ₃ (т.)	-1141,3	-1059,7	81,2	H ⁺ (р.)	0	0	0
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (р.)	-1491,9	-1305,4	270,5	H ₂ (г.)	0	0	130,7
CsBr (т.)	-394,6	-383,3	121,0	HfCl ₄ (т.)	-980	-901	191
CsCl (т.)	-433,0	-404,2	90,0	Hf(OH) ₄ (т.)	—	-1361,6	—
CsF (т.)	-530,9	-505,4	79,0	HfO ₂ (т.)	-1117,5	-1061,1	59,33
CsH (т.)	-49,9	-29,3	79,0	Hg (ж.)	0	0	75,90
CsI (т.)	-253,1	-333,5	130,0	HgCl ₂ (т.)	-228,2	-180,9	140,02
CsOH (т.)	-406,7	-362,3	93,3	HgI ₂ (т.)	-105,4	-103,1	184,05
Cs ₂ O (т.)	-317,6	-274,6	123,8	HgO (т.)	-90,9	-58,6	70,29
Cs ₂ O ₂ (т.)	-402,5	-327,5	118,0	HgS (т.)	59,0	-56,9	105,4
CsO ₂ (т.)	-289,5	-211,3	—	Hg ₂ Cl ₂ (т.)	-265,1	-210,8	192,8
CuBr (т.)	-103,5	-99,58	96,1	I ⁻ (р.)	-55,9	-51,7	109,4
CuBr ₂ (т.)	-143,0	-131,1	146,0	I ₂ (г.)	62,3	19,2	260,6
CuCl (т.)	-137,3	-120,3	87,0	I ₂ (т.)	0	0	116,5
CuCl ₂ (т.)	-215,7	-171,5	108,2	HI (г.)	26,57	1,78	206,48
CuI (т.)	-68,0	-69,7	96,7	HI (р.)	-55,2	-51,5	111,3
CuO (т.)	-162,1	-129,5	42,73	In ³⁺ (р.)	-182,4	-98,4	-253,7
Cu(OH) ₂ (т.)	-444,6	-359,6	84,0	In(OH) ₃ (т.)	-760,0	-761,6	106,7
(CuOH) ₂ CO ₃ (т.)	-1051,0	-900,9	211,6	In ₂ O ₃ (т.)	-925,9	-831,9	107,9
F ⁻ (р.)	-331,7	-277,9	-13,8				
F ₂ (г.)	0	0	202,9				
HF (г.)	-270,9	-272,99	173,8				

Продолжение прилож. 1

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К
KBr (т.)	-392,5	-378,8	95,85	NO (г.)	90,31	80,6	210,7
K ₂ CO ₃ (т.)	-1146,1	-1059,8	156,32	NOCl (г.)	52,5	66,9	261,5
KCl (т.)	-439,5	-408,0	82,56	NO ₂ (г.)	33	51,5	240,2
KClO ₃ (т.)	-391,2	-289,9	142,97	N ₂ O (г.)	82,1	104,2	220,0
KH (т.)	-63,4	-34,0	50,2	N ₂ O ₃ (г.)	83,3	140,6	307,3
KHCO ₃ (т.)	-959,3	-860,6	128,7	N ₂ O ₄ (ж.)	19,05	98,0	209,3
KI (т.)	-327,6	-324,1	110,79	N ₂ O ₅ (т.)	42,7	114,2	178,4
KMnO ₄ (т.)	-813,4	-713,6	171,71	HNO ₂ (р.)	-119,2	-55,6	152,7
KNO ₂ (т.)	-370,3	-218,6	117,0	HNO ₃ (г.)	-135,1	-74,8	266,9
KNO ₃ (т.)	-493,2	-393,1	132,93	HNO ₃ (ж.)	-174,3	-80,9	155,7
KOH (т.)	-425,8	-380,2	79,32	Na (г.)	108,3	77,3	153,6
KOH (р.)	-477,3	-440,5	91,6	Na (т.)	0	0	51,45
KO ₂ (т.)	-280,0	-209,0	46,9	Na (ж.)	2,48	10,5	57,9
K ₂ CrO ₄ (т.)	-1382,8	-1286,0	193,3	Na ⁺ (р.)	-239,9	-262,13	58,91
K ₂ Cr ₂ O ₇ (т.)	-2033,0	-1866,0	291,2	NaAlO ₂ (т.)	-1132,2	-1086,3	70,4
K ₂ O (т.)	-363,2	-323,1	94,1	NaCl (г.)	-	201,3	229,7
K ₂ O ₂ (т.)	-495,8	-429,8	113,0	NaCl (т.)	-411,1	-384,0	72,12
La ₂ O ₃ (т.)	-1793,1	-1705,8	128,4	NaH (т.)	-56,4	-38,0	188,0
Li (г.)	160,5	127,4	139,6	NaHCO ₃ (т.)	-947,7	-851,9	102,0
Li (т.)	0	0	28,6	NaOH (т.)	-425,6	-380,7	64,4
LiBr (т.)	-350,0	-338,9	66,9	NaOH (р.)	-470,0	-419,2	48,1
LiCl (т.)	-408,3	-384,0	59,3	NaO ₂ (т.)	-	-217,6	115,9
LiF (т.)	-612,1	-584,1	35,9	Na ₂ SO ₃ (т.)	-1090,0	-1002,0	146,0
LiH (т.)	-90,7	-68,5	20,0	Na ₂ S ₂ O ₃ · · 5H ₂ O (т.)	-2602,4	-1043,0	-
LiI (т.)	-271,1	-266,9	75,7	Na ₂ B ₄ O ₇ (т.)	-3276,6	-3081,6	189,5
LiOH (т.)	-487,2	-442,2	42,8	Na ₂ CO ₃ (т.)	-1137,5	-1047,5	136,4
LiOH (р.)	-508,7	-	-	Na ₂ O (т.)	-510,8	-376,1	72,4
Li ₂ CO ₃ (т.)	-1215,6	-1132,4	90,4	Na ₂ SiO ₃ (т.)	-1525,4	-1427,7	113,8
Li ₂ O (т.)	-595,8	-562,1	37,87	Na ₃ PO ₄ (т.)	-1935,5	-1819,0	224,7
MgCO ₃ (т.)	-1113,0	-1029,3	65,7	NbCl ₅ (т.)	-797,5	-687,7	226,0
MgO (т.)	-601,8	-569,6	26,9	Nb ₂ O ₅ (т.)	-1898,0	-1764,0	137,2
Mg(OH) ₂ (т.)	-924,7	-833,7	63,14	Ni(OH) ₃ (т.)	-670,7	-540,3	96,0
MnO ₂ (т.)	-521,5	-456,7	53,1	NiO (т.)	-239,7	-211,6	37,9
MnO ₄ ⁻ (р.)	-520,07	-449,3	190,2	Ni(OH) ₂ (т.)	-543,5	-458,4	79,9
Mn ₂ O ₇ (т.)	-726,3	-543,9	-	O (г.)	246,8	231,8	160,9
MnCO ₃ (т.)	-881,7	-811,4	109,5	O ₂ (г.)	0	0	205,0
MoO ₂ (т.)	-586,1	-533,2	46,28	O ₃ (г.)	-142,3	-162,7	238,8
MoO ₃ (т.)	-745,2	-688,1	77,74	OH ⁻ (р.)	-230,2	-157,4	-10,8
H ₂ MoO ₄ (т.)	-1046,0	-950,0	159,0	H ₂ O (г.)	-241,98	-228,8	188,9
N ₂ (г.)	0	0	199,9	H ₂ O (ж.)	-286,0	-237,4	70,0
NH ₃ (г.)	-46,19	-16,7	192,6	H ₂ O ₂ (ж.)	-187,9	-120,5	109,6
NH ₄ Cl (т.)	-314,4	-204,3	95,9	H ₂ O ₂ (р.)	-191,4	-133,8	142,4
NH ₄ NO ₃ (т.)	-365,4	-183,9	151,1				
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (т.)	-1799,12	-	-				

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К	Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S° , Дж/моль·К
P (г.)	314,64	278,28	163,1	Sn (т., белое)	0	0	51,6
P (белый, т.)	0	0	41,1	Sn (т., серое)	-2,1	-0,13	44,2
P (крас., т.)	-17,6	-12,13	22,8	SnCl ₄ (ж.)	-529,2	-458,1	259
P ₄ (г.)	58,9	24,5	279,9	SnH ₄ (г.)	16,3	187,8	228,7
PCl ₃ (г.)	-287,02	-260,5	311,7	SnO (т.)	-286,2	-258,1	56
PCl ₅ (г.)	-374,89	-305,4	364,5	Sn(OH) ₂ (т.)	-506,3	-491,6	87,7
PH ₃ (г.)	5,44	13,39	210,1	Sn(OH) ₄ (т.)	—	-946,0	155,0
P ₄ O ₆ (г.)	-1569,0	—	—	SnO ₂ (т.)	-581,2	-520,2	52,0
P ₄ O ₁₀ (г.)	-2984,0	-2697,8	228,8	SrO (т.)	-590,3	-573,5	55,6
PbCl ₂ (т.)	-360,9	-315,9	136,0	Sr(OH) ₂ (т.)	—	-866,5	86,6
PbO (т.)	-219,4	-186,2	66,2	SrSO ₄ (т.)	-1451,0	-1336,7	117,9
PbO ₂ (т.)	-276,75	-218,45	71,97	Ta ₂ O ₅ (т.)	-2045,1	-1907,9	—
Pb(OH) ₂ (т.)	-512,9	-451,55	—	Tc ₂ O ₇ (т.)	-1113,3	-937,6	184,8
PtCl ₄ ²⁻ (р.)	-512,12	-362,8	154,9	HTcO ₄ (т.)	-690,5	-593,0	139,8
PtCl ₆ ²⁻ (т.)	—	-485,3	223,4	Te (г.)	191,7	152,0	182,4
RbCl (т.)	-430,6	-405,8	91,6	Te (т.)	0	0	49,56
RbH (г.)	-54,31	-33,9	—	TeO ₂ (т.)	-322,6	-270,2	798,0
RbOH (т.)	-413,8	-364,0	79,5	TiCl ₃ (т.)	-721,0	-654,1	139,7
Rb ₂ O (т.)	-330,0	-292,9	108,8	TiCl ₄ (г.)	-763,2	-726,1	352,2
Re ₂ O ₇ (т.)	-1238,0	-1066,9	207,3	TiCl ₄ (ж.)	-804,6	-737,7	252,3
HReO ₄ (т.)	-761,5	-656,9	152,3	TiI ₄ (г.)	-284,5	-381,9	433,0
S (г.)	273,0	232,4	167,7	TiO ₂ (т., рутил)	-943,5	-888,2	50,2
S (т., монокл.)	0,38	0,188	32,6	Ti ₂ O ₃ (т.)	-1520,5	-1434,1	78,8
S (т., ромб.)	0	0	31,9	TlOH (т.)	-233,5	-190,6	255,2
S ²⁻ (р.)	—	92,5	-14,5	Tl(OH) ₃ (т.)	-516,6	—	102,1
SO ₂ (г.)	-297,2	-300,41	248,2	Tl ₂ O (т.)	-167,4	-153,1	161,1
SO ₂ (т.)	-331,1	—	—	Tl ₂ O ₃ (т.)	-390,4	-321,4	148,1
SO ₃ (г.)	-376,2	-370,0	256,4	VCl ₂ (т.)	-460,24	—	—
SO ₃ (ж.)	-439,2	-362,0	95,5	VCl ₃ (т.)	-582,4	516,5	131,0
SO ₃ (т.)	-454,5	-368,6	52,6	VCl ₄ (ж.)	-695,0	-503,8	235,1
H ₂ S (г.)	-20,9	-33,0	193,2	VO (т.)	-418,0	-404,4	38,9
SbCl ₃ (т.)	-381,4	-322,67	183,5	V ₂ O ₃ (т.)	-1238,0	-1159,0	98,3
Sb ₂ O ₅ (т.)	-1008,2	-865,3	125,2	V ₂ O ₅ (т.)	-1573,0	-1428,0	130,96
Se (т.)	0	0	42,2	WO ₃ (т.)	-843,0	-764,1	75,9
SeO ₂ (т.)	-225,7	-171,6	66,7	H ₂ WO ₄ (т.)	-1172,4	-1036,4	117,2
H ₂ Se (г.)	—	19,71	218,8	Zn ²⁺ (р.)	-153,74	-147,26	-110,67
Si (т.)	0	0	18,8	ZnO (т.)	-350,8	-320,88	43,67
SiCl ₄ (ж.)	-664,8	-598,3	252,6	Zn(OH) ₂ (т.)	—	-554,79	76,15
SiF ₄ (г.)	-1616,0	-1573,6	282,2	ZrO ₂ (т.)	-1100,6	-1042,8	50,4
SiH ₄ (г.)	30,6	53,2	204,7	Zr(OH) ₄ (т.)	—	-1548,0	129,7
SiO ₂ (кварц)	-911,6	-857,2	41,9				
Si ₂ H ₆ (г.)	71,5	126,0	274,5				
H ₂ SiO ₃ (т.)	-1189,1	-1019,1	—				

Стандартные электродные потенциалы в водном растворе (25 °C)

Элемент	Полуреакции восстановления	E^0 , В
Ag	$\text{AgCl (т.)} + e^- = \text{Ag (т.)} + \text{Cl}^-$	+0,22
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,88
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,09
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,49
Co	$\text{Co(OH)}_3 + e^- = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,17
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,81
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,92
Cu	$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe(OH)}_3 + e^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
H	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,25
	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0,78
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,85
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{I}_2(\text{т}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92

Элемент	Полуреакции восстановления	E^0 , В
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,18 +0,56 +0,60 +1,23 +1,51 +2,26
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-3,04 +0,78 +0,86 +0,94 +1,00
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,40 +0,68 +1,23 +1,77 +2,07
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,89 -0,51 -0,28
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,13 +1,45
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,93 -0,48 +0,15 +0,17 +0,17 +0,36 +0,45 +2,01
Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,74 +1,15
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	-0,92 -0,14 +0,15
V	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$ $\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,26 +0,34 +0,96
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76

Произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых веществ

Формула соединения	ПР	Формула соединения	ПР	Формула соединения	ПР
Гидроксиды		Сульфиты		Оксалаты	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$4,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	CaSO_3	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaC_2O_4	$1,58 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Сульфиды		CaC_2O_4	$2,28 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$5,4 \cdot 10^{-31}$	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$1,2 \cdot 10^{-26}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	MgC_2O_4	$8,57 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	CoS	$8,0 \cdot 10^{-23}$	PbC_2O_4	$3,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Co_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-124}$	SrC_2O_4	$5,61 \cdot 10^{-8}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$1,2 \cdot 10^{-29}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Хроматы	
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Ag_2CrO_4	$4,05 \cdot 10^{-12}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,1 \cdot 10^{-20}$	HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	MnS (телес.)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Галогениды		NiS	$1,0 \cdot 10^{-34}$	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-18}$	Sb_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-93}$	Фосфаты	
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	Li_3PO_4	$2,51 \cdot 10^{-10}$
PbBr_2	$7,4 \cdot 10^{-5}$	Карбонаты		MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag_2CO_3	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,03 \cdot 10^{-39}$
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaF_2	$3,95 \cdot 10^{-11}$	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$4,0 \cdot 10^{-28}$
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	CdCO_3	$2,5 \cdot 10^{-14}$	Соли других кислот	
Сульфаты		FeCO_3	$5,75 \cdot 10^{-11}$	AgBrO_3	$5,77 \cdot 10^{-5}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Li_2CO_3	$3,98 \cdot 10^{-3}$	AgCNS	$5,25 \cdot 10^{-13}$
CaSO_4	$9,1 \cdot 10^{-6}$	MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Ag_3AsO_4	$1,0 \cdot 10^{-19}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	PbCO_3	$7,49 \cdot 10^{-14}$	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
SrSO_4	$6,2 \cdot 10^{-7}$	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$		
		ZnCO_3	$2,7 \cdot 10^{-8}$		

Атомные радиусы

Металлические ($r_{\text{мет}}$) – радиусы для металлических структур с КЧ = 12;
 ковалентные ($r_{\text{ков}}$) – радиусы атомов в ковалентных молекулах.

АТОМ	$r_{\text{мет}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ков}}, \text{\AA}$	АТОМ	$r_{\text{мет}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ков}}, \text{\AA}$	АТОМ	$r_{\text{мет}}, \text{\AA}$
H	–	0,3	As	1,48	1,18	Sc	1,64
Li	1,55	–	Sb	1,61	1,36	Y	1,81
Na	1,89	–	Bi	1,82	1,46	La	1,87
K	2,36	–	O	–	0,66	Ti	1,46
Rb	2,48	–	S	–	1,04	Zr	1,60
Cs	2,68	–	Se	1,60	1,14	Hf	1,59
Fr	2,80	–	Te	1,70	1,32	V	1,34
Be	1,13	–	Po	1,70	–	Nb	1,45
Mg	1,60	–	F	–	0,64	Ta	1,46
Ca	1,97	–	Cl	–	0,99	Cr	1,27
Sr	2,15	–	Br	–	1,14	Mo	1,39
Ba	2,21	–	I	–	1,33	W	1,40
Ra	2,35	–	He	–	1,22	Mn	1,30
B	0,91	0,88	Ne	–	1,60	Tc	1,36
Al	1,43	1,26	Ar	–	1,92	Re	1,37
Ga	1,39	1,27	Kr	–	1,98	Fe	1,26
In	1,66	1,44	Xe	–	2,18	Ru	1,34
Tl	1,71	1,47	Rn	–	2,20	Os	1,35
C	–	0,77	Cu	1,28	–	Co	1,25
Si	1,34	1,17	Ag	1,44	–	Rh	1,34
Ge	1,39	1,22	Au	1,44	–	Ir	1,35
Sn	1,58	1,40	Zn	1,39	–	Ni	1,24
Pb	1,75	–	Cd	1,56	–	Pd	1,37
N	0,71	0,70	Hg	1,60	–	Pt	1,38
P	1,30	1,10					

Ионные радиусы по Белову и Бокию

Радиус иона O^{2-} принят равным 1,36 Å.

Ион	r_u , Å	Ион	r_u , Å	Ион	r_u , Å
Li^+	0,68	P^{3-}	1,86	I^-	2,2
Na^+	0,98	As^{5+}	0,47	Sc^{3+}	0,83
K^+	1,33	As^{3+}	0,69	Y^{3+}	0,97
Rb^+	1,49	As^{3-}	1,91	La^{3+}	1,04
Cs^+	1,65	Sb^{5+}	0,62	Lu^{3+}	0,80
Be^{2+}	0,34	Sb^{3+}	0,90	Ti^{4+}	0,64
Mg^{2+}	0,74	Sb^{3-}	2,08	Ti^{3+}	0,69
Ca^{2+}	1,04	Bi^{5+}	0,74	Ti^{2+}	0,78
Sr^{2+}	1,20	Bi^{3+}	1,20	Mn^{2+}	0,91
Ba^{2+}	1,38	Bi^{3-}	2,13	Re^{6+}	0,52
Ra^{2+}	1,44	O^{2-}	1,36	Fe^{3+}	0,67
B^{3+}	0,20	S^{6+}	0,29	Fe^{2+}	0,80
Al^{3+}	0,57	S^{2-}	1,82	Ru^{4+}	0,62
Ga^{3+}	0,62	Se^{6+}	0,35	Os^{4+}	0,65
In^{3+}	0,92	Se^{4+}	0,69	Co^{3+}	0,64
Tl^{3+}	1,05	Se^{2-}	1,93	Co^{2+}	0,78
C^{4+}	0,20	Te^{6+}	0,56	Ni^{2+}	0,74
C^{4-}	2,60	Te^{4+}	0,89	Pd^{4+}	0,64
Si^{4-}	2,71	Te^{2-}	2,11	Pt^{4+}	0,64
Ge^{4+}	0,39	H^+	$8,4 \cdot 10^{-6}$	Cu^{2+}	0,80
Sn^{4+}	0,44	H^-	1,36	Cu^+	0,98
Sn^{2+}	0,67	F^-	1,33	Ag^+	1,13
Pb^{4+}	0,76	Cl^{7+}	0,26	Au^+	1,37
Pb^{2+}	1,26	Cl^-	1,81	Zn^{2+}	0,83
N^{5+}	0,15	Br^{7+}	0,39	Cd^{2+}	0,99
N^{3-}	1,48	Br^-	1,96	Hg^{2+}	1,12
P^{5+}	0,35	I^{7+}	0,50		

Последовательные энергии ионизации атомов элементов, кДж/моль

Элемент	$E_{и1}$	$E_{и2}$	$E_{и3}$	$E_{и4}$	$E_{и5}$
H	1312	—	—	—	—
He	2372	5250	—	—	—
Li	520	7298	11812	—	—
Be	899	1757	14848	21006	—
B	801	2427	3660	25025	32826
C	1086	2353	4620	6222	37829
N	1402	2856	4578	7475	9445
O	1314	3388	5300	7469	10986
F	1681	3374	6041	8407	11022
Na	496	4562	6912	9543	13352
Mg	738	1451	7733	10540	13629
Al	578	1817	2745	11577	14831
Si	786	1577	3231	4355	16091
P	1012	1903	2912	4956	6274
S	1000	2251	3361	4564	7012
Cl	1251	2297	3822	5158	6542
K	419	3051	4411	5877	7975
Ca	590	1145	4912	6474	8144
Sc	631	1235	2389	7089	8844
Ti	658	1310	2652	4175	9573
V	650	1413	2828	4507	6294
Cr	653	1592	2987	4737	6686
Mn	717	1509	3248	4940	6985
Fe	759	1561	2957	5287	7236
Co	758	1646	3232	4950	7671
Ni	737	1753	3393	5297	7285
Cu	745	1958	3554	5326	7709
Zn	906	1733	3833	5731	7970
Ge	762	1537	3302	4410	9021
As	947	1798	2735	4837	6043
Se	941	2045	2974	4143	6590
Br	1140	2103	3473	4564	5760
Rb	403	2632	3859	5075	6850
Sr	549	1064	4207	5500	6908
Y	616	1181	1980	5963	7429
Zr	660	1267	2218	3313	7863
Nb	664	1382	2416	3695	4877
Mo	685	1558	2621	4477	5905
Ag	731	2073	3361	—	—
Cd	868	1631	3616	—	—
Sn	709	1412	2943	3930	6974
Sb	834	1595	2441	4265	5403
Te	869	1795	2698	3609	5668
I	1008	1846	3184	—	—
Cs	376	2422	—	—	—
Ba	503	965	1850	4819	—

Окончание прилож. 6

Элемент	$E_{и1}$	$E_{и2}$	$E_{и3}$	$E_{и4}$	$E_{и5}$
La	538	1067	2248	3216	—
Hf	642	1438	—	—	—
Ta	761	1560	—	—	—
W	770	1710	—	—	—
Au	890	1978	3300	—	—
Hg	1007	1810	2878	—	—
Tl	589	1971	3081	4083	6638
Pb	716	1450	2466	4371	5403

Приложение 7

Значение электроотрицательностей элементов по Полингу

H 2,1																				
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0				
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0				
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8				
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5				
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2				

Приложение 8

Сродство к электрону атомов элементов

 $\Xi + e^- \rightarrow \Xi^- \pm E_{EA}$ (E_{EA} – электронное сродство, electron affinity, кДж/моль).

ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОГО СЕРИИ							
H +67,4							He −60,2
Li +77,0	Be −18,4	B +31,8	C +119,7	N +4,6	O +141,8	F +349,4	Ne −54,8
Na +117,2	Mg −21,2	Al +50,2	Si +138,1	P +75,3	S +199,6	Cl +356,1	
K +79,5					Se +160	Br +333,0	
						I +304,2	

Параметры (длина, энергия) некоторых связей

Связь	Длина связи, Å	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Соединение	Связь	Длина связи, Å	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	Соединение
O=O	1,207	498,3	O ₂	Si-H	1,48	318,0	SiH ₄
H-H	0,74	435,9	H ₂	Si-Si	2,35	226,0	Si ₂ H ₆
O-H	0,96	464,0	H ₂ O	Si-O	1,61	466,0	SiO ₂ (т)
O-O	1,48	144,0	H ₂ O ₂	Si-F	1,54	597,0	SiF ₄
F-F	1,42	158,0	F ₂	Si-Cl	2,01	400,0	SiCl ₄
F-H	0,92	568,0	HF	Si-C	1,89	307,0	SiC (т)
Cl-Cl	1,99	243,4	Cl ₂	B-F	1,30	646,0	BF ₃
Cl-H	1,27	432,0	HCl	B-Cl	1,73	444,0	BCl ₃
Br-Br	2,28	192,9	Br ₂	B-Br	1,87	368,0	BBr ₃
Br-H	1,41	366,3	HBr	K-I	3,05	323,0	KI
I-I	2,67	151,2	I ₂	K-F	2,17	497,5	KF
I-H	1,60	298,3	HI	K-Cl	2,67	421,8	KCl
S=S	1,89	429,2	S ₂	K-Br	2,82	382,4	KBr
S-H	1,34	364,0	H ₂ S	Li-F	1,56	568,2	LiF
Se-Se	(2,16)	192,0	(305,2) Se _n	Li-Cl	2,02	473,0	LiCl
N≡N	1,097	945,4	N ₂	Li-Br	2,17	423,0	LiBr
N-H	1,02	391,0	NH ₃	Li-I	2,39	339,0	LiI
P-H	1,44	321,0	PH ₃	Li-H	1,60	234,0	LiH
P-P	2,21	198,0	P ₄	Na-Cl	2,36	412,0	NaCl
P-F	1,54	490,0	PF ₃	Na-F	1,93	476,6	NaF
P-Cl	2,04	322,0	PCl ₃	Na-Br	2,50	368,0	NaBr
P-Br	2,23	263,0	PBr ₃	Na-I	2,71	289,0	NaI
P-O	1,65	360,0	P ₄ O ₆	Na-H	1,89	197,0	NaN
As-As	2,44	178,0	As ₄	Cs-H	2,49	176,0	CsH
As-H	1,52	297,0	AsH ₃	H-H ⁺	1,06	255,0	H ₂ ⁺
Sb-Sb	–	141,0	Sb ₄	C-C	1,54	347,0	органич.
Sb-Cl	2,33	314,0	SbCl ₃	C-H	1,09	413,0	органич.
Sb-Br	2,51	264,0	SbBr ₃	C-O	1,43	358,0	органич.
Sb-H	1,71	257,0	SbH ₃	C=S	1,55	578,0	CS ₂

Константы диссоциации кислот и оснований

Для кислот и оснований приводятся ступенчатые константы диссоциации K_i ; константы кислотности обозначаются K_a , а основности – K_b ; $pK_a = -\lg K_a$; $pK_b = -\lg K_b$.

Название кислоты	Формула	Ступенчатые константы		$pK_a = -\lg K_a$
		K_i	Значение	
Азотистая	HNO_2	K_1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотистоводородная	HN_3	K_1	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Борная	H_3BO_3	K_1	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,23
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Марганцовая	HMnO_4	K_1	$2 \cdot 10^2$	–2,3
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	K_1	$5,98 \cdot 10^{-3}$	2,22
		K_2	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
		K_3	$3,89 \cdot 10^{-12}$	11,41
Муравьиная	HCOOH	K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода	H_2O_2	K_1	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,7
Сернистая	H_2SO_3	K_1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,77
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводородная	H_2S	K_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		K_2	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	K_1	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
		K_2	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	H_2CO_3	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	K_1	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,77
Фосфористая	H_3PO_3	K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	K_1	$7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12
		K_2	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
		K_3	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,9
Фосфорноватистая	H_3PO_2	K_1	$8,0 \cdot 10^{-2}$	1,1
Фтороводородная	HF	K_1	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлорноватистая	HClO	K_1	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хромовая	H_2CrO_4	K_1	10,0	–1
		K_2	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5
Цианистоводородная	HCN	K_1	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Вода	H_2O	K_1	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74

Название основания	Формула	Ступенчатые константы		$pK_b = -\lg K_b$
		K_i	Значение	
Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	K_3	$1,0 \cdot 10^{-9}$	9,00
Аммония гидроксид	NH_4OH	K_1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	K_1	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Бериллия гидроксид	$\text{Be}(\text{OH})_2$	K_2	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	K_1	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Гидроксиламин	NH_2OH	K_1	$9,6 \cdot 10^{-9}$	8,02
Железа(II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа(III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	K_2	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
		K_3	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	K_2	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
Магния гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	K_2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Меди(II) гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Ртут(II) гидроксид	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	K_1	$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
		K_2	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
Серебра гидроксид	AgOH	K_1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Стронция гидроксид	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	K_2	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,82
Хрома(III) гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	K_3	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_2	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

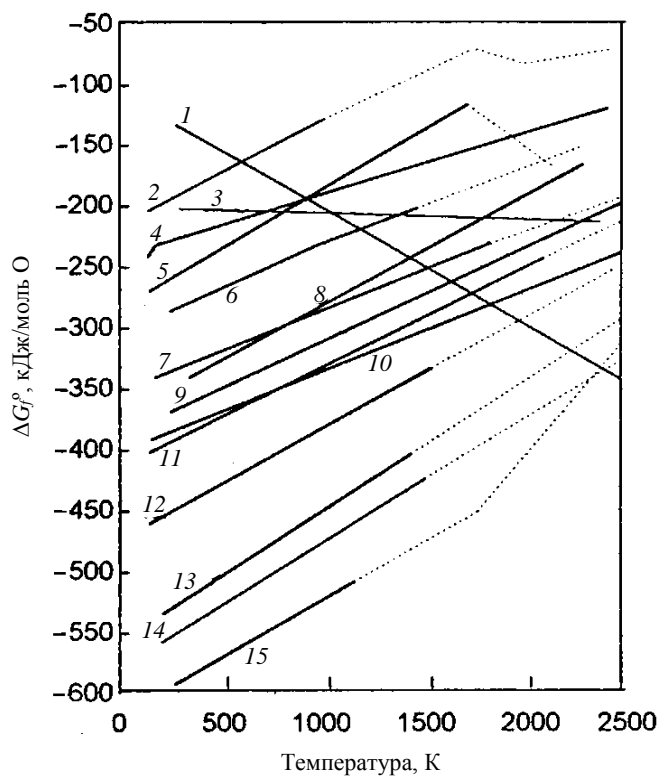
Общие константы нестойкости K_n комплексных ионов

Комплекс	K_n	pK	Комплекс	K_n	pK
Аммиачные комплексы			Роданидные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	7,03	$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	5,11	$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	2,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	32,51	$[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	4,5
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9,46	$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	3,2
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	8,72	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-21}$	20,9
Гидроксокомплексы			Тиосульфатные комплексы		
$[\text{AgOH}]$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	13,6
$[\text{AlOH}]^{2+}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,2
$[\text{BaOH}]^+$	0,23	0,64	Фторидные комплексы		
$[\text{BeOH}]^+$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	7,50	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	20,7
$[\text{BiOH}]^{2+}$	$3,8 \cdot 10^{-13}$	12,42	$[\text{FeF}_4]^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,7
$[\text{CaOH}]^+$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30	Бромидные комплексы		
$[\text{CdOH}]^+$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00	$[\text{AgBr}_2]^-$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	7,34
$[\text{CoOH}]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40	$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
$[\text{CrOH}]^{2+}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,29 \cdot 10^{-22}$	21,64
$[\text{CuOH}]^+$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47	Иодидные комплексы		
$[\text{FeOH}]^+$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9	$[\text{AgI}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	11,74
$[\text{FeOH}]^{2+}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$	11,81	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$	29,85
$[\text{GaOH}]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,60	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	4,5
$[\text{HgOH}]^+$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30	Хлоридные комплексы		
$[\text{LaOH}]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	15,07
$[\text{LiOH}]$	0,66	0,18	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
$[\text{LuOH}]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	0,15	0,82
$[(\text{MgOH})]^+$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60	Цианидные комплексы		
$[\text{MnOH}]^+$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	21,10
$[\text{NiOH}]^+$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,0
$[\text{PbOH}]^+$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	31,0
$[\text{ScOH}]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	9,12	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,09 \cdot 10^{-42}$	41,51
$[\text{SnOH}]^+$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	31,0
$[\text{SrOH}]^+$	0,15	0,82			
$[\text{ThOH}]^{3+}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,70			
$[\text{VOH}]^{2+}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	11,08			
$[\text{ZnOH}]^+$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40			
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	15,44			
$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	14,37			
$[\text{Zr}(\text{OH})]^{3+}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	13,78			

Энтальпии испарения (атомизации) некоторых веществ при температуре кипения

Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ кДж/моль	Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ кДж/моль
Ag	961	2177	255,2	Mo	2617	4827	594,0
Au	1063	2707	324,6	Na	97,97	890	89,1
B	2027	3927	539,3	Nb	2467	4927	693,0
Ba	710	1637	651,0	Ni	1455	2839	372,0
Bi	271,5	1559	151,6	Pb	327,6	1751	179,5
Br ₂	-7,05	58,95	29,9	Pt	1769	4127	564,0
Ca	850	1492	150,0	Rb	39	701	69,3
Cd	321	765	99,9	Re	3180	5627	707,0
Cl ₂	-100,83	-33,45	19,8	S (ромб.)	113	444,7	9,2
Cr	1903	2642	349,0	Sb	630	1637	68,0
Cu	1083	2582	304,8	Se	220	685	26,3
F ₂	-223,0	-187,0	19,9	Sn	232	2687	290,6
Fe	1536	2887	351,3	Sr	770	1367	139,0
Ge	937,4	2827	334,6	Ta	2977	5427	754
Hg	-38,7	356,88	59,2	Te	450	990	50,7
I ₂	113,65	184,65	41,9	Ti	1667	3277	429,1
K	63,4	766	77,6	V	1920	3377	459,0
Li	180,7	1331	134,8	W	3377	5527	800,0
Mg	650	1117	128,7	Zn	419,7	908	115,4
Mn	1244	2041	219,9	Zr	1852	4377	582
C (г.)	~ 3780	~ 4200	716				

Зависимость энергии Гиббса ΔG_f^p оксидов некоторых элементов от температуры



Примечание. 1 – CO; 2 – PbO; 3 – CO₂; 4 – H₂O; 5 – SnO₂; 6 – V₂O₅; 7 – Nb₂O₅; 8 – Cr₂O₃; 9 – Ta₂O₅; 10 – B₂O₃; 11 – SiO₂; 12 – TiO₂; 13 – Al₂O₃; 14 – MgO; 15 – CaO.

Образец титульного листа тетради с отчетами по лабораторным работам

Министерство образования и науки Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет
Кафедра неорганической химии

ОТЧЕТЫ
по лабораторным работам
курса неорганической химии

Проверил(а) доцент, к. х. н.
_____ Иванов(а) В.А.
(подпись)
Выполнил(а) студент(ка)
группы № _____
_____ Степанов(а) Е.Н.
(подпись)

Томск 2018

Образец титульного листа курсовой работы

Министерство образования и науки Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет
Кафедра неорганической химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

Руководитель к. х. н., доцент
_____ Сахарова И.И.
(подпись)

«_____» _____ 2018 г.

Выполнил(а) студент(ка)
группы № _____
_____ Жаткин(а) И.Н.
(подпись)

Томск 2018

Образец титульного листа реферата

Министерство образования и науки Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет
Кафедра неорганической химии

РЕФЕРАТ

Выполнил(а) студент(ка)
группы № _____
_____ Савенков(а) В.И.

(подпись)

Проверил ст. преподаватель
_____ Сидоров Е.В.

(подпись)

Зачтено / Не зачтено

Томск 2018

Методические рекомендации к написанию реферата

Можно указать три типа рефератов.

1. Реферат-обзор – изложение воззрений разных авторов по предложенной теме.

2. Реферат-анализ – помимо изложенных точек зрения разных авторов содержится обоснованное суждение самого автора.

3. Реферат-эссе – размышления автора, анализ по выбранной теме.

Объем реферата составляет около 12–15 страниц.

Структура реферата может быть следующей.

1. Используемый понятийный аппарат.

2. План реферата или оглавление.

3. Введение (уровень исследования проблемы; обоснование актуальности темы, т.е. возможности использования рассматриваемых результатов для решения научно-практических задач; цели и задачи реферата).

4. Главы (2–3 главы, при необходимости разбитые на параграфы), содержащие раскрытие темы на основе ознакомления с источниками и изложения собственного отношения к рассматриваемой проблеме. Желательно, чтобы содержание соответствовало разделам курса лекций. Критерий содержания – научный, химический интерес автора, его методологическая и мировоззренческая позиция.

5. Заключение, где подводится итог анализа и формулируются некоторые выводы.

6. Список реферируемой литературы (не менее 10 источников).

7. Чистый лист для отзыва.

Критерии оценки реферата преподавателем:

- соответствие темы реферата содержанию;
- достаточность и современность привлеченных к рассмотрению источников;
- анализ источников;
- новизна взглядов;
- обоснованность выводов;
- логичность построения;
- использование понятийного аппарата, номенклатуры, формул и др.;
- стиль работы и оформление реферата.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. : Высшая школа, 2001–2009.
2. Аноганикум : в 2 т. / под ред. Л. Кольдица. М. : Мир, 1984.
3. Ардашникова Е.И., Мазо Г.Н., Тамм М.Е. Сборник задач по неорганической химии / под ред. Ю.Д. Третьякова. М. : Академия, 2008.
4. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М. : Химия, 1966.
5. Гончаров Е.Г., Афиногенов Ю.П., Кондрашин В.Ю., Ховив А.М. Теоретические основы неорганической химии. Воронеж : Изд. дом Воронеж. гос. ун-та, 2014.
6. Горичев И.Г., Зайцева Б.Е., Киприянов Н.А., Ключников Н.Г., Громов Д.Н. Руководство по неорганическому синтезу. М. : Химия, 1997.
7. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М. : Химия, 1992.
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М. : Химия, 1974.
9. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М. : Высшая школа, 1990.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия : в 3 т. М. : Мир, 1969.
11. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М. : Просвещение, 1983.
12. Лидин Р.А., Молочко В.А., Кудряшова З.А. Номенклатура неорганических веществ. М. : КолосС, 2006.
13. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М. : Наука, 1977.
14. Некрасов Б.В. Основы общей химии : в 2 т. М. : Химия, 2000.
15. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. М. : Академия, 2004–2008.
16. Практикум по неорганической химии / В.А. Алешин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров [и др.] / под ред. Ю.Д. Третьякова. М. : Академия, 2004.
17. Практикум по неорганической химии / под ред. В.П. Зломанова. М. : Изд-во Моск. гос. ун-та им. М.В. Ломоносова, 1994.
18. Руководство по неорганическому синтезу : в 6 т. / под ред. Г.Б. Брауера. М. : Мир, 1985–1986.
19. Реми Г. Курс неорганической химии : в 2 т. М. : Изд-во иностр. лит., 1963–1966.
20. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия : в 2 ч. М. : Изд-во Моск. гос. ун-та им. М.В. Ломоносова, 1991–1996.
21. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб. : Химия, 1977.
22. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Василевская Е.И. Неорганический синтез. Минск : Университэцкае, 2000.

23. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Минск : Белорус. гос. ун-т, 1978.
24. Скорик Н.А., Козик В.В. Общая химия : лабораторные, семинарские и практические занятия : учеб. пособие для вузов. Томск : Том. гос. ун-т, 2004.
25. Скорик Н.А., Борило Л.П., Коротченко Н.М. Неорганическая химия : лабораторные, семинарские и практические занятия : учеб. пособие для вузов : в 2 т. Томск : Издательский Дом ТГУ, 2018.
26. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М. : Химия, 2001.
27. Угай Я.А. Неорганическая химия. М. : Высшая школа, 1989.

Дополнительная литература

1. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М. : Мир, 1968.
2. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М. : Мир, 1966.
3. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук : в 2 т. М. : Мир, 1983.
4. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск : Совр. школа, 2005.
6. Кемпбел Дж. Современная общая химия : в 3 т. М. : Мир, 1975.
7. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М. : Мир, 1971.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М. : Мир, 1979.
9. Мартыненко Л.И, Спицын В.И. Избранные главы неорганической химии. М. : Изд-во Моск. гос. ун-та им. М. В. Ломоносова, 1986. Вып. 1.
10. Практические работы по курсу химии элементов : пособие для студентов факультета наук о материалах / под ред. А.И. Жирова. М. : Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2005.
11. Редкие и рассеянные элементы : в 3 т. / под ред. С.С. Коровина. М. : МИСИС, 1996–2003.
12. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М. : Мир, 1968.
13. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М. : Академкнига, 2007.
14. Скорик Н.А., Кумок В.Н. Химия координационных соединений. М. : Высш. школа, 1975.
15. Стёпин Б.Д. Техника лабораторного эксперимента в химии. М. : Химия, 1999.
16. Стёпин Б.Д. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии. М. : Владос, 2004.
17. Стёпин Б.Д. Занимательные задания и эффективные опыты по химии. М. : Дрофа, 2002.

18. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М. : Химия, 1987.
19. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии : в 2 т. М. : Мир, 2014.
20. Шрайвер Д. Неорганическая химия : в 2 т. М. : Мир, 2004–2009.
21. Шалашова М.М. Новое в оценивании образовательных достижений учащихся на основе компетентностного подхода. Арзамас : АГПИ, 2009.
22. Burns R.A. Fundamentals of Chemistry. 4th ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 2002.

Реферативная и справочная литература

1. Реферативный журнал «Химия». М. : ВИНТИ РАН.
2. Справочник химика : в 3 т. / под ред. Б.П. Никольского. Л.; М. : НТИ, Химия, 1961–1964. Т. 1–3.
3. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. М. : Наука, 1966–1982. Вып. 1–10.
4. Химическая энциклопедия : в 5 т. М. : БРЭ, 1988–1989.
5. Chemical Abstracts. Columbus, OH : American Chemical Society.
6. Chemisches Zentralblatt. Leipzig : Leopold Voß.
7. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Frankfurt am Main : Verlag Chemie.
8. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London, New York ; Longmans, Green & Co.

Интернет-ресурсы

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М. : Бином, 2008. Т. 1. 601 с. URL: <http://www.geokniga.org/books/11559>.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М. : Бином, 2008. Т. 2. 666 с. URL: <http://www.geokniga.org/books/11560>.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Номенклатура неорганических веществ. М. : Химия, 2000. 480 с. URL: <http://bookre.org/reader?file=488599>.
4. Практические работы по курсу химии элементов / под ред. А.И. Жирова. М. : Моск. гос. ун-т, 2000. URL: <http://bookre.org/reader?file=568462&pg>.
5. Фримантл М. Химия в действии : в 2 ч. М. : Мир, 1998. Ч. 1. URL: <http://padaread.com/?book=75819>; Ч. 2. URL: <http://padaread.com/?book=75820>.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Номер темы	Под-раздел	Номер задания	Ответ
7	7.2	5	1,22 В
7	7.2	6	Cu_2Mg ; CuMg_2
7	7.3	1	а
7	7.3	2	а
7	7.3	3	г
7	7.3	4	в
7	7.3	5	а
7	7.4	2	3,81 г
7	7.4	3	$\Delta G_{\text{реак}}^0 > 0$
7	7.4	8	3,36 г
7	7.4	9	611,7 кДж/моль; 1151 кДж/моль
8	8.2	5	Li
8	8.2	6	у KCl 80 %; у KBr 77 %
8	8.2	9	4,78 л
8	8.3	1	Электролиз расплава, $2\text{Na} + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$, $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$, $\text{NaOH} + \text{SO}_2 = \text{NaHSO}_3$
8	8.3	2	Увеличивается и уменьшается
8	8.3	3	а, в, г
8	8.3	4	$\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$, $\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$
8	8.3	5	а – 5, б – 1, в – 3, г – 2, д – 4
8	8.8	5	122 кДж/моль
8	8.8	6	1,8 кг
8	8.8	11	83,3 %
8	8.8	12	$\sim 364 \text{ K}$
8	8.8	15	761,8 кДж/моль
9	9.3	5	30,8 % Mg; 69,2 % Al
9	9.3	9	Не образуется
9	9.4	1	$\text{BeS} + \text{Na}_2\text{S}$ (сплав.) = Na_2BeS_2 , тиобериллат натрия; $\text{BeS} + \text{SiS}_2$ (сплав.) = BeSiS_3 , тиосиликат бериллия; $\text{BeF}_2 + 2\text{NaF}$ (сплав.) = $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$, тетрафторобериллат натрия; $\text{BeF}_2 + \text{SiF}_4$ (г) (200 °C) = $\text{Be}[\text{SiF}_6]$, гексафторсиликат бериллия
9	9.4	2	б
9	9.4	3	а – 2; б – 3; в – 1
9	9.4	4	$2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{FeSi} = 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$
9	9.4	5	б
9	9.9	5	398 °C
9	9.9	7	241,48 кг CaCO_3
9	9.9	8	Mg_2Pb
9	9.9	10	$1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $7,81 \cdot 10^{-6}$
9	9.9	11	250 г
10	10.3	2	SmAlO_3
10	10.3	4	Среда близка к нейтральной
10	10.3	8	Al_4C_3
10	10.4	1	б
10	10.4	2	$10\text{Ti} + 6\text{KMnO}_4 + 24\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{MnSO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$
10	10.4	3	$\text{AlH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$
10	10.4	4	$2\text{Ga} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$; $2\text{Ga}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (сплав.) = $2\text{NaGaO}_2 + \text{CO}_2$

Номер темы	Под-раздел	Номер задания	Ответ
10	10.4	5	а
11	11.3	4	7,25 т
11	11.3	7	Mg ₂ Ge
11	11.4	1	а, в
11	11.4	2	б
11	11.4	3	г
11	11.4	4	г
11	11.4	5	K (-): $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$; A (+): $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
11	11.6	2	6,9 мл
11	11.9	7	pH ≈ 9
11	11.9	8	20,8 л
12	12.4	1	б
12	12.4	2	б
12	12.4	3	б
12	12.4	4	г
12	12.4	5	г
12	12.9	1	Au ₂ Pb; AuPb ₂
12	12.9	6	347 г
12	12.9	8	63,6 г/моль
12	12.9	9	Осадок образуется
12	12.9	10	$4,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л
12	12.9	11	17,68 г Cu
13	13.3	6	Да
13	13.3	10	-350,8 кДж/моль
13	13.4	1	г
13	13.4	2	1 – в; 2 – а; 3 – г; 4 – б
13	13.4	3	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} + 2\text{NaNO}_3 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$
13	13.4	4	Уменьшается, углубляется, ZnS нельзя осадить
13	13.4	5	$\text{ZnSO}_4 + 4\text{KCN} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$; $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
13	13.6	5	$\lg \beta_1 = 10,91 \pm 0,16$
13	13.9	13	640 м ³ ; 38,8 %
14	14.3	5	61,3 г
14	14.3	6	$5,14 \cdot 10^{-6}$ моль/л La ³⁺ ; $1,28 \cdot 10^{-6}$ моль/л Yb ³⁺
14	14.4	1	в
14	14.4	2	а
14	14.4	3	г
14	14.4	4	б
14	14.4	5	$2\text{Ti} + 6\text{HCl} = 2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2$; $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$; $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$
14	14.8	9	2,55 г
15	15.3	4	71,83 % (VO _{1,25}); 80,95 % (VO _{0,75})
15	15.3	10	0,76 г; 0,147 л
15	15.4	1	б
15	15.4	2	б
15	15.4	3	б
15	15.4	4	б

Номер темы	Под-раздел	Номер задания	Ответ
15	15.4	5	а
15	15.8	10	5,63 л
16	16.3	5	310,22 кДж
16	16.3	6	83,3 г
16	16.3	8	5,02 %; 59,08 %
16	16.4	1	а
16	16.4	2	б
16	16.4	3	$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$
16	16.4	4	а
16	16.4	5	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{WS}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
16	16.6	5	Свыше 800 К
17	17.3	1	1,58 г; 2,63 г
17	17.3	3	10,1 кг
17	17.4	1	б
17	17.4	2	в
17	17.4	3	б, в, г
17	17.4	4	в
17	17.4	5	в
18	18.3	4	50 мл
18	18.3	8	44,9 мл
18	18.3	9	0,04; 0,02 моль/л
18	18.4	1	а
18	18.4	2	б
18	18.4	3	$3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O};$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 2\text{HCOOH} = \text{Pt} + 2\text{CO}_2 + 6\text{HCl}$
18	18.4	4	а
18	18.4	5	в
18	18.9	4	$3,52 \cdot 10^{-38}$
18	18.9	8	$\Delta G_{\text{реак}}^0 < 0$

Оглавление

Металлы и сплавы. Химия элементов	3
Тема 7. Металлы и сплавы.....	4
7.1. Теоретическая часть.....	4
7.2. Семинар 9. Металлы и сплавы, получение и свойства	17
7.3. Образец теста.....	18
7.4. Задания для самостоятельной работы	19
Тема 8. Элементы главной подгруппы первой группы.....	20
8.1. Теоретическая часть.....	20
8.2. Подготовка к лабораторной работе	29
8.3. Образец теста	30
8.4. Лабораторная работа 11. Металлы и соединения щелочных элементов.....	31
8.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	33
8.6. Дополнительные опыты.....	35
8.7. Синтезы соединений щелочных металлов.....	35
8.8. Задания для самостоятельной работы	36
Тема 9. Бериллий, магний. Элементы подгруппы кальция	39
9.1. Теоретическая часть.....	39
9.2. Семинар 10. Металлы, соединения щелочных и щелочноземельных элементов	46
9.3. Подготовка к лабораторной работе	46
9.4. Образец теста.....	47
9.5. Лабораторная работа 12. Металлы, соединения щелочноземельных элементов	48
9.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	51
9.7. Дополнительные опыты.....	52
9.8. Синтезы соединений щелочноземельных элементов	53
9.9. Задания для самостоятельной работы	54
Тема 10. Алюминий, элементы подгруппы галлия	56
10.1. Теоретическая часть.....	56
10.2. Семинар 11. Соединения алюминия и элементов подгруппы галлия	63
10.3. Подготовка к лабораторной работе	64
10.4. Образец теста.....	65
10.5. Лабораторная работа 13. Алюминий, соединения алюминия.....	65
10.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	67
10.7. Дополнительный опыт	68
10.8. Синтезы соединений алюминия.....	68
10.9. Задания для самостоятельной работы	69
Тема 11. Элементы подгруппы германия.....	71
11.1. Теоретическая часть.....	71

11.2. Семинар 12. Металлы и соединения элементов подгруппы германия	78
11.3. Подготовка к лабораторной работе	79
11.4. Образец теста	80
11.5. Лабораторная работа 14. Получение, свойства металлических олова и свинца, соединений элементов	80
11.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	83
11.7. Дополнительные опыты.....	84
11.8. Синтезы соединений олова и свинца.....	85
11.9. Задания для самостоятельной работы	86
Тема 12. Элементы подгруппы меди	88
12.1. Теоретическая часть.....	88
12.2. Семинар 13. Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы меди	96
12.3. Подготовка к лабораторной работе	97
12.4. Образец теста.....	98
12.5. Лабораторная работа 15. Медь, серебро и соединения элементов	98
12.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	101
12.7. Дополнительные опыты.....	103
12.8. Синтезы соединений элементов подгруппы меди	103
12.9. Задания для самостоятельной работы	105
Тема 13. Элементы подгруппы цинка	107
13.1. Теоретическая часть.....	107
13.2. Семинар 14. Свойства простых веществ и соединений элементов подгруппы цинка	113
13.3. Подготовка к лабораторной работе	114
13.4. Образец теста.....	115
13.5. Лабораторная работа 16. Получение, свойства металлических цинка, кадмия, ртути и соединений элементов.....	115
13.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	118
13.7. Дополнительный опыт	120
13.8. Синтезы соединений элементов подгруппы цинка.....	120
13.9. Задания для самостоятельной работы	121
Тема 14. Элементы подгруппы скандия, семейства лантаноидов и подгруппы титана	123
14.1. Теоретическая часть.....	123
14.2. Семинар 15. Закономерности в изменении свойств соединений элементов подгруппы скандия, семейства лантаноидов и элементов подгруппы титана	134
14.3. Подготовка к лабораторной работе	135
14.4. Образец теста.....	135

14.5. Лабораторная работа 17. Получение и свойства соединений редкоземельных элементов, титана и циркония.....	136
14.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	138
14.7. Синтезы соединений лантана и титана	140
14.8. Задания для самостоятельной работы	141
Тема 15. Элементы подгруппы ванадия.....	142
15.1. Теоретическая часть.....	142
15.2. Семинар 16. Сравнительная характеристика соединений элементов подгруппы ванадия. Изополиванадаты.....	152
15.3. Подготовка к лабораторной работе	153
15.4. Образец теста.....	154
15.5. Лабораторная работа 18. Получение и свойства соединений ванадия(V, IV, III, II).....	154
15.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	157
15.7. Синтезы соединений ванадия.....	158
15.8. Задания для самостоятельной работы	159
Тема 16. Элементы подгруппы хрома	160
16.1. Теоретическая часть.....	160
16.2. Семинар 17. Хром, молибден, вольфрам, соединения элементов подгруппы хрома.....	168
16.3. Подготовка к лабораторной работе	169
16.4. Образец теста.....	170
16.5. Лабораторная работа 19. Хром, соединения элемента. Соединения молибдена и вольфрама	171
16.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	175
16.7. Дополнительный опыт	176
16.8. Синтезы соединений элементов подгруппы хрома.....	177
16.9. Задания для самостоятельной работы	178
Тема 17. Элементы подгруппы марганца.....	180
17.1. Теоретическая часть.....	180
17.2. Семинар 18. Сравнительная характеристика элементов подгруппы марганца, соединений марганца.....	188
17.3. Подготовка к лабораторной работе	188
17.4. Образец теста.....	189
17.5. Лабораторная работа 20. Получение и свойства соединений марганца(II, IV, VI, VII).....	190
17.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	193
17.7. Дополнительные опыты.....	194
17.8. Синтезы соединений марганца	195
17.9. Задания для самостоятельной работы	196
Тема 18. Элементы семейств железа и платиновых металлов	197
18.1. Теоретическая часть.....	197

18.2. Семинар 19. Соединения элементов семейств железа и платиновых металлов.....	209
18.3. Подготовка к лабораторной работе	209
18.4. Образец теста.....	210
18.5. Лабораторная работа 21. Получение и свойства железа, кобальта, никеля и соединений элементов семейства железа.....	211
18.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания	217
18.7. Дополнительные опыты.....	218
18.8. Синтезы соединений элементов семейства железа	220
18.9. Задания для самостоятельной работы	222
Тема 19. Закономерности в изменении свойств соединений элементов, связанные с положением элементов в периодической системе.....	224
19.1. Кислотно-основные свойства и реакции веществ	225
19.2. Гидролиз как протолитическая реакция.....	228
19.3. Окислительно-восстановительные свойства и реакции соединений.....	230
19.4. Комплексообразующие свойства элементов периодической системы, реакции замещения в комплексах	234
19.5. Растворимость ионных соединений	238
19.6. Термические характеристики веществ, реакции термического распада	243
19.7. Семинар 20. Закономерности в изменении свойств соединений элементов	247
19.8. Задания для самостоятельной работы	248
Приложения	249
Литература	271
Ответы на задачи и вопросы.....	275

Оглавление первого тома

Предисловие	3
Общие вопросы.....	7
О компетентностном подходе в преподавании химии	8
Модульная система преподавания неорганической химии на первом курсе и рейтинговая оценка знаний студентов	14
Рабочая программа по химии элементов периодической системы (модули и содержание дисциплины)	18
Общие указания к выполнению лабораторных работ	28
Правила оформления отчета по лабораторной работе.....	30
Номенклатура неорганических соединений	33
Тема 1. Номенклатура неорганических соединений.....	34
Химия элементов	41
Тема 2. Химия водорода	42

Тема 3. Химия галогенов.....	60
Тема 4. Элементы главной подгруппы шестой группы	92
Тема 5. Элементы главной подгруппы пятой группы	130
Тема 6. Химия углерода, кремния, бора	188
Приложения	231
Литература.....	253
Ответы на задачи и вопросы.....	257

Учебное издание

СКОРИК Нина Алексеевна,
БОРИЛО Людмила Павловна,
КОРОТЧЕНКО Наталья Михайловна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Лабораторные, семинарские и практические занятия

Учебное пособие для вузов

Издание 2-е, переработанное и дополненное

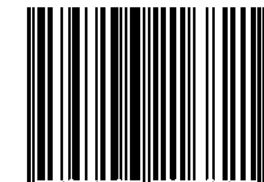
Том 2

Редактор Е.Г. Шумская
Оригинал-макет Е.Г. Шумской
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 11.05.2018 г. Формат 60×84^{1/16}.
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 23,4. Тираж 50 экз. Заказ № 2843.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-682-1



9 785946 216821