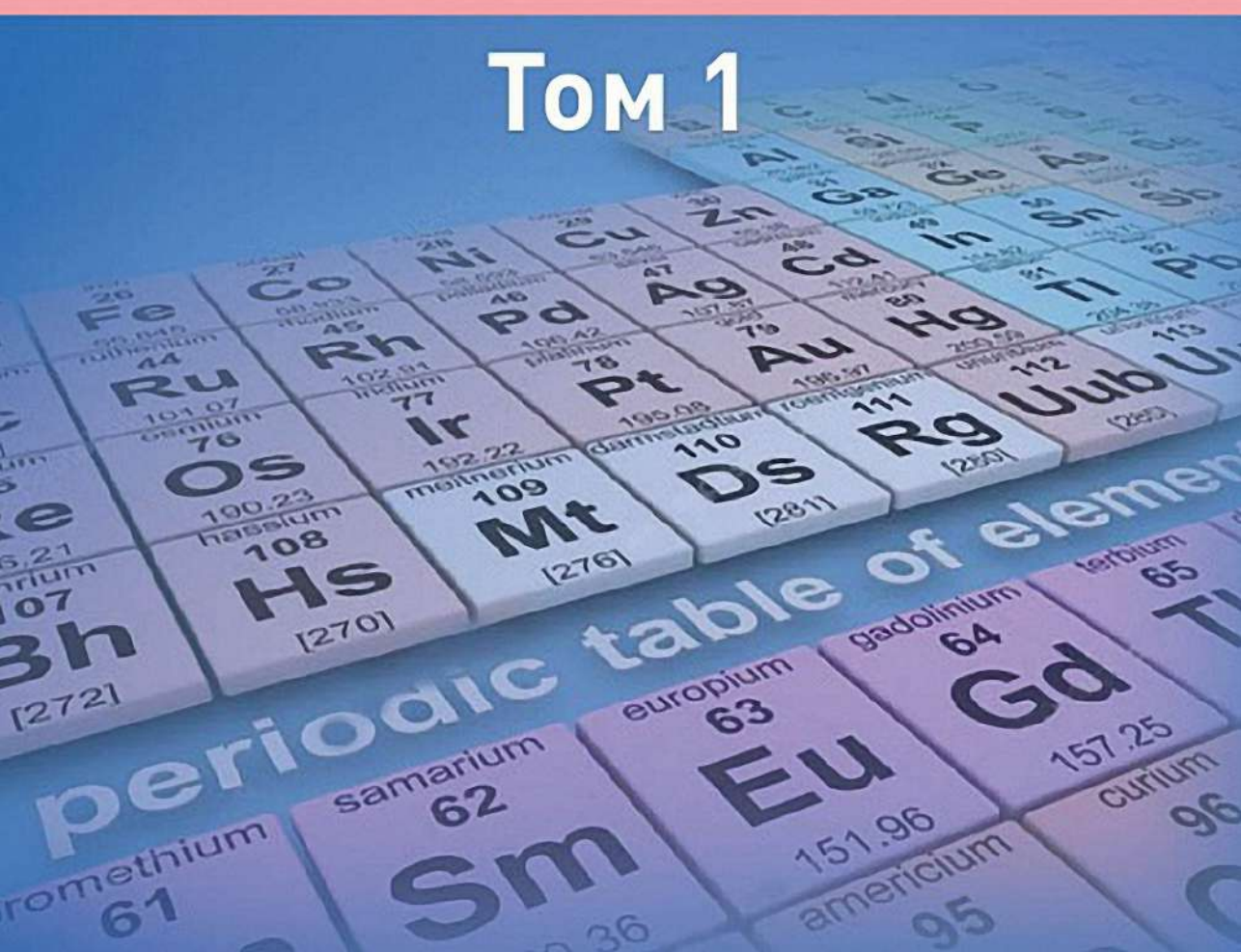


Н.А. Скорик, Л.П. Борило, Н.М. Коротченко

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 1



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 1**

Томск 2018

**УДК 546(075.8)**

**ББК 24.1я73**

**С44**

**Скорик Н.А., Борило 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. 1. – 264 с.  
ISBN 978-5-94621-681-4**

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-компетентного 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 978-5-94621-681-4

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

© Томский государственный университет, 2018

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по неорганической химии призван способствовать усвоению нового знания, полученного студентами на лекциях и при изучении учебной литературы, через действие – самостоятельно проводимый эксперимент. Применение рейтинговой системы оценки знаний требует четкой организации самостоятельной работы студентов, полного перечня методических материалов по всем формам учебных занятий: семинарским, лабораторным и практическим. Данное учебное пособие написано в соответствии с указанными требованиями. Основанное на материале первого издания, оно значительно дополнено теоретическими и методическими материалами.

Настоящее учебное пособие подготовлено в соответствии с новым федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 – химия (уровень бакалавриата) и по специальности 04.05.01 – фундаментальная и прикладная химия. В нем использованы учебная и научная литература, накопленный многолетний опыт работы со студентами первого курса кафедры неорганической химии Томского государственного университета, а также опыт работы кафедр неорганической химии Московского и Новосибирского государственных университетов. Пособие отражает тенденции развития современной неорганической химии и деятельностно-компетентностный подход в ее преподавании в соответствии с требованиями нового образовательного стандарта. В связи с этим прилагаются методические материалы по рейтинговой оценке знаний студентов, а также по деятельностно-компетентностному подходу в образовании. Полагаем, что этот материал может быть полезным и для преподавателей.

Пособие включает темы по общим вопросам неорганической химии (номенклатура неорганических соединений, закономерности в изменении свойств соединений элементов) и по химии элементов (неметаллов и металлов). Каждая тема содержит краткую теоретическую часть, план семинарского занятия и упражнения к нему, вопросы, задачи и образец теста для подготовки к лабораторной работе, описание лабораторной работы, перечень компетентностно-ориентированных вопросов и заданий, описание дополнительных опытов и синтезов соединений элемента.

В изложении теоретической части не преследуется цель дать полные ответы на вопросы семинарского занятия, есть лишь стремление указать на самые важные и особенные свойства соединений отдельного элемента (или подгруппы элементов), современные тенденции развития химии элемента и областей применения его соединений, а остальной материал студент должен найти в литературе, список которой вместе с интернет-ресурсами приведен в книге. Теорети-

ческая часть включает краткое описание и объяснение свойств соединений, которые должны помочь лучше осмыслить результаты, полученные при выполнении лабораторных работ.

При выборе материала для семинарских занятий привлекаются не только данные по химии конкретного элемента, но и теоретические вопросы неорганической химии, вопросы методологии и методов химической науки, а также прикладные вопросы химии рассматриваемого элемента. При опросе на семинарском занятии преподаватель может включать не указанные в плане семинара вопросы, что дает возможность студентам повысить свой рейтинг. По календарному плану проведение семинарских занятий следует за изложением соответствующего материала в лекциях. Наряду с семинарами важное значение в подготовке студента имеют практические занятия. Они в большей степени применяются на первом и втором курсах. Основной формой практических занятий (к ним многие относят и лабораторные занятия) являются упражнения в решении задач, разбор ответов на поставленные вопросы, рассмотрение различных примеров, ситуаций и др. Выполняемые задания должны иллюстрировать теоретический материал; задачи и примеры могут содержать элементы творчества (преобразование, обобщение, привлечение ранее приобретенного опыта, установление внутриспредметных и междисциплинарных связей); такие задания стимулируют мышление, сближают учебную деятельность с реальной действительностью и, безусловно, готовят обучающихся к их будущей профессиональной деятельности. Это, собственно, является стержнем компетентностного подхода в современном обучении. Следует помнить, что решение каждой задачи или примера нужно доводить до конца, чтобы обеспечить качественное усвоение нового материала. Умение вести химические расчеты также является неременной частью профессии химика. Практические занятия обеспечивают связь теории и практики, вырабатывают у студента умения и навыки применения на практике знаний, полученных как на лекциях, так и в ходе самостоятельной работы.

Тестовые задания (в пособии к каждой лабораторной работе прилагается образец теста) адаптированы к программе лабораторного практикума. Тесты позволяют оперативно и строго индивидуально оценить уровень знаний и умений студентов. Они содержат задания на выборку одного-двух правильных ответов из нескольких предложенных, установление соответствия между данными, запись продуктов реакции и расстановку коэффициентов в уравнении реакции, расположение данных в определенной последовательности, запись названия соединения и др. В заданиях соблюдается однозначность в ответах. Время текущего тестирования должно составлять около 15–20 мин. Зачет ставится при выполнении ~ 60 % заданий, при использовании пятибалльной шкалы оценок

соответствия таковы: 100–85 % – оценка «5»; 84–70 % – оценка «4»; 69–60 % – оценка «3»; ниже 60 % – оценка «2». В ответах на тестовые задания (в конце книги) указываются номера правильных ответов. При положительном результате сдачи теста студент допускается к выполнению экспериментальной части лабораторной работы.

Значения слов «лаборатория», «лабораторный» (от лат. *labor* – труд, работа, *laboro* – трудиться, стараться, преодолевать затруднения) указывают на занятия, связанные с применением умственных и физических усилий для выполнения эксперимента. Лабораторные работы содержат обязательные опыты, характеризующие свойства соединений изучаемых элементов. При описании хода опытов имеет место некоторая детализация, которая необходима для студентов первого курса. Для успешного выполнения опыта рекомендуется следовать указанному алгоритму работы. Почти все пробирочные опыты проводятся полумикрометодом. Постановку опытов студенты выполняют самостоятельно, и лишь некоторые сложные или опасные опыты демонстрируются группе одним-двумя студентами под руководством преподавателя. Вопросы для подготовки к выполнению лабораторной работы связаны со спецификой проводимых опытов, нацелены на усвоение необходимого теоретического материала и умение решать задачи различных типов. Как в подготовку к лабораторным работам, так и в описание последних включены вопросы техники безопасности. После описания лабораторной работы приведены компетентностно-ориентированные вопросы и задания, рассмотрение которых связано с применением обучающимися познавательных, мысленных операций.

Задания к семинару, лабораторной работе, компетентностные задания выполняются студентами письменно и оцениваются преподавателем.

В лабораторном практикуме по неорганической химии каждый студент должен выполнить 6–10 синтезов. Это дает возможность приобрести больше экспериментальных навыков и повысить рейтинг. Описание синтезов взято из учебных пособий, руководств к лабораторным работам различных авторов. Выполненная работа по синтезу оформляется в виде отчета, который защищается студентом.

Работа над синтезом определенного неорганического соединения включает:

- поиск в литературе всевозможных методов синтеза целевого вещества;
- выбор такой реакции синтеза (с учетом наличия исходных веществ и доступного оборудования), для которой можно провести термодинамический контроль, используя имеющиеся в литературе данные;
- планирование синтеза: выбор метода, исходных веществ; схема установки, расчеты; ход эксперимента, условия синтеза; очистка полученного вещества, его идентификация; изучение (или описание) физических, химических свойств и областей применения полученного соединения.

Разнообразные упражнения и задачи в конце каждой темы могут быть использованы для самостоятельной работы студентов и проведения контроля знаний преподавателем.

В конце учебного пособия приведен список рекомендуемой литературы, даны ответы на задачи и вопросы; в приложениях 1–13 содержится справочный материал, в приложениях 14–17 – материалы по оформлению документов: образцы титульных листов отчета по лабораторной, курсовой работам, реферата и методические рекомендации к его написанию.

Авторы выражают благодарность преподавателям кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета за ценные замечания по содержанию пособия и его оформлению, а также магистрантам факультета за помощь в составлении тестовых и компетентностных заданий в рамках курса «Методика преподавания химии в высшей школе».

## **ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**



## **О компетентностном подходе в преподавании химии**

Федеральные государственные образовательные стандарты высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) третьего поколения построены на принципиально новых концептуально-методологических подходах. Деятельностно-компетентностный подход, являющийся основой образовательного стандарта, делает акцент на деятельностном содержании образования. Под компетентностным подходом понимают совокупность общих принципов определения целей образования, отбора содержания образования, организации образовательного процесса и оценки образовательных результатов в терминах компетенций. В России переход на компетентностно-ориентированное образование был нормативно закреплён в 2001 г. в правительственной Программе модернизации российского образования, а последний этап модернизации связан с введением компетентностного подхода в содержание образовательных стандартов.

Основной ориентир образования направлен на обучаемость и развитие индивидуальности личности. Кроме вопроса традиционного обучения «Чему учить?» не менее актуальным становится вопрос «Каким способом обучать деятельности?».

В настоящее время в профессиональное образование помимо знаний, умений и навыков вводятся новые образовательные компоненты – компетентность и компетенции. Следует различать эти термины. Компетентность выступает в качестве результата обучения, в то время как компетенция – это компетентность в действии. Содержание понятия «компетентность» значительно шире таких понятий, как «знания», «умения» или «навыки», т.е. компетентность – это система знаний в действии. Компетенция – способность и готовность человека действовать за пределами учебного процесса, готовность к мобилизации знаний, умений и внешних ресурсов для эффективной деятельности в конкретной жизненной ситуации, ситуации неопределённости. Основным содержанием обучения являются действия, операции, соотносящиеся не только с объектом приложения усилий, но и с проблемой, которую нужно разрешить. С позиции данного подхода уровень образованности определяется не только объёмом знаний, но и готовностью решать проблемы различной сложности на основе имеющихся знаний, умений, отношений и опыта.

В отличие от традиционного образования, ориентированного на усвоение знаний, практико-ориентированное образование направлено на приобретение, кроме знаний, умений и навыков, опыта практической деятельности: умение на практике применять знания; умение принимать решения и нести за них ответственность; умение противостоять обстоятельствам; способность выстраивать собственную жизненную стратегию и следовать ей; способность отстаивать свои убеждения; способность контактировать с другими людьми и др. Теория деятельности, развитая А.Н. Леонтьевым, достаточно широко применяется в системе образования. Деятельностная технология обучения позволяет превратить студента из пассивного объекта педагогического воздействия в активного

субъекта учебно-познавательной деятельности. В системе общего и профессионального образования в рамках деятельностно-компетентностного подхода опыт деятельности приобретает новый смысл. Он включает в себя, кроме учебно-познавательной деятельности, опыт профессионально и социально значимых видов деятельности. Таким образом, при деятельностно-компетентностном подходе традиционная триада ЗУН дополняется новой дидактической единицей:

Знания–Умения–Навыки–Опыт деятельности

Современному педагогу в свете новой парадигмы образования необходимо научить студента ориентироваться в большом потоке информации, вовлечь его в проблемно-ориентированную исследовательскую познавательную деятельность и придать процессу обучения практическую направленность.

Компетентностный подход является усилением прикладного, практического характера образования; все, что изучается студентом, должно быть соотнесено с процессом применения. Особенно это касается теоретических знаний, которые должны стать средством объяснения явлений и разрешения практических ситуаций.

Введение в образование компетентностно-ориентированного подхода требует выработки критериев качества подготовки специалиста на основе этого подхода. Для оценки качества образования необходимо рассматривать способность и готовность личности к деятельности, а соответствующие компетенции (общие и профессиональные) выявлять анкетированием и экспертным опросом.

Советская и российская высшая школа накопила большой опыт реализации компетентностного подхода в вопросе качества подготовки специалистов. Для формирования общих и профессиональных компетенций первого уровня высшего профессионального образования (бакалавриат) необходимы изменения в содержании обучения во всех его формах.

В содержание лекций кроме новой информации должны вноситься методологические знания, в состав которых входят: понимание общей структуры изучаемой дисциплины, ее межпредметных связей; способность оценить уровень исследований в данной предметной области; способность понимать результаты экспериментальных способов проверки научных теорий; понимание путей открытия законов; знания о методах передачи научной информации – языке науки, структуре и формах фиксации научных знаний; знания об общих методах научного познания в химии – методах эмпирического исследования (эксперимент, наблюдение, измерения, сравнение) и методах теоретического исследования (абстрагирование, идеализация, моделирование, синтез–анализ, индукция–дедукция и др.), структуре различных видов научных знаний. Методология – это учение об организации деятельности, система принципов и способов организации и построения теоретической и практической деятельности человека. Методология в учебном познании включает: совокупность познавательных средств, методов, приемов, используемых в учебном процессе; пути достижения истинного знания; принципы организации познавательной и практической деятельности студентов.

Изменения должны произойти и в содержании семинарских и практических занятий. Формированию общих и специальных компетенций будут способство-

вать учебные компетентностно-ориентированные задания, самостоятельно выполняемые студентом, а затем обсуждаемые с преподавателем. Задания должны быть составлены так, чтобы при их выполнении студент использовал такие познавательные (мыслительные) операции в своей познавательной деятельности данного материального или нематериального объекта, процесса, как анализ, синтез, сравнение, обобщение и др., переносясь в предметную область. Тогда под качеством подготовки специалиста можно будет понимать уровень сформированности устойчивых навыков выполнения совокупности познавательных мыслительных операций на материале химического знания.

Изменения в содержании лабораторного практикума должны коснуться техники проведения эксперимента, измерений на современных приборах и применения в обсуждении результатов лабораторной работы теоретических основ каждого опыта. Это будет способствовать формированию инструментальных и специальных компетенций студента.

Поскольку в современном образовательном процессе все бóльшая роль отводится самостоятельной работе студентов, то построение заданий для самостоятельной работы должно проводиться с учетом требований обновления материала лекций методологией химической науки и преподавания, подобно построению заданий для семинарских и практических занятий. О.Б. Томилин, А.В. Бритов, С.И. Демкина в статье «Образовательные технологии формирования компетенций в системе высшего профессионального образования» (Университетское управление: практика и анализ. 2005. № 1. С. 112–123), проанализировав содержание нескольких сборников химических задач, обнаружили, что около 70 % учебных заданий для самостоятельной работы направлено на репродукцию знаний, причем в новых учебных пособиях содержание заданий практически не изменяется.

Результаты педагогических экспериментов рекомендуют для самостоятельной работы иметь 60 % заданий с преобладающей операцией конкретизации и 40 % – с выполнением таких мыслительных операций, как анализ, синтез, сравнение, классификация и обобщение. Этих операций в качестве возможных критериев достижения компетенций первого образовательного уровня вполне достаточно; для достижения компетенций второго образовательного уровня (магистратура) можно еще применить навыки выполнения на материале конкретного химического знания таких операций, как оценивание и ориентация. На семинарских и практических занятиях следует применять комбинированные задания, задачи, в ходе решения которых используется несколько познавательных операций.

Для реализации двухуровневой системы высшего профессионального образования авторы сформулировали основные учебно-методические задачи в создании нового поколения учебно-методических материалов с заданиями, требующими устойчивых навыков применения основных мыслительных операций, являющихся психологической основой формирования компетенций специалиста. Образцы заданий должны ориентироваться, с одной стороны, на проверку

знания содержания курса неорганической химии, умений и навыков использования его теоретического, практического содержания, а с другой – на развитие и проверку уровня общих и специальных компетенций студента.

Хотя применение компетентностного подхода в России требует изменений в итоговой аттестации студентов, педагогических кадров и учреждений образования, создания нового поколения учебных программ и учебных пособий, и сделать это все непросто, но деятельностно-компетентностный подход будет востребован. Поэтому необходимо проводить работу по его внедрению, и введение компетентностно-ориентированных заданий по учебным предметам будет этому способствовать. Решение таких заданий направлено на применение обучающимися различных способов действий, приемов и средств в ситуациях, по форме и содержанию приближенных к реальным жизненным условиям, а не только к учебным. В основе решения компетентностных задач чаще всего лежит проблемная ситуация. Студенты учатся видеть проблему, находить пути ее решения, видят, где конкретно можно применить свои знания, и тем самым находят ответы на вопрос: «Зачем нужно изучать этот материал?», – самостоятельно организуют свою деятельность. Компетентностное задание, задача – проблемная практико-ориентированная ситуация, решаемая средствами реже одного, чаще нескольких предметов и удовлетворяющая следующим требованиям:

- применение материала из разных предметных областей;
  - наличие связи теорий, законов, моделей химии с практическими заданиями;
  - осуществление решения разными способами;
  - получение разных ответов, удовлетворяющих требованиям задачи, задание не должно иметь однозначного и односложного ответа или решения;
  - получение ответов в разных формах – количественных, описательных, графических, в виде продукта или изделия;
  - наличие возможности формировать собственную позицию относительно поставленной в задании проблемы;
  - быть практическим, полезным, связанным с жизнью и вызывать интерес.
- При составлении компетентностных заданий, задач следует вводить в них:
- имитацию жизненной ситуации;
  - выход за рамки одного предмета;
  - избыточные данные;
  - недостаток данных, чтобы обучающиеся занялись поиском информации (справочники, монографии, учебники, Интернет).

Компетентностно-ориентированные задания могут быть различных типов.

1. Представление материала в виде структурно-логической схемы (свойства; процессы; области применения и др.), презентации (на семинаре, например).
2. Проведение мысленного (виртуального) эксперимента.
3. Краткое представление плана организации и проведения (постановка задачи, алгоритм ее решения, анализ) заданного процесса (синтез, изучение химических, физических свойств веществ, очистка от загрязнений и др.).

4. Проведение литературного поиска (история открытия, методы синтеза, области применения и др.).

5. Перевод с иностранного языка и комментариев предложенного текста.

6. Изображение и анализ структуры соединения.

7. Графическая, математическая обработка представленных экспериментальных данных.

8. Применение и роль химических соединений в различных областях.

При составлении компетентностных заданий необходимо отразить различные компоненты при обучении химии (теоретические, практические):

- основные учения, законы, теории, принципы, модели в химии;
- связь химии с физикой, биологией, геохимией, математикой, экологией;
- история химии;
- химический эксперимент (методология химического исследования, химические навыки при работе в лаборатории);
- биологическая роль элементов, химия и экология региона;
- химия и промышленность, сельское хозяйство, здоровье, культура и цивилизация;
- химия в быту;
- области профессиональной деятельности химика (научно-исследовательская, производственная, образовательная, руководящая, информационно-коммуникативная).

Приведем примеры типов заданий компетентностно-ориентированного характера для самостоятельной работы студентов.

1. Кратко представьте план организации и проведения следующих исследований (постановка задачи, алгоритм ее решения – получение исходных продуктов; условия и способы проведения процесса, очистка полученного вещества; уравнения осуществляемых реакций и др.):

- изучение взаимодействия азотной кислоты с простыми веществами (S, Zn, Cu и др.);
- очистка отходящих производственных газов от оксидов азота;
- изучение физических и химических свойств аммиака.

2. Предлагается самостоятельно изучить раздел «Методы синтеза, свойства и термодинамическая устойчивость галогенидов азота(III)». Составьте план организации самостоятельной работы.

3. Выполняя курсовую работу, студент изучает равновесия гидролиза солей  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  при различных температуре и ионной силе. Сформулируйте цели, которые может преследовать это исследование.

4. Проведите поиск литературных источников по методам синтеза нитридов одного из металлов – Al, Ga, In. Какое применение находят эти соединения в настоящее время?

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

Halogens are highly reactive, and as such can be harmful or lethal to biological organisms in sufficient quantities. This reaction ability caused by high electronegativity of the atoms. They can gain an electron by reacting with atoms of other elements. Fluorine is one of the most reactive elements in existence, attacking otherwise inert materials such as glass, and forming compounds with the heavier noble gases. It is a corrosive and highly toxic gas. The reactivity of fluorine is such that if used or stored in laboratory glassware, it can react with glass in the presence of small amounts of water to form silicon tetrafluoride ( $\text{SiF}_4$ ).

6. Оксохлорид мышьяка(V)  $\text{AsOCl}_3$  удалось получить лишь в 2000 г. низкотемпературным окислением трихлорида мышьяка озоном. Как вы объясните низкую устойчивость этого соединения по сравнению с оксохлоридами фосфора(V) и сурьмы(V)?

7. Увеличение устойчивости галогенидных комплексов в ряду  $[\text{AgF}_2]^-$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{AgBr}_2]^-$ ,  $[\text{AgI}_2]^-$  объясняют усилением  $\pi$ -дативного взаимодействия. А как можно наглядно (экспериментально) продемонстрировать этот факт? Приведите схему эксперимента.

8. Многим известен способ лечения насморка или 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? Кстати, вместо соли можно использовать и чистый песок, который, как известно, состоит преимущественно из  $\text{SiO}_2$ .

9. Объясните, почему в природе кремний и титан встречаются только в виде кислородсодержащих соединений ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KAlSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ), а элементы подгруппы германия – в виде серу- и кислородсодержащих ( $\text{Ag}_8(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ).

10. Почему при затвердении расплавов оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  легко образуются стекла, тогда как в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  это практически невозможно?

11. Объясните, за счет чего происходит стабилизация высшей и низшей степеней окисления атома технеция в соответствующих комплексных анионах  $[\text{TcF}_6]^{2-}$  и  $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

12. Соли хрома(III) весьма разнообразны по окраске: фиолетовые, синие, зеленые, коричневые, оранжевые, красные и черные. Как это можно объяснить?

13. Объясните способность молекулы азота входить в состав комплексных соединений в виде лиганда. Примерами таких соединений являются  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{CN})_5]$ . Почему к этим соединениям проявляется особый интерес?

14. Почему эффективные заряды атомов азота ( $-0,45$ ) и водорода ( $+0,15$ ) в молекуле аммиака сильно отличаются от степеней окисления?

15. Почему фосфор имеет сродство к донорным атомам кислорода, фтора (в состав его минералов входят  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ), а мышьяк, сурьма и висмут – к донорным атомам серы, кислорода (минералы  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$ )?

## **Модульная система преподавания неорганической химии на первом курсе и рейтинговая оценка знаний студентов**

В новых технологиях подготовки специалистов предусматриваются существование гибких учебных планов, модульный принцип построения курсов и рейтинговая система контроля и оценки качества знаний. Рейтинг – индивидуальный кумулятивный индекс (ИКИ) студента – содержит оценку знаний в баллах на каждом этапе текущего, промежуточного и итогового контроля. Рейтинговая система контроля и оценки знаний стимулирует повседневную работу студента, поскольку текущий контроль составляет около 40 % от суммарного рейтинга курса. При рейтинговой системе исключается фатальная зависимость конечной оценки от результатов экзамена, резко повышается соревновательность студентов в учебе. Повышается ответственность и преподавателей в процессе обучения, так как требуется создание общих банков задач, вопросов и др.; в рейтинговой системе должно быть все заранее продумано, подготовлено и оценено в баллах. Большую роль для функционирования рейтинговой системы играет материально-техническая база вуза (компьютеры, копировальная техника, наличие учебных пособий, методических материалов и др.).

Негативные стороны системы связаны с возможностью списывания при работе студентов над общим модулем, значительным увеличением нагрузки преподавателя, отсутствием рейтинговой системы по другим дисциплинам и в течение всего периода обучения.

Промежуточный контроль знаний (самостоятельные и контрольные работы, коллоквиумы, домашняя письменная работа над материалом модуля) основан на модульном построении курса, т.е. на делении его на ряд более или менее самостоятельных разделов (тем), в которых разбирается одно фундаментальное понятие, явление, закон, теория и тому подобное или группа родственных понятий. Обычно семестровый курс включает 6–7 модулей. Компонировка материала в модули позволяет экономить учебное время, обеспечить конвейер приобретения знаний: после освоения одного модуля переходят к другому, после каждого или нескольких модулей в какой-либо форме проводится контроль их усвоения. Таким образом, усвоение материала модуля контролируется несколько раз: при текущем контроле (семинарские, лабораторные и практические занятия), при промежуточном и итоговом (экзамен) контроле. Использование принципа отдельных разделов (модулей) курса способствует формированию представления о структуре учебного курса, которая чаще всего связана со структурой химической области знаний.

Физико-химические основы неорганической химии (общая химия) являются теоретической основой системы знаний о веществах и химических процессах и включают четыре фундаментальных учения: учение о строении вещества (теории строения атома, химической связи и валентности); учение о периодичности изменения свойств (периодический закон и система); учение о направленности химического процесса (химическая термодинамика, химическое равновесие);

учение о скоростях химических процессов (кинетика). Указанные фундаментальные учения совместно с разделами «Растворы», «Комплексные соединения» составляют основу для дальнейшего изучения химии неметаллов и металлов.

В курсе неорганической химии выделены следующие самостоятельные блоки – модули.

Раздел физико-химических основ неорганической химии включает шесть модулей.

1. Предмет и основные понятия химии. Основы атомно-молекулярного учения, стехиометрические законы химии.

2. Учение о химическом процессе: законы химической термодинамики, химическое равновесие, основы химической кинетики.

3. Растворы, их типы и свойства. Теория электролитической диссоциации. Электрохимические свойства растворов.

4. Теории строения атома. Современная квантовомеханическая модель атома. Периодический закон и система. Периодическая система как методологическая основа синтеза.

5. Теории химической связи, учение о валентности. Строение ковалентных газообразных молекул.

6. Химия комплексных (координационных) соединений.

Химия элементов периодической системы включает семь модулей.

1. Распространенность химических элементов в природе. Химия водорода и галогенов.

2. Химия кислорода, серы и элементов подгруппы селена.

3. Химия азота, фосфора. Общая характеристика химии элементов подгруппы мышьяка.

4. Химия углерода, кремния, бора, благородных газов.

5. Общие свойства металлов. Химия *s*- и *p*-металлов.

6. Общая характеристика *d*- и *f*-металлов. Соединения элементов I–IV побочных подгрупп периодической системы.

7. Соединения элементов V–VIII побочных подгрупп периодической системы.

В табл. 1, 2 приведена рейтинговая система оценки работы студентов в курсе неорганической химии (первый, второй семестры). В табл. 3 содержится пример макета индивидуального кумулятивного индекса студента, в который студент вносит баллы текущего, промежуточного и итогового контроля.

При использовании рейтинговой системы необходимо учитывать следующее.

1. За плохие результаты (задание выполнено менее чем на 50 %) баллы не начисляются. При повторной попытке вводится коэффициент 0,8, при следующей – 0,64.

2. При выполнении контрольной работы (КР) на 95 % и выше число баллов учитывается с коэффициентом 1,8, при выполнении на 90 % – 1,5.

3. К экзамену не допускаются студенты, набравшие менее 50 % баллов по всем видам отчетности.



4. Примерная оценка лабораторной работы в баллах (макс.):

- готовность к работе (письменно и устно) – 4 балла;
- качество эксперимента – 6 баллов;
- оформление отчета – 5 баллов.

5. Примерная оценка семинара в баллах (макс.):

- письменная подготовка – 3–4 балла;
- устное выступление – 7–6 баллов;
- проверочная контрольная работа (КР) – 5 баллов.

6. Соответствие суммарного рейтинга оценке:

1-й семестр:

- отлично – 1120–874 баллов (78 %);
- хорошо – 873–728 баллов (65 %);
- удовлетворительно – 727–560 баллов (50 %);
- неудовлетворительно – менее 560 баллов (менее 50 %).

2-й семестр:

- отлично – 1330–1037 баллов (78 %);
- хорошо – 1036–865 баллов (65 %);
- удовлетворительно – 864–665 баллов (50 %);
- неудовлетворительно – менее 665 баллов (менее 50 %).

Таблица 1

**Рейтинговая система оценки работы студентов  
по физико-химическим основам неорганической химии (1-й семестр)**

Вид работы	Число работ	Номер работы (тема)	Число баллов для зачета (за одну работу)		Суммарное число баллов (макс.)
			макс.	мин.	
Лабораторные работы	10	1–10	15	8	150
Семинары	16	1–16	15	8	240
Контрольные работы	1	Растворы	70	38	70
Самостоятельные работы	2	1 (Справочная литература). 2 (Растворы)	20 30	12 17	50
Коллоквиумы	3	1 (Техника лабораторных работ).	40	22	180
		2 (Строение атома).	70	38	
		3 (Химическая связь)	70	38	
Модули	4	1–4 (Атомно-молекулярное учение, термодинамика, кинетика, комплексные соединения)	40	22	160
Синтез			20	12	20
Экзамен (устно)					250
Суммарный рейтинг					1 120

Таблица 2

**Рейтинговая система оценки работы студентов  
по неорганической химии (2-й семестр)**

Вид работы	Число работ	Номер работы (тема)	Число баллов для зачета (за одну работу)		Суммарное число баллов (макс.)
			макс.	мин.	
Лабораторные работы	20	1	10	6	305
		2	20	10	
		3	15	8	
		4	20	10	
		5–20	15	8	
Семинары	14	1–14	15	8	210
Контрольные работы	2	1–2 (Элементы I–IV групп)	50	25	100
Самостоятельная работа	1	1 (Номенклатура)	20	10	20
Коллоквиумы	2	1–2 (Химия неметаллов; химия <i>d</i> -элементов)	70	38	140
Модули	6	1–4 (Неметаллы).	40	22	245
		5 ( <i>s</i> -металлы).	40	22	
		6 ( <i>p</i> -металлы)	45	24	
Курсовая работа			30	17	30
Экзамен (письменно)					280
Суммарный рейтинг					1 330

Таблица 3

**Индивидуальный кумулятивный индекс (рейтинг) студента Иванова Г.А. (группа \_\_\_\_ ХФ)  
по курсу неорганической химии (2-ой семестр)**

Виды работ	Номер работы и ее содержание	Оценка работы (макс. баллов)	Число полученных баллов
Лабораторные работы	1. Химия водорода. .....	10 .....	
Семинары	1. Соединения водорода. .....	15 .....	
Контрольные работы	1. Химия элементов главных под- групп I–IV групп. .....	50 .....	
Коллоквиумы	1. Химия неметаллов. .....	70 .....	
Модули	1. Химия водорода, галогенов. .....	40 .....	
Курсовая работа		30	
Экзамен (письменный)		280	
Суммарный рейтинг		1 330	

## **Рабочая программа по химии элементов периодической системы (модули и содержание дисциплины)**

Модули 1–6 входят в рабочую программу по теоретическим основам неорганической химии (материал 1-го семестра), модули 7–13 – в рабочую программу по химии элементов периодической системы (материал 2-го семестра).

### ***Модуль 7. Распространенность химических элементов. Химия водорода и галогенов***

Геохимия как наука, основные понятия геохимии, строение земного шара. Распространенность химических элементов на Земле и в космосе. Связь распространенности химических элементов на Земле со строением атомных ядер и электронных оболочек атомов, ионов. Основной закон геохимии (закон Гольдшмидта), правила Менделеева и Оддо–Гаркинса.

*Водород, соединения водорода.* Проблема размещения водорода в периодической системе. Распространенность водорода, формы его нахождения в природе. Валентные состояния водорода, изотопы водорода, значение изотопов водорода для ядерной техники. Молекулярный водород, физические и химические свойства; получение водорода в лаборатории и промышленности; атомарный водород. Применение водорода, роль водорода в современной энергетике. Техника безопасности при работе с водородом. Соединения водорода с металлами и неметаллами – гидриды, типы связей в них, получение, физические и химические свойства гидридов, применение. Химические аккумуляторы водорода.

*Галогены, соединения галогенов.* Общая характеристика семейства галогенов. Распространение галогенов в природе, получение свободных галогенов в промышленности и в лаборатории, токсичность галогенов. Применение галогенов в промышленности и технике. Строение двухатомных молекул галогенов (метод молекулярных орбиталей, МО). Физические и химические свойства молекулярных галогенов, их окислительные свойства, взаимодействие с металлами и неметаллами. Взаимодействие галогенов с водой (гидратация, образование клатратов, реакции диспропорционирования).

Галогеноводороды, их физические и химические свойства, способы получения. Характер изменения в ряду галогеноводородов прочности химической связи Н–Г, восстановительных свойств. Растворы галогеноводородов в воде, изменение силы галогеноводородных кислот в ряду HF–HI. Кислоты плавиковая и соляная, получение соляной кислоты в промышленности, свойства; получение хлоридов.

Кислородные соединения галогенов – оксиды и кислородсодержащие кислоты. Оксиды хлора:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , их получение, свойства. Оксиды брома и иода. Кислородсодержащие кислоты хлора, брома, иода и их соли, состав, свойства. Хлорноватистая кислота, ее соли. Хлористая, хлорноватая, хлорная кислоты и их соли, способы получения. Сравнение термической устойчивости, силы кислот и окислительных свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора.

Кислородсодержащие кислоты брома, иода и их соли, состав, свойства. Получение бромной кислоты с использованием фторидов ксенона. Иодные кислоты, их гидратные формы, получение кислот и их солей. Межгалогенные соединения, полигалогениды, их получение и свойства, структура.

### ***Модуль 8. Химия кислорода, серы и элементов подгруппы селена***

Общая характеристика главной подгруппы шестой группы.

*Кислород и его соединения.* Строение молекулы кислорода с позиции метода МО. Получение кислорода в лаборатории и промышленности, жидкий кислород. Физические и химические свойства молекулярного кислорода, его применение. Важнейшие оксиды металлов и неметаллов, классы оксидов, типы химической связи в них, физические и химические свойства оксидов. Вода как важнейшее соединение кислорода, роль воды в биосфере и геосфере. Получение, строение молекулы воды. Физические и химические свойства обычной и тяжелой воды. Ассоциация молекул воды, радиолиз, термическая диссоциация.

Пероксиды и надпероксиды, их получение, свойства и применение. Пероксид водорода, строение, термическая устойчивость, диссоциация в водном растворе, окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в кислой и щелочной средах. Получение и применение пероксида водорода в технике, медицине. Пероксиды, надпероксиды металлов, их применение. Озон, его свойства, строение, получение; применение для озонирования воды и воздуха, применение в качестве окислителя в синтезе. Озоны, их получение, свойства и применение.

*Сера, соединения серы.* Формы нахождения серы в природе, получение и применение серы. Сера: аллотропные модификации, диаграмма состояния, соединения с металлами и неметаллами (галогениды, гидриды, оксиды, сульфиды). Тионил-, сульфурилгалогениды, получение, свойства. Оксиды серы(IV, VI), их строение, физические и химические свойства. Сероводород, сульфаны; кислотно-основные свойства водных растворов водородных соединений серы; сульфиды, полисульфиды, получение и свойства. Кислородсодержащие кислоты и их соли. Одноядерные кислоты серы: сульфоксиловатая кислота; сернистая кислота, строение, получение, свойства. Сульфиты и гидросульфиты, их термическая устойчивость, окислительно-восстановительные свойства, гидролиз в водных растворах. Семейство серной кислоты: кислоты серная, тиосерная, надсерная и их соли; фторсульфоновая, нитрозилсерная кислоты. Серная кислота как одна из важнейших минеральных кислот, ее применение. Свойства серной кислоты, контактный и нитрозный промышленные методы получения, сульфаты и гидросульфаты металлов, влияние природы катиона на термическую устойчивость сульфатов. Кислота тиосерная, тиосульфаты. Получение, строение и свойства тиосульфата натрия. Многоядерные кислоты серы со связями кислород–сера: пиросерная, трисерная, надсерная; со связями сера–сера: гидросернистая, пиросернистая, дитионовая, полиотионовые кислоты.

*Элементы подгруппы селена.* Нахождение элементов подгруппы селена в природе, методы получения простых веществ. Агрегатное состояние, строение, свойства простых веществ. Водородные соединения, селениды, теллуриды.

Оксиды  $\text{EO}_2$ ,  $\text{EO}_3$  селена и теллура. Сравнение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов, гидроксидов четырех- и шестивалентных серы, селена и теллура. Соли халькогенов в степени окисления +4, +6. Полоний – радиоактивный элемент. Проявление вторичной периодичности в свойствах кислородных соединений элементов главной подгруппы шестой группы.

**Модуль 9. Химия азота, фосфора. Общая характеристика химии элементов подгруппы мышьяка**

Общая характеристика элементов главной подгруппы пятой группы.

*Химия типических элементов – азота, фосфора.* Распространенность и формы нахождения азота в природе, получение азота в лаборатории и промышленности, применение молекулярного азота, проблема связывания атмосферного азота (роль нитрогенильных комплексов). Физические и химические свойства молекулярного азота. Строение молекулы азота в методах МО и валентных схем (ВС).

Галогениды азота, их свойства. Ионные, ковалентные, металлоподобные нитриды: получение, свойства. Водородные соединения азота: аммиак, гидразин, гидроксилламин, азотистоводородная кислота и их соли. Сравнение основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду водородных соединений азота. Аммиак: строение, физические и химические свойства, получение в лаборатории и промышленности; гидроксид аммония, соли аммония, их получение и свойства. Применение аммиака и солей аммония. Получение, свойства и применение гидразина, гидроксилламина и их солей. Получение и свойства азотистоводородной кислоты и азидов.

Кислородные соединения азота. Строение, получение и закономерности в изменении свойств оксидов азота:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Строение и свойства азотистой кислоты, получение, кислотные и окислительно-восстановительные свойства, нитриты. Азотная кислота: строение молекулы, физические и химические свойства, получение в промышленности. Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты металлами от концентрации кислоты и природы металла. Нитраты, получение, свойства, их роль в технике. Термическое разложение нитратов аммония и металлов.

Формы нахождения фосфора в природе. Аллотропные модификации фосфора. Получение и применение красного и белого фосфора в промышленности. Строение белого и красного фосфора, физические и химические свойства. Взаимодействие фосфора с металлами и неметаллами. Водородные соединения фосфора. Получение и свойства фосфина, соли фосфония. Оксиды фосфора(III, V): получение, строение молекул, свойства. Кислородсодержащие кислоты фосфора. Одноядерные кислоты фосфора и их соли: фосфорноватистая кислота и гипофосфиты; фосфористая кислота и фосфиты; фосфорная кислота и фосфаты; получение, строение, свойства. Многоядерные кислоты фосфора со связями  $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ : полиметафосфорные кислоты (ди-, три-, гексаметафосфорные кислоты, линейные и циклические), полиметафосфаты; полифосфорные кислоты (диортофосфорная кислота), полифосфаты; надфосфорная кислота, перфосфаты. Многоядерные кислоты фосфора со связями  $-\text{P}-\text{P}-$ : фосфорноватая кислота,

гипофосфаты. Сравнение кислотных, окислительно-восстановительных свойств и термической устойчивости кислородсодержащих кислот фосфора(I, III, V). Фосфорные удобрения и моющие средства на основе фосфатов.

*Элементы подгруппы мышьяка.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы мышьяка. Минералы мышьяка (реальгар, аурипигмент), сурьмы (сурьмяный блеск), висмута (висмутовый блеск). Получение простых веществ из природного сырья. Физические и химические свойства, применение мышьяка, сурьмы, висмута. Сплавы сурьмы и висмута.

Водородные соединения элементов подгруппы мышьяка: получение, строение, свойства. Арсениды, антимониды, висмутиды, получение, свойства. Галогениды элементов(III, V) подгруппы мышьяка, получение, гидролиз. Соединения трехвалентных элементов подгруппы мышьяка: оксиды, гидроксиды, оксо-соли; сульфиды и тиосоли. Проявление амфотерных свойств соединениями мышьяка. Важнейшие соединения висмута(III). Соединения пятивалентных элементов подгруппы мышьяка: оксиды, мышьяковая и сурьмяная кислоты, арсенаты и антимонаты; висмутаты, их получение и свойства как сильнейших окислителей. Сульфиды и тиосоли мышьяка(V) и сурьмы(V). Состояние сурьмы(V) в водных растворах.

Сопоставление состава, строения, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств одготипных соединений элементов(V, III) подгруппы мышьяка (простых веществ, гидридов, галогенидов, оксидов, кислородсодержащих кислот).

#### ***Модуль 10. Химия углерода, кремния, бора, благородных газов***

Общая характеристика элементов главной подгруппы четвертой группы, переход в подгруппе от неметаллических (углерод, кремний) к металлическим свойствам (германий, олово, свинец).

*Химия характеристических элементов – углерода и кремния.* Формы нахождения углерода в природе, способность углерода образовывать связи С–С различной кратности, многообразии органических и неорганических соединений углерода.

Аллотропические формы углерода (графит, алмаз, карбин, фуллерены, графен): получение, структура, свойства, применение. Активированный уголь как адсорбент. Соединения углерода с металлами и неметаллами. Важнейшие карбиды, их классификация по типу химической связи, применение карбидов в технике и химической промышленности в качестве тугоплавких, высокотвердых материалов. Галогениды углерода: четыреххлористый углерод, хлороформ, фторпроизводные углерода и их применение. Металлоорганические соединения углерода.

Кислородные соединения углерода: оксид углерода(II), строение молекулы (методы МО и ВС), получение, химические свойства. Карбонилы переходных элементов, получение, строение, свойства. Применение оксида углерода(II) в химической промышленности и в качестве топлива. Оксид углерода(IV), получение, строение молекулы, физические и химические свойства, применение. Семейство угольной кислоты: угольная, карбаминовая кислоты, карбамид, тиоугольная и надугольная кислоты. Угольная кислота, ее строение и свойства.

Карбонаты, гидрокарбонаты, их гидролиз, термическая устойчивость. Получение соды (аммиачный и сульфатный методы) и поташа. Получение и применение карбамида (мочевины). Соединения семейства синильной кислоты: дициан, цианистый водород, цианамид, цианат водорода, роданистый водород. Синильная кислота, простые и комплексные цианиды. Цианамиды щелочных и щелочноземельных элементов. Роданистоводородная кислота и ее соли.

Основные кремнийсодержащие минералы: кварц, силикаты, алюмосиликаты (полевой шпат, слюда, асбест, каолин). Получение кремния, кристаллическая структура кремния, физические и химические свойства, кремний как полупроводник. Соединения кремния с металлами и неметаллами: силициды, их классификация по типу химической связи, применение; галогениды, гексафторокремниевая кислота, ее соли. Карбид кремния и материалы на его основе. Силаны, получение, свойства, применение. Кислородные соединения кремния: оксид кремния(IV), его полиморфные модификации; кремниевые кислоты, золь и гель кремниевой кислоты, силикаты, их гидролиз, природные силикаты. Основные типы структур силикатов: островные, цепные, слоистые, трехмерные. Искусственные силикаты: стекла, ситаллы, цементы; принципы промышленного получения стекла и цемента. Сравнение свойств кислородных соединений и галогенидов углерода и кремния. Важнейшие кремнийорганические соединения: силиоксан, силиконы, их применение в технике.

*Бор и его соединения.* Общая характеристика элементов главной подгруппы третьей группы периодической системы. Минералы бора, получение и свойства бора, модификации бора, его физические и химические свойства, использование бора в ядерной энергетике. Соединения бора с металлами и неметаллами: карбид бора, нитрид бора – гексагональный и кубический, бориды металлов. Галогениды бора, получение, свойства; тетрафтороборная кислота, ее соли. Боразол как аналог бензола. Получение, строение, свойства диборана, рассмотрение химической связи в диборане в методе МО (трехцентровые двухэлектронные связи). Гидридобораты металлов. Кислородные соединения бора: оксид бора, борные кислоты, их соли, полибораты, получение, строение, гидролиз. Эфиры борной кислоты. Применение буры. Диагональное сходство свойств соединений бора и кремния.

*Химия благородных газов.* Общая характеристика главной подгруппы 8-й группы. Нахождение благородных газов в природе. Способы получения и свойства благородных газов, закономерности в изменении их физических и химических свойств. Клатраты благородных газов. Соединения ксенона(II, IV, VI, VIII): фториды, оксиды, кислородсодержащие кислоты и их соли. Химическая связь во фторидах ксенона ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ) в рамках теории МО (трехцентровая четырехэлектронная связь в соединениях инертных газов). Окислительные свойства фторидных и кислородных соединений ксенона. Применение благородных газов. Общая характеристика *p*-элементов (неметаллов).

### **Модуль 11. Общие свойства металлов. Химия s- и p-металлов**

Металлы, распространение в природе, методы получения из природных соединений, очистка, физические и химические свойства. Сплавы, получение,

понятие о физико-химическом анализе, диаграммы плавкости. Сплавы на основе твердых растворов замещения и внедрения, эвтектик, интерметаллидов. Применение металлов и сплавов.

*Щелочные элементы и их соединения.* Общая характеристика элементов главной подгруппы первой группы. Нахождение в природе щелочных элементов, важнейшие минералы, получение и свойства щелочных металлов. Изменение химической активности щелочных металлов в ряду литий–цезий по отношению к воде, кислороду, азоту. Соединения щелочных элементов: оксиды, пероксиды, супероксиды, озониды, нитриды, гидриды; гидроксиды, их получение, строение, свойства, применение; соли щелочных металлов (нитраты, сульфаты, галогениды), комплексные соединения. Изменение силы оснований в растворе, термической устойчивости карбонатов, нитратов, сульфатов в ряду щелочных элементов. Особенности химии лития. Биологическая роль соединений щелочных элементов, применение их в промышленности, калийные удобрения.

*Щелочноземельные элементы и их соединения.* Общая характеристика элементов главной подгруппы второй группы. Сравнительная характеристика свойств щелочноземельных металлов и их соединений. Получение, свойства металлического бериллия. Оксид, гидроксид бериллия, их амфотерность. Средние и основные соли бериллия, оксобериллаты, их гидролиз; комплексные соли бериллия. Галогениды бериллия, получение, строение, свойства. Токсичность бериллия и его соединений.

Минералы магния, получение магния из минерального сырья, физические и химические свойства металлического магния. Сплавы магния, их значение для современной техники. Оксид и гидроксид магния, соли, гидролиз солей магния. Галогениды, получение безводных галогенидов магния, магнезиальный цемент. Диагональное сходство свойств соединений магния и лития.

Элементы подгруппы кальция. Минералы кальция (известняк, мел, мрамор, гипс), стронция (целестин, стронцианит), бария (тяжелый шпат, витерит), получение металлов, их физические и химические свойства. Гидриды элементов подгруппы кальция, получение, свойства, применение. Оксиды и гидроксиды (гашеная и негашеная известь), галогениды, нитраты, малорастворимые сульфаты, карбонаты, оксалаты. Закономерности в изменении свойств соединений щелочноземельных элементов: кислотно-основных, комплексообразующих, растворимости, энергии гидратации ионов, термической устойчивости карбонатов, сульфатов, нитратов в ряду кальций–барий. Жесткость воды (временная, постоянная), методы ее устранения. Токсичность соединений бария, опасность радиоактивного заражения стронцием.

Радий, открытие радия М. Склодовской-Кюри. Выделение радия из руд, продукты радиоактивного распада радия. Общая характеристика s-металлов.

*Алюминий, элементы подгруппы галлия.* Минералы алюминия, переработка боксита. Получение металлического алюминия, физические и химические свойства алюминия. Сплавы алюминия, их применение. Оксид алюминия(III) и гидроксид алюминия, процессы его оляции и оксоляции. Получение алюминатов методом твердофазного синтеза, их свойства. Галогениды алюминия. Соли



алюминия, гидролиз солей алюминия и алюминатов; получение и строение безводных галогенидов алюминия. Комплексные соединения и двойные соли алюминия. Диагональное сходство свойств соединений бериллия и алюминия. Применение соединений алюминия.

Общая характеристика элементов подгруппы галлия. Извлечение галлия, индия, таллия из отходов производства алюминия и цветных металлов; получение, физические и химические свойства металлов, применение. Получение соединений одно- и трехвалентных элементов подгруппы галлия. Амфотерный характер оксидов и гидроксидов трехвалентных галлия, индия, таллия, их соли и комплексные соединения. Галогениды трехвалентных элементов. Применение соединений галлия, индия, таллия в полупроводниковой технике. Соединения таллия(І), сходство их с соединениями рубидия и серебра. Токсичность соединений таллия.

*Элементы подгруппы германия.* Общая характеристика элементов подгруппы германия. Распространенность германия (рассеянный элемент), олова, свинца в природе, минералы олова и свинца. Получение германия, очистка, физические и химические свойства, применение в полупроводниковой технике. Получение металлического олова, свинца, их рафинирование; физические и химические свойства металлов. Применение металлов, их сплавов.

Характеристика соединений четырехвалентных элементов подгруппы германия: диоксиды, гидроксиды, соли, галогениды, сульфиды. Диоксид германия, германиевые кислоты, германаты. Гидриды и металлоорганические соединения германия(IV). Оловянные кислоты, станнаты, тиостаннаты; диоксид свинца, его окислительные свойства, плюмбаты. Изменение кислотно-основных, окислительно-восстановительных, комплексообразующих свойств четырехвалентных элементов в ряду германий–свинец. Соединения двухвалентных элементов: их получение, состав, строение, свойства. Оксиды, гидроксиды, галогениды, оксо-соли олова(II) и свинца(II). Растворимые и малорастворимые соли свинца(II). Восстановительные свойства соединений олова(II). Применение соединений олова и свинца: сенсорные материалы, свинцовые аккумуляторы. Токсичность свинца и его соединений. Сравнительная характеристика соединений четырех- и двухвалентных элементов подгруппы германия.

## ***Модуль 12. Общая характеристика d-элементов. Соединения элементов І–IV побочных подгрупп периодической системы***

Общая характеристика d-элементов.

*Элементы подгруппы меди.* Сравнительная характеристика элементов – меди, серебра, золота; их распространение в природе, получение металлов. Переработка природных соединений меди, серебра, извлечение серебра из отходов переработки полиметаллических руд. Получение, аффинаж золота. Физические и химические свойства меди, серебра, золота, применение металлов и их сплавов, понятие о пробе металла.

Соединения меди(II): оксид, гидроксид, соли, получение, свойства, гидролиз солей. Важнейшие комплексные соединения меди(II), их состав, строение и устойчивость. Медь(II) как важнейший биометалл. Соединения меди(І): оксид,

гидроксид, получение, свойства; принцип получения солей меди(I), диспропорционирование меди(I). Соединения меди (III): купраты, периодаты и теллураты меди(III), получение, свойства. Применение соединений меди, серебра, золота.

Соединения серебра(I): оксид, гидроксид, растворимые и малорастворимые соли. Галогенидные, аммиачные и тиосульфатные комплексы серебра(I): получение, строение, устойчивость, свойства, применение их в процессах фотографирования и серебрения. Соединения серебра(II, III). Оксид золота(III), его гидраты, ауранты. Комплексные соединения золота(III), их состав, строение, свойства. Тетрахлорозолотоводородная кислота, ее соли, получение, свойства. Соединения одновалентного золота, комплексные соединения, получение, свойства.

*Элементы подгруппы цинка.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы цинка. Минералы цинка, кадмия, ртути. Получение, физические и химические свойства металлов. Применение цинка, кадмия, ртути и их сплавов, амальгамы.

Получение и свойства оксидов, гидроксидов, солей элементов подгруппы цинка; комплексные соединения цинка(II), кадмия(II), ртути(II), получение, состав, устойчивость; амидные соединения ртути. Немонотонный характер изменения кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов и солей (реакции гидролиза) в ряду цинк(II)–ртуть(II). Амфотерный характер оксида и гидроксида цинка(II). Окислительные свойства солей ртути(II). Соединения ртути(I): оксид, гидроксид, получение, строение, свойства; соли ртути(I) – нитрат, каломель, диспропорционирование ртути(I). Применение соединений цинка, кадмия, ртути. Токсичность соединений кадмия и ртути, способы демеркуризации помещений.

*Элементы подгруппы скандия и лантаноиды.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы скандия. Получение и свойства металлов, оксидов, гидроксидов, солей. Закономерности в изменении кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов и комплексообразующих свойств в ряду Sc–La. Применение металлов подгруппы скандия.

Общая характеристика редкоземельных элементов (РЗЭ). Нахождение в природе (монацит, лопарит, ксенотим, гадолинит), открытие; строение электронных оболочек атомов, характерные валентные состояния, устойчивые степени окисления лантаноидов. Деление элементов на элементы цериевой и иттриевой подгрупп. Явление лантаноидного сжатия. Получение, физические и химические свойства металлических РЗЭ, применение РЗЭ в металлургии в качестве «раскислителей», легирующих добавок.

Оксиды, гидроксиды, соли РЗЭ, двойные соли. Комплексные соединения РЗЭ, закономерность в изменении их устойчивости в ряду лантан–лютеций. Комплексные соединения с полидентатными лигандами как основа современных методов разделения и очистки РЗЭ в ионообменной хроматографии и экстракции. Разделение смесей РЗЭ с использованием метода дробной кристаллизации их солей, фракционного осаждения малорастворимых соединений, различной летучести соединений. Применение соединений РЗЭ (материалы лазерной оптики, катализаторы, люминофоры и др.).

*Элементы подгруппы титана.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы титана. Распространение в природе, минералы титана (ильменит,

рутил, перовскит), циркония и гафния (циркон); получение металлов, очистка методом иодидного рафинирования, свойства и применение металлов и сплавов на их основе.

Соединения четырехвалентных элементов подгруппы титана: оксиды и гидроксиды, оксосоли, галогениды. Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов в ряду титан–гафний. Состояние четырехвалентных титана, циркония, гафния в водных растворах, влияние pH среды на равновесие гидролиза, строение титанил-иона. Получение титанатов, цирконатов и гафнатов «сухим» способом и в водных растворах. Пьезоэлектрики на основе титанатов и цирконатов. Галогениды металлов, их получение, строение, свойства, применение; карбиды, нитриды, сульфиды и материалы на их основе. Пероксосоединения титана(IV). Комплексные соединения четырехвалентных титана, циркония, гафния, использование фтороцирконатов и фторогафнатов для разделения смесей циркония и гафния. Применение экстракции и ионообменной хроматографии для разделения и очистки циркония и гафния.

Получение оксида, гидроксида, солей титана(III), их свойства; получение соединений титана(II). Сравнение окислительно-восстановительной устойчивости соединений титана(IV, III, II). Применение соединений титана, циркония, гафния.

### ***Модуль 13. Соединения элементов V–VIII побочных подгрупп периодической системы***

*Элементы подгруппы ванадия.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы ванадия, валентные состояния атомов элементов. Нахождение элементов в природе; получение, физические и химические свойства и применение металлов.

Соединения пятивалентных элементов: оксиды, гидроксиды, оксосоли, получение, свойства. Влияние pH среды на состояние ионов элементов пятой группы в водных растворах: оксоанионы, полиоксоанионы, оксокатионы. Ванадаты, ниобаты, танталаты: получение, свойства; галогениды элементов. Комплексные соединения ванадия, ниобия, тантала; способы разделения ниобия и тантала. Закономерности в изменении кислотно-основных, окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств в ряду пятивалентных ванадий–тантал. Пероксидные соединения ванадия. Соединения ванадия (II, III, IV): получение оксидов, гидроксидов, солей, оксосолей; состояние ионов в растворе, в солях; гидролиз соединений ванадия с различными степенями окисления. Сопоставление окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений ванадия с различными степенями окисления: +5, +4, +3, +2. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления, кластерные соединения ниобия и тантала.

*Элементы подгруппы хрома.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы хрома. Валентные состояния элементов шестой группы. Минералы хрома (хромистый железняк), молибдена (молибденит), вольфрама (шеелит, вольфрамит). Получение, физические и химические свойства и применение металлов.

Кислородные соединения шестивалентных элементов подгруппы хрома, оксиды, гидроксиды, биядерные и полиядерные оксосоединения. Оксид хрома(VI),

получение, свойства. Кислотно-основное равновесие в водных растворах хроматов в зависимости от pH. Получение хроматов в промышленности. Оксиды молибдена(VI) и вольфрама(VI), получение, свойства. Молибденовая и вольфрамовая кислоты, полимеризация анионов молибденовой и вольфрамовой кислот в кислых растворах их солей; изо- и гетерополисоединения молибденовой и вольфрамовой кислот, получение, строение, свойства и применение. Закономерности в изменении кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств в ряду шестивалентных элементов хром–вольфрам. Серусодержащие соединения хрома, молибдена, вольфрама: сульфиды, тиосоли (тиомолибдаты и тиовольфраматы). Пероксосоединения хрома. Галогениды, оксогалогениды элементов(VI) подгруппы хрома.

Соединения хрома, молибдена, вольфрама в низших степенях окисления. Соединения хрома(III): оксид, гидроксид, их амфотерный характер; соли, оксо-соли, получение, свойства, реакции гидролиза. Гидратная изомерия солей хрома(III). Комплексные соединения и двойные соли хрома(III) (квасцы). Оксид, гидроксид хрома(II); получение солей хрома(II) (хлорид, сульфат, ацетат). Восстановительные свойства соединений двухвалентного хрома. Кислородные соединения молибдена и вольфрама в низших степенях окисления: оксиды, молибденовые и вольфрамовые «сини», вольфрамовые бронзы.

Сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома со степенями окисления +2, +3, +6.

*Элементы подгруппы марганца.* Сравнительная характеристика элементов подгруппы марганца. Валентные состояния марганца, технеция, рения. Минералы марганца, открытие рения, синтез технеция. Получение металлов, свойства и применение металлического марганца и его сплавов.

Оксиды, гидроксиды, оксосоли семивалентных элементов, получение, свойства; закономерности в изменении кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств в ряду Mn–Re. Марганцовая кислота, перманганаты, получение и свойства перманганата калия. Влияние на окислительную способность перманганата концентрации ионов водорода в водных растворах. Пертехнаты и перренаты, получение, состав и свойства. Соединения марганца(VI): марганцовистая кислота и манганаты(VI), получение, свойства, применение, окислительно-восстановительные свойства. Соединения четырехвалентных элементов подгруппы марганца: диоксиды, гидроксиды, соли, получение и свойства, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в ряду Mn–Re. Оксид марганца(IV), манганаты(IV). Амфотерность диоксида марганца и окислительно-восстановительные реакции с его участием.

Соединения элементов подгруппы марганца в низших степенях окисления: оксиды, гидроксиды, соли, оксосоли, комплексы марганца(II, III), их получение, свойства. Кластерные соединения рения.

Сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца (и его аналогов) в различных степенях окисления. Применение соединений элементов подгруппы марганца.

*Элементы семейств железа и платиновых металлов.* Сравнительная характеристика элементов семейства железа. Валентные состояния элементов триады железа, характер изменения устойчивости высшей степени окисления в ряду железо–никель. Минералы железа (магнетит, гематит, сидерит, пирит), кобальта (кобальтин), никеля (пентландит). Получение железа восстановлением железных руд водородом или природным газом; процесс получения чугуна и стали. Получение кобальта и никеля из сульфидных руд. Физические и химические свойства железа, кобальта, никеля, применение металлов. Соединения двухвалентных элементов: оксиды, гидроксиды, соли, комплексы, получение, свойства. Гидроксид железа(II), соли железа(II) (сульфат, соль Мора, хлорид, карбонат, оксалат). Соли кобальта(II) и никеля(II). Важнейшие соединения трехвалентных элементов триады: оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения. Оксид железа(III), смешанные оксиды. Гидроксид железа(III), получение и свойства; ферраты(III), их применение. Соли железа(III), гидролиз солей. Фторид кобальта(III). Сравнение устойчивости комплексных соединений кобальта(II) и кобальта(III). Карбонилы кобальта и никеля. Получение соединений железа(VI), ферраты(VI), их окислительные свойства. Сравнение кислотных и окислительно-восстановительных свойств соединений железа со степенями окисления +2, +3, +6.

Роль отечественных ученых в изучении химии платиновых элементов (К.К. Клаус, Л.А. Чугаев, И.И. Черняев). Сравнительная характеристика элементов семейства платиновых металлов, значение комплексных соединений в химии платиновых элементов. Закономерности в изменении устойчивости характерных степеней окисления в соединениях платиновых элементов (в триадах и диадах). Извлечение элементов группы платиновых металлов из руд, разделение смеси соединений платиновых металлов; получение, физические и химические свойства металлов, способы перевода их в раствор, применение металлов. Важнейшие бинарные соединения платиновых элементов – оксиды, галогениды, халькогениды. Разнообразие комплексных соединений платиновых металлов. Соединения рутения и осмия в степени окисления +8, +6. Соли родия(III) и иридия(III). Соединения палладия(II), платины(II) и платины(IV), их строение и свойства. Амидо- и гидроксореакции комплексов платины(IV). Гексахлороплатиноводородная кислота и ее соли. Инертность комплексов платины, явление геометрической изомерии, эффект трансвлияния Черняева. Применение соединений платиновых металлов в химической технологии и медицине.

### **Общие указания к выполнению лабораторных работ**

Студенты первого курса уже имеют навыки проведения лабораторного эксперимента, так как ими выполнен практикум по физико-химическим основам неорганической химии (Скорик Н.А., Козик В.В. Общая химия : лабораторные, семинарские и практические занятия : учеб. пособие. Томск : Том. гос. ун-т, 2004. 448 с.), поэтому из вопросов техники лабораторных работ

в данном пособии кратко рассматриваются приемы работы в химической лаборатории. Основной задачей практикума по курсу неорганической химии является приобретение навыков самостоятельного проведения химического эксперимента при соблюдении требований техники безопасности. Все работы, за небольшим исключением, выполняются студентами индивидуально. Приступая к работе в лаборатории, следует строго соблюдать основные правила.

1. Перед началом лабораторной работы изучить «Инструкцию по технике безопасности и правилам поведения в химической лаборатории» и расписаться в журнале учета прохождения студентами инструктажа по технике безопасности. Особое внимание следует обращать на дополнительные указания по технике безопасности в описании опытов (тяга, защитные очки и пр.).

2. Рабочее место не загромождать и содержать его в чистоте.

3. При обращении с неизвестными веществами проявлять повышенную осторожность, нельзя пробовать вещества на вкус.

4. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку или колбу с раствором держать отверстием в сторону, а не к себе или к соседу, так как может произойти выброс жидкости.

5. Определять запах вещества следует, не вдыхая пары, а направляя их к себе легким движением руки.

6. Все опыты с летучими ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу, с органическими растворителями работать вдали от нагревательных приборов.

7. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается принимать пищу и заниматься посторонними делами.

8. Не разуклоптовывать приготовленные лаборантами штативы с реактивами, не путать пробки и пипетки, не оставлять открытыми сосуды с реактивами и растворами.

9. Пролитые, просыпанные реактивы на столах или на полу необходимо немедленно убрать. Если кислота пролита на стол или на пол, ее следует нейтрализовать щелочью или содой.

10. Набирать ядовитые и едкие жидкости в пипетки следует только с помощью резиновой груши.

11. Брать твердую щелочь необходимо пинцетом или щипцами, при измельчении сухой щелочи следует надевать предохранительные очки.

12. Нельзя употреблять для опытов вещества из сосудов и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

13. Нужно уметь оказывать первую помощь пострадавшему, используя имеющуюся в химической лаборатории медицинскую аптечку.

14. Сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем или специальной ложечкой. При наливании растворов из склянок следует держать последние таким образом, чтобы этикетка была повернута вверх (во избежание ее загрязнения).

15. Для успешного выполнения опыта необходимо строго следовать алгоритму работы: брать указанное количество реагентов, соблюдать последовательность операций нагревания, охлаждения, внесения реагентов в реакционную смесь и др. Если в руководстве не указано количество вещества для проведения опыта, то необходимо применять разбавленные растворы, использовать для опыта несколько кристаллов соли, 1–2 гранулы металла.

16. После окончания работы необходимо вымыть химическую посуду, навести порядок на рабочем месте, выключить воду, электроприборы, спиртовки, газ, вымыть руки, сдать рабочее место дежурному.

### **Правила оформления отчета по лабораторной работе**

Отчет о выполнении лабораторной работы оформляется в лабораторном журнале с описанием наблюдений, уравнениями всех химических реакций, письменными ответами на поставленные вопросы, выводами о свойствах соединений. При оформлении отчета следует соблюдать общие правила оформления текстовых документов, титульных листов, таблиц, рисунков в соответствии с требованиями, принятыми в университете. Так, в ТГУ рекомендации по библиографическому описанию документов (общие требования и правила составления) утверждены и введены в действие приказом ректора от 27.10.2010 г. № 478. Этот стандарт доводится до сведения каждого студента на первом занятии, он находится на доске объявлений лаборатории, его можно найти в библиотеке университета. Образец титульного листа тетради с отчетами по лабораторным работам приведен в приложении 14 и включает следующие сведения: наименование учебного заведения, название лабораторного журнала, сведения о выполняющем лабораторные работы студенте и преподавателе, место и год выполнения. Если отчет по лабораторной работе составляется на отдельных листах, то в нем также должны содержаться указанные сведения.

Отчет по лабораторной работе должен включать следующие разделы:

- дата выполнения работы, ее номер и название;
- цель работы, задачи;
- краткие теоретические сведения;
- номер и название опыта;
- описание хода опыта (дается несколькими предложениями), недопустимо дословное переписывание инструкции по выполнению опыта из пособия в отчет;
- уравнения всех химических реакций в молекулярной и ионной (для реакций в растворах) формах;
- схема используемой в работе установки и результаты расчетов;
- подробное описание наблюдаемых явлений (образование или растворение осадка, выделение или поглощение газа, изменение окраски вещества или раствора, тепловые эффекты и др.). Наблюдения должны быть записаны в краткой форме;

– комментарии и выводы, включая ответы на вопросы данного практикума, приведенные в описании опытов, в которых необходимо указать и объяснить: характер кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов, закономерности изменения их свойств в ряду элементов; окислительно-восстановительные свойства соединений; комплексообразующие свойства рассматриваемого элемента; термическую устойчивость соединений, их растворимость, окраску и др.;

– ответы на вопросы компетентностного содержания; ответы на вопросы и упражнения, заданные в подготовке к лабораторной работе, лучше оформлять в отдельной тетради.

В отчете необходимо также использовать справочный материал: привести значение произведения растворимости малорастворимого электролита (в русскоязычной литературе для произведения растворимости часто используют обозначение ПР, ИЮПАК рекомендует применять обозначение  $K_s^o$ ) и показать условия осаждения или растворения осадка с учетом ПР; при объяснении реакций гидролиза указать сопряженные пары кислота / основание, значения констант кислотности или основности, констант гидролиза; для окислительно-восстановительных процессов привести уравнения полуреакций, а в случае твердофазных или газофазных процессов – уравнения электронного баланса; указать величины восстановительных стандартных электродных потенциалов пар; при изучении реакций комплексообразования следует указать значения констант нестойкости или констант устойчивости комплексов. Справочные величины необходимо использовать в контексте обсуждения результатов опыта, в комментариях и выводах. Отчет следует оформлять разборчивым почерком, без сокращений слов, за исключением общепринятых обозначений.

В данном пособии имеются задания, при выполнении которых необходимо построить графические зависимости между соответствующими величинами и проанализировать их. При графической обработке экспериментальных или теоретических данных применяется прямоугольная система координат. По оси абсцисс обычно откладывают независимую переменную  $x$  (аргумент), по оси ординат – измеряемую величину  $y$  (функцию). Наносимые на график экспериментальные точки должны быть хорошо заметны. График строится только на миллиметровой бумаге карандашом. Построение графиков с использованием компьютера рекомендуется выполнять в программе Microsoft Excel. На координатных осях следует указать название и единицу измерения откладываемой по данной оси величины.

Необходимо выбрать удобную для нанесения результатов измерения цену деления шкалы. Значения шкалы наносятся равномерно, например 0, 10, 20, 30, 40... или 0, 20, 40, 60, 80... При этом каждое последующее деление превышает предыдущее на одно и то же значение, которое называется «ценой делений шкалы», в приведенных примерах оно равно 10 и 20. При нанесении шкалы на оси координат необязательно начинать с нулевого значения.

Кривая должна занимать почти все поле чертежа. Для этого при разметке осей следует брать округленные значения  $x$  и  $y$ , лежащие в интервале экспериментальных данных. Например, если  $x$  изменяется в пределах от 5,0 до



25,0 единиц, а  $y$  – соответственно от 100 до 80 единиц, то ось абсцисс целесообразно ограничить слева значением 0,0, справа – значением 25,0–30,0, а ординату – значениями 110 и 75 (рис. 1).

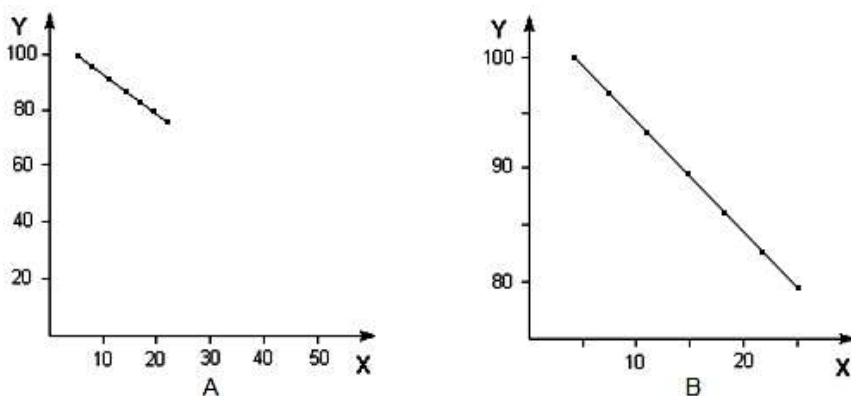


Рис. 1. Пример изображения опытных данных в неудачно (А) и удачно (В) выбранном масштабе

Поскольку результаты опыта в той или иной степени неточны, то на графике всегда будет наблюдаться разброс точек. Экспериментальную кривую следует проводить таким образом, чтобы она была максимально приближена ко всем нанесенным точкам, т.е. кривая, выражающая зависимость  $y = f(x)$ , должна быть плавной. При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в этой области следует считать ошибочным. Соотношение масштабов по координатным осям следует выбирать таким, чтобы кривая не была очень крутой или же очень пологой.

Если график построен в редакторе Microsoft Excel, то необходимо привести уравнение прямой  $y = b + ax$ , где коэффициент  $a$  – тангенс угла наклона прямой к оси  $X$ ,  $b$  – ордината точки пересечения прямой с осью  $Y$  (см. рис. 1). Для оценки достоверности используется квадрат коэффициента корреляции Пирсона ( $R^2$ ). Если он равен единице, то уравнение линейной зависимости является удачным и точки лежат строго на прямой.

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и изучить теорию вопроса, относящуюся к данной работе. После исправления преподавателем допущенных ошибок в отчете, успешной его защиты студенту выставляется оценка в баллах с учетом качества подготовки и проведения эксперимента, оформления отчета, знания теоретического материала по теме и выявленного уровня понимания компетентностных заданий.

**НОМЕНКЛАТУРА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

# Тема 1. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## 1.1. Теоретическая часть

Химическая номенклатура складывается из формул и названий, переход между этими составляющими определяется системой номенклатурных правил. Трудно создать совершенные правила номенклатуры, чтобы с их помощью характеризовать состав, строение, свойства веществ, природу связи в них. В настоящее время химики различных стран используют номенклатуру, рекомендованную в 1961 г. Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC, ИЮПАК). В основе этой номенклатуры – разделение элементов на электроположительные и электроотрицательные (катионы и анионы): в формулах сначала записывают катион, потом – анион, элементы располагают в порядке увеличения их электроотрицательности. В формулах химических соединений на первое место всегда ставится электроположительная составляющая, например  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ . В порядке исключения пишут  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; в кислотах на первое место всегда ставят водород, независимо от электроотрицательности (ЭО, ЕА) других элементов. Эта номенклатура адаптируется к особенностям языка и национальным традициям и может рассматриваться как возможность достижения международной унификации и однозначности названий для всех типов соединений.

Систематическая номенклатура ИЮПАК стремится передать в названии состав соединения, т.е. его эмпирическую формулу, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – триоксид дихрома, или оксид хрома(III), а также, если это возможно, строение соединения. По правилам ИЮПАК для распространенных кислот, их анионов, солей разрешается использование традиционных названий (азотная кислота, нитрат калия, мышьяковистая кислота и др.), допускается небольшое число специальных названий (вода, аммиак, гидроксилламин), тривиальных названий (сода, медный купорос, едкий натр).

Вопросы химической номенклатуры все время совершенствуются. Для того чтобы читать, общаться в области неорганической химии, следует знать не только традиционные, но и систематические названия соединений. Приведем общие правила номенклатуры неорганических соединений, которые рекомендованы ИЮПАК. Систематическое название соединений общей формулы



строится по типу



т.е. путем последовательного перечисления составных частей с соответствующими числовыми приставками перед ними. Систематические названия простых веществ складываются из числовой приставки, указывающей число атомов элемента (числовая приставка *моно-* опускается), и названия элемента:

Ca – кальций;

$\text{O}_2$  – диоксигород;

$\text{Li}_2$  – дилитий;

$\text{S}_8$  – октасера.

Для некоторых простых веществ используются специальные названия: Р<sub>4</sub> – белый фосфор, О<sub>3</sub> – озон, С (куб.) – алмаз и т.д. Систематические названия сложных веществ, в формулах которых на первом месте стоит обозначение электроположительной составляющей, а на втором – электроотрицательной, складываются из названия в именительном падеже электроотрицательной части и названия в родительном падеже электроположительной части. В название одноэлементной электроотрицательной части входит суффикс *-ид*, многоэлементной – *-ат* (по правилам номенклатуры комплексных соединений). Названия одноэлементной положительной части строятся из русского названия элемента с указанием его степени окисления (СО) римской цифрой в скобках или его заряда в случае многоатомных катионов. Названия многоэлементных электроположительных частей формируются по правилам номенклатуры комплексных соединений. Систематические названия некоторых сложных веществ:

Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – триоксид димарганца;	SnCl <sub>4</sub> – тетрахлорид олова;
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – триоксодисульфат динатрия;	Cl <sub>3</sub> N – нитрид трихлора;
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – тетраоксофосфат триводорода;	AuCu <sub>3</sub> – тримедьзолото;
S <sub>n</sub> Cl <sub>2</sub> – дихлорид полисеры.	

В общем, названия сложных соединений, в которых элементы соединяются в различных количественных соотношениях, строятся несколькими способами, а не только систематическим:

FeCl<sub>3</sub> – трихлорид железа, хлорид железа(III) (предпочтительно), хлорид железа(+3) (используется редко), хлорное железо (не рекомендуется, если элемент может существовать более чем в двух валентных состояниях);

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – тетраоксид трижелеза или (Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>)O<sub>4</sub> – оксид железа(III)-железа(II);

MnO<sub>2</sub> – диоксид марганца или оксид марганца(IV);

CuSO<sub>4</sub> – тетраоксосульфат меди или сульфат меди(II);

K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> – тетраоксорутенат(VI) калия;

Na<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> – 40-оксододекавольфрамат(VI) натрия;

NaOH – гидроксид натрия;

NaNH<sub>2</sub> – амид натрия.

Правила ИЮПАК для кислот кроме систематических форм названия разрешают пользоваться также традиционными, хотя предпочтение отдается систематической форме, особенно для необычных кислот. Так, соединение H<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>], рассматриваемое как комплексное, по систематической номенклатуре должно быть названо тетраоксосульфатом водорода или тетраоксосульфатом диводорода. Но наиболее кратким и удобным является традиционное название этого соединения – серная кислота. Для распространенных кислот и их анионов вместо систематических используются традиционные названия, например:

Кислота	Анион
HClO – хлорноватистая;	ClO <sup>-</sup> – гипохлорит-;
HClO <sub>2</sub> – хлористая;	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – хлорит-;
HClO <sub>3</sub> – хлорноватая;	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – хлорат-;

$\text{HClO}_4$  – хлорная;  
 $\text{HNO}_2$  – азотистая;  
 $\text{HNO}_3$  – азотная;  
 $\text{HPO}_3$  – метафосфорная;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная;  
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – дисерная;

$\text{ClO}_4^-$  – перхлорат-;  
 $\text{NO}_2^-$  – нитрит-;  
 $\text{NO}_3^-$  – нитрат-;  
 $\text{PO}_3^-$  – метафосфат-;  
 $\text{PO}_4^{3-}$  – ортофосфат-;  
 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  – дисульфат-.

Для  $\text{HN}_3$  применяют название «азидоводород», а для его водного раствора – «азидоводородная кислота».

Названия солей распространенных кислот строятся на основе традиционных названий анионов кислот:

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  – ортофосфат натрия;

$\text{KClO}_3$  – хлорат калия и т.д.

В названии кислых и основных солей употребляются приставки *гидро-* и *гидроксо-* соответственно:

$\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$  – гидросульфат свинца(II);

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат натрия;

$(\text{PbOH})\text{ClO}_4$  – гидроксоперхлорат свинца(II).

Для ряда кислот удобными являются систематические названия:

$\text{HReO}_4$  – тетраоксорениевая(VII) кислота;

$\text{H}_2\text{ReO}_4$  – тетраоксорениевая(VI) кислота;

$\text{H}_4\text{XeO}_6$  – гексаоксоксеноновая(VIII) кислота.

В более простых случаях название лиганда  $\text{O}^{2-}$  опускается:

$\text{HMnO}_4$  – марганцовая(VII) кислота;

$\text{H}_2\text{MnO}_4$  – марганцовая(VI) кислота;

$\text{H}_3\text{MnO}_4$  – марганцовая(V) кислота.

Для некоторых катионов и анионов вместо систематических применяются специальные названия, которые требуют запоминания:

#### Катионы

$\text{H}^+$  – гидро-;

$\text{H}_3\text{O}^+$  – оксоний-;

$\text{NH}_4^+$  – аммоний-;

$\text{N}_2\text{H}_5^+$  – гидразиний(1+)-;

$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  – гидразиний(2+)-;

$\text{NH}_3\text{OH}^+$  – гидроксиламмоний-.

$\text{NO}^+$  – нитрозил-;

$\text{NO}_2^+$  – нитроил-;

$\text{O}_2^+$  – диоксигенил;

$\text{UO}_2^{2+}$  – уранил-;

$\text{VO}^{2+}$  – ванадил-;

#### Анионы

$\text{CN}^-$  – цианид-;

$\text{CN}_2^{2-}$  – цианамид-;

$\text{HO}_2^-$  – гидропероксид-;

$\text{HS}^-$  – гидросульфид-;

$\text{N}_3^-$  – азид-;

$\text{I}_3^-$  – трийодид(1-)-;

$\text{HF}_2^-$  – гидродифторид-;

$\text{NH}_2^-$  – имид-;

$\text{NH}_2^-$  – амид-;

$\text{NCS}^-$  – тиоцианат-;

$\text{O}_2^{2-}$  – пероксид-;

$\text{O}_2^-$  – надпероксид-;

$\text{O}_3^-$  – озонид-;

$\text{OH}^-$  – гидроксид-;

$\text{OCN}^-$  – цианат-;

$\text{CNO}^-$  – фульминат-;

$\text{S}_2^{2-}$  – дисульфид-;

$\text{C}_2^{2-}$  – ацетиленид-.

Указанные специальные названия катионов и анионов используются в названиях веществ:

$(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$  – перхлорат оксония;

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  – нитрат уранила;

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  – дигидроксикарбонат меди(II).

$\text{KNCS}$  – тиоцианат калия;

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  – хлорид гидразиния(1+);

Для хорошо известных веществ используются также специальные, а не систематические названия:

$\text{H}_2\text{O}$  – вода;

$\text{H}_2\text{S}$  – сероводород;

$\text{SbH}_3$  – стибин;

$\text{HN}_3$  – азидоводород и др.

$\text{NH}_3$  – аммиак;

$\text{NH}_2\text{Cl}$  – хлорамин;

$\text{SiH}_4$  – силан;

При названии комплексных соединений необходимо учитывать, что они бывают катионного, нейтрального и анионного типов. Названия катионных и нейтральных комплексов специальных окончаний не имеют, названия всех анионных комплексов оканчиваются на суффикс *-ат*, несмотря на степень окисления центрального атома. Сама СО указывается римской цифрой после названия центрального атома.

Названия анионных лигандов обязательно оканчиваются гласной о-:

$\text{Cl}^-$  – хлоро-;

$\text{S}^{2-}$  – тио-;

$\text{O}^{2-}$  – оксо-;

$\text{OH}^-$  – гидроксо-;

$\text{CN}^-$  – циано-;

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  – ацетато-;

$\text{HS}^-$  – меркапто-;

$\text{H}^-$  – гидридо-;

$\text{O}_2^{2-}$  – пероксо-;

$\text{CO}_3^{2-}$  – карбонато-.

Названия катионных и нейтральных лигандов в названиях комплексов не изменяются:

$\text{N}_2$  – диазот;

$\text{C}_2\text{H}_4$  – этилен;

$\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин;

$\text{C}_6\text{H}_6$  – бензол.

Исключение составляют лиганды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ , которые имеют специальные названия *аква* и *аммин* соответственно.

Систематическая формула комплекса имеет вид  $[\text{M}_x(\text{L}^0)_y(\text{L}^-)_z]$  (заряд комплексной частицы не указан), где М – центральный атом;  $\text{L}^0$ ,  $\text{L}^-$  – нейтральный и заряженный лиганды. Если во внутренней сфере имеются лиганды, однотипные по знаку заряда, но отличающиеся химическим составом, то они записываются в формуле комплекса в последовательности символов первых элементов их формул (числовые приставки при этом во внимание не принимаются). Так, лиганд  $\text{H}_2\text{O}$  ставится левее  $\text{NH}_3$ , лиганд  $\text{C}_2\text{H}_4$  – левее  $\text{CO}$ , т.е. соблюдается тот же порядок, который используется в сложных веществах: Kr, B, Si, C, As, H, P, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, N, O, F (в соединении двух неметаллов первое место занимает символ того элемента, который находится левее в указанном практическом ряду, например  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ).

Название комплекса строится по следующей схеме:

– перечисляются все лиганды, затем центральный атом с указанием его степени окисления римскими цифрами в скобках; соотношение между внутренней

сферой и внешними ионами указывается числовыми приставками (если это необходимо);

– во внутренней координационной сфере перечисляются сначала заряженные лиганды, затем нейтральные (записывают формулу комплексного иона в обратном порядке). Мостиковые лиганды перечисляются последними и перед ними ставится буква  $\mu$ ;

– число координированных лигандов каждого типа указывается греческими приставками *моно-*, *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. Если лиганды сложные, то применяются приставки *бис-*, *трис-*, *тетраakis-*. Приставку *моно-* часто опускают.

Название нейтральных комплексов состоит из одного слова:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородиамминплатина;

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – тетракарбонилникель;

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  – бис(циклопентадиенил)железо;

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  – декакарбонилдимарганец.

Приведем примеры названий комплексов с комплексными катионами, анионами:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  – нитрат гексаамминкобальта(III);

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4$  – сульфат нитрозилпентакваселеза(II);

$[\text{Cr}_2(\text{En})_4(\text{OH})_2]\text{Br}_4$  – бромид дигидроксотетраakis(этилендиамин) дихрома(III);

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  – бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия;

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  – тетрароданоdiamминхромат(III) аммония;

$\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  – 40-оксододекавольфрамофосфат(V) натрия;

$(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$  – 24-оксогексамолибдотеллурат(VI) аммония.

Правилами ИЮПАК утверждены некоторые групповые названия элементов: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – благородные газы; F, Cl, Br, I, At – галогены; O, S, Se, Te, Po – халькогены; Li, Na, K, Rb, Cs, Fr – щелочные металлы; Ca, Sr, Ba, Ra – щелочноземельные металлы; элементы с порядковыми номерами 57–71 (от La до Lu включительно) – лантаноиды (ранее – лантаниды) и элементы 89–103 (от Ac до Lr включительно) – актиноиды (ранее – актиниды). Элементы, у атомов которых заполняется *d*-подуровень, называются *d*-элементами (переходными элементами). Аналогично применяют названия *s*-элементы, *p*-элементы, *f*-элементы. Все элементы принято условно разделять на металлы и неметаллы (термин металлоиды не рекомендован).

По правилам цифровые индексы при символах элементов означают: левый верхний – массовое число; левый нижний – порядковый номер:  ${}^4_2\text{He}$ . Для указания заряда иона сначала пишется число, а затем знак заряда, а не наоборот:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Полезно знать русские и некоторые исторически сложившиеся, традиционные названия солей. В табл. 4 указаны международные, русские и традиционные названия некоторых важных солей.

Названия важных солей неорганических кислот

Соль	Международное название	Русское название	Традиционное название	Применение
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Карбонат натрия	Натрий углекислый	Сода	В быту – как моющее и чистящее средство
$\text{NaHCO}_3$	Гидрокарбонат натрия	Натрий углекислый кислый	Питьевая сода	Пищевой продукт: выпечка кондитерских изделий
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Карбонат калия	Калий углекислый	Поташ	Применяется в технике
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Декагидрат сульфата натрия	Натрий сернокислый десятиводный	Глауберова соль	Лекарственное средство
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Гептагидрат сульфата магния	Магний сернокислый семиводный	Английская соль (магнезия, горькая соль)	Лекарственное средство
$\text{KClO}_3$	Хлорат калия	Калий хлорноватокислый	Бертолетова соль	Применяется в зажигательных смесях, для головок спичек

## 1.2. Семинар 1. Номенклатура неорганических соединений

1. Современная международная номенклатура неорганических соединений различных классов.

2. Традиционные названия кислот, их анионов и солей; специальные названия многоэлементных катионов, анионов, неорганических радикалов, некоторых соединений.

3. Общие правила номенклатуры комплексных соединений.

### Упражнения

1. Дайте названия по международной номенклатуре следующим соединениям:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{KAlO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{BiOCl}$ .

2. Приведите традиционные названия соединений, ионов:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$ .

3. Приведите специальные названия ионов, веществ:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{C}_2^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SbH}_3$ .

4. Назовите по системе ИЮПАК координационные соединения:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

## 1.3. Задания для самостоятельной работы

1. Дайте систематические названия следующим соединениям:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{NOCl}$ .



2. Составьте формулы и приведите специальные названия для указанных веществ:

иодид водорода;  
нитрид триводорода;  
цианид водорода;  
тетрагидрид кремния;  
оксид диводорода.

3. Для указанных соединений и ионов приведите более краткие, чем систематические, традиционные названия:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HBrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

# ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

## Тема 2. ХИМИЯ ВОДОРОДА

### 2.1. Теоретическая часть

Латинское (Hydrogenium) и русское (водород) названия произошли от греческого hydro genes – порождающий воду. А. Лавуазье изучал состав воды, вытесняя из нее водород с помощью раскаленного железа, снова синтезировал воду сжиганием водорода в кислороде, и дал элементу, входящему в состав воды, название «гидроген».

Водород – первый элемент периодической системы Д.И. Менделеева; электронная конфигурация его атома в основном состоянии  $1s^1$ . Этот элемент иногда называют надщелочным, псевдогалогеном. Подобно щелочным металлам, водород в свободном состоянии обладает восстановительными свойствами, в большинстве своих соединений имеет степень окисления +1. Как легкие галогены, в виде простого вещества водород – газ, имеет двухатомную молекулу, достаточную электроотрицательность (2,1 по шкале Полинга) и соизмеримую с галогенами энергию ионизации ( $E_{и1}(\text{H}) = 1,3 \cdot 10^3$  кДж/моль,  $E_{и1}(\text{F-I}) = 1,68 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3$  кДж/моль); подобно галогенид-ионам  $\Gamma^-$  образует гидрид-анион  $\text{H}^-$ .

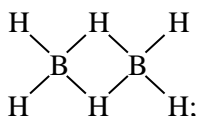
В химии водорода важны его ионные и ковалентные формы:

Форма водорода	$\text{H}^+$	$\text{H}^-$	$\text{H}^0$
Электронная конфигурация	$1s^0$	$1s^2$	$1s^1$
$r$ , Å	$8,4 \cdot 10^{-6}$	1,54 (крист.)	0,539
Примеры соединений	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HCl}$ , $\text{NH}_3$	$\text{CaH}_2$ , $\text{NaNH}$	$\text{H}$ , $\text{H}_2$
Отнесение соединений	Ковалентные гидриды	Солеподобные гидриды	Атом, молекула

К особенностям химического поведения водорода можно отнести:

1) образование водородных связей, как это имеет место, например, в случае  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ . Ассоциация молекул этих веществ в жидкой фазе за счет водородных связей обуславливает аномально высокие температуры кипения этих веществ по сравнению с соединениями аналогичного состава элементов с меньшей электроотрицательностью ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ );

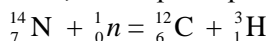
2) образование водородных мостиковых связей в электроно-дефицитных молекулах, например в диборане:



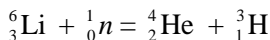
3) образование со многими переходными металлами разнообразных по составу и свойствам гидридов. Чаще всего эти гидриды представляют собой вещества нестехиометричного состава ( $\text{TiH}_2$ ,  $\text{ZrH}_{1,9}$ ,  $\text{EuH}_2$ ,  $\text{TiFeH}_x$  и др.).

**Нахождение водорода в природе, получение и применение молекулярного водорода.** Водород – один из самых распространенных элементов во Вселенной.

На Земле водород входит в состав воды, минералов, угля, нефти, живых существ, в небольших количествах свободный водород встречается в вулканических газах. В земной коре на долю водорода приходится 1 % по массе. Водород входит в структуру белков, углеводов, жиров, ферментов и других биологических соединений. В природе существуют бактерии, использующие водород в качестве единственного источника энергии. У некоторых чудо-деревьев на стволах имеются наросты, так называемые галлы, которые «вырабатывают» водород. Водород широко распространен в космосе и составляет основу всех космических тел. На долю водорода приходится 71 % всей массы Солнца. Именно водород служит главным источником солнечной энергии. Самая большая планета солнечной системы Юпитер практически полностью состоит из водорода, который из-за низких температур и огромного давления находится там в твердом состоянии. Природный водород состоит из смеси изотопов: протия  ${}^1\text{H}$ , дейтерия  ${}^2\text{H}$  ( ${}^2\text{D}$ ) и трития  ${}^3\text{H}$  ( ${}^3\text{T}$ ). Тритий – радиоактивный изотоп водорода – возникает при действии космического излучения, в котором присутствуют нейтроны, на азот:

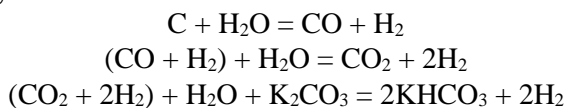


Искусственно тритий получают по реакции:

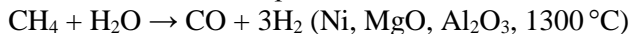


Водород  $\text{H}_2$  в промышленности получают несколькими способами.

1. Конверсионный метод получения водорода основан на взаимодействии раскаленного коксового угля с водяным паром. Для выделения водорода образовавшуюся смесь газов (водяной или синтез-газ) обрабатывают водяным паром над нагретым катализатором, пропускают через водный раствор карбоната калия для улавливания углекислоты:



2. Получение водорода паровой конверсией метана основано на каталитической реакции метана с водяным паром:

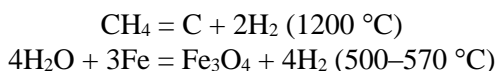


Отделение водорода от CO проводят как и при конверсионном методе. Водород, получаемый паровой конверсией метана, загрязнен оксидами углерода, являющимися ядами для топливных элементов.

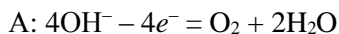
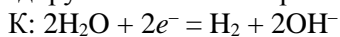
3. Получение водорода из природного газа является наиболее дешевым способом. Смесь водяного пара и кислорода с природным газом, основу которого составляет метан, нагревают до  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ :



4. Водород можно также получить охлаждением коксового газа до  $-196^\circ\text{C}$  (при этой температуре все газы, кроме водорода, конденсируются), термическим разложением метана, крекингом углеводородов, восстановлением водяного пара металлами:



5. Чистый водород получают электролизом воды (водород выделяется на катоде). В качестве электролита чаще всего используют щелочи, поскольку в присутствии кислот корродируют стенки электролизера:

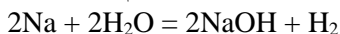


Этот метод применяется в странах с дешевой электроэнергией.

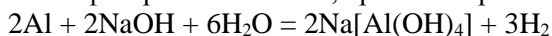
Разрабатываются различные новые технологии производства водорода. Например, можно получать водород пиролизом, анаэробным сбраживанием мусора. Ученые университета в Беркли обнаружили, что если водорослям не хватает кислорода и серы, то у них резко ослабевают процессы фотосинтеза и начинает вырабатываться водород. Водород могут производить зеленые водоросли из морской воды или канализационных стоков. Фотоводород может быть получен в процессе фотодиссоциации воды под воздействием ультрафиолета. Удалось создать аппарат, позволяющий получать водород из соленой воды. В аппарате Канзиуса вода подвергается воздействию радиоволн, способствующих ослаблению связей в молекуле воды и выделению водорода, который при наличии искры воспламеняется и горит ровным пламенем. Удобно то, что для воды не требуется никакой специальной очистки. Наконец, значительный ресурс водорода может быть реализован при радиоллизе воды в ядерных реакторах.

В лаборатории получение водорода основано на следующих реакциях.

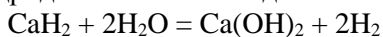
1. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



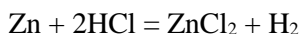
2. Взаимодействие амфотерных металлов, кремния с раствором щелочи:



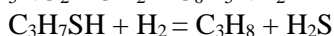
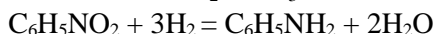
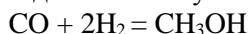
3. Взаимодействие гидридов металлов с водой:



4. Взаимодействие активных металлов с разбавленными кислотами-неокислителями:

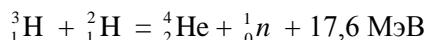


Водород находит широкое применение в химической промышленности, например при синтезе аммиака, хлороводорода, метанола, анилина, для гидрогенизации жиров, в нефтехимии для очистки углеводородов от связанной серы:



Используется водород в кислородно-водородных горелках (температура горения водорода 3000 °C) для сварки и резки металлов; в цветной металлургии особо чистые металлы получают восстановлением водородом их оксидов; жидкий водород используется как эффективный вид ракетного топлива. В медицине находит применение изотоп водорода дейтерий  $^2_1\text{H}$  в качестве метки при

исследованиях фармакокинетики лекарственных препаратов. Тритий используется для получения энергии в процессе ядерного синтеза, при этой реакции, в сравнении с химическими реакциями, высвобождается большое количество энергии:



Многие экономически развитые страны рассматривают водород как основу водородной энергетики, альтернативной углеводородной. Водород является наиболее перспективным топливом будущего. Перспективе использования водорода в качестве топлива способствуют сравнительная дешевизна, большая теплотворная способность (142 кДж/г) по сравнению с углеводородным топливом, большая энергетическая мощность благодаря большим скоростям горения и тот факт, что продуктом сгорания его является лишь вода, что важно с экологической точки зрения. Жидкий водород хранится в термически изолированных контейнерах под давлением, он активно используется в качестве ракетного топлива в ракетных двигателях для получения тяги и ускорения ракеты посредством энергии реакции горения (например, в паре  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ). Водород может найти и находит применение в качестве автомобильного топлива для двигателей внутреннего сгорания. Но в энергетике и на транспорте водород пока не нашел широкого применения в качестве горючего.

Практическое использование водорода связано с рядом серьезных проблем, таких как взрывоопасность, транспортировка, хранение. Обычно водород хранят в сжиженном, адсорбированном либо сжатом газообразном состоянии. Наиболее перспективно хранение водорода в адсорбированном состоянии, для чего используют углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, фуллерены, кристаллические микропористые металлоорганические каркасы, различные химические материалы (металлогидриды, наноструктурированные гидриды). Известны и изучены «твердые растворы» атомарного водорода в металлах и интерметаллических соединениях, которые содержат при атмосферном давлении до 50–60 % (ат.) водорода. Имеет значение поиск альтернативных путей «консервирования» водорода при относительно невысоких давлениях и низких температурах. Исследователи из Института Карнеги обнаружили, что при высоком давлении благородный газ ксенон взаимодействует с молекулярным водородом, образуя неизвестный ранее стабильный продукт  $\text{Xe}(\text{H}_2)_7$ . Ученые считают, что при высоком давлении (41 000 атм) молекулы водорода «погружаются» в электронную оболочку ксенона, стабилизируя как кристаллическую решетку  $\text{Xe}(\text{H}_2)_n$ , так и связь между атомами ксенона. Полученный продукт взаимодействия ксенона с водородом открывает путь для создания новых систем хранения водорода.

Одной из наиболее интересных проблем современной физики и материаловедения является проблема «металлического» водорода. Свойства металлического водорода предсказываются теоретически. Но есть сомнения в его получении, так как оно связано с необходимостью создания в некотором объеме давления

выше 1–2 Мбар. В настоящее время существуют установки однократного ударного сжатия, в которых водород можно сжать до 10 млн атм. Но при этом водород нагревается до тысячи градусов, переходит в жидкое состояние, а когда заканчивается действие ударной волны, становится газом.

**Свойства молекулярного водорода, соединения водорода.** Водород – неполярное молекулярное вещество, во всех трех агрегатных состояниях состоит из двухатомных молекул, между которыми действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Это определяет низкие температуры плавления и кипения водорода (–259,1 °С, –252,6 °С). Из-за малой поляризуемости молекулы водород трудно сжижается. Он плохо растворяется в воде, лучше – в органических растворителях. Молекулярный водород (на рис. 2 приведена энергетическая схема образования молекулы водорода по методу молекулярных орбиталей) не обладает очень высокой реакционной способностью при низких температурах, так как для разрыва  $\sigma$ -связи Н–Н затрачивается энергия

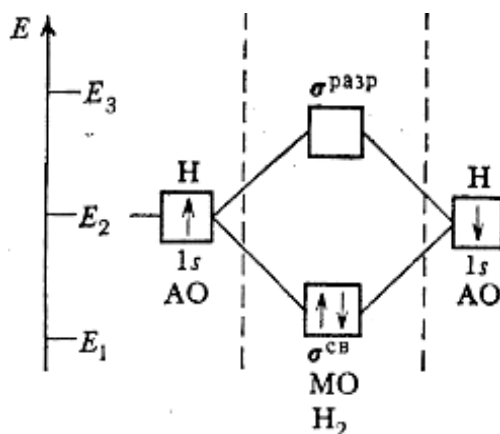
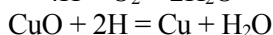
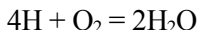


Рис. 2. Энергетическая схема образования молекулы водорода по методу молекулярных орбиталей

Для активации молекулы  $\text{H}_2$  требуется высокая температура или другие факторы. Образующийся при распаде молекулы  $\text{H}_2$  атомарный водород является радикалом, имеющим неспаренный электрон. Это делает радикал химически активным, поскольку он стремится либо вернуть себе недостающий электрон, либо избавиться от «лишнего» электрона. Атомарный водород может долгое время не образовывать молекулы в случае отсутствия в нем примесей, поскольку для образования молекулы необходимо столкновение трех частиц, две из которых соединятся, а третья унесет с собой избыток энергии. Такими частицами могут служить примеси или даже стенки сосуда, в котором находится атомарный водород. При соударении же двух частиц образовавшаяся молекула вскоре распадается из-за избытка энергии. Атомарный водород (время жизни  $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{2}$  с)

даже при комнатной температуре проявляет высокую восстановительную активность в реакциях с простыми и сложными веществами:



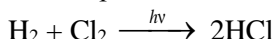
Один из наиболее употребляемых методов получения атомарного водорода – это метод получения в дуге электрического разряда между вольфрамовыми электродами при атмосферном давлении. Получают также атомарный водород в вакуумной камере, в которой молекулярный водород термически диссоциирует на вольфрамовой нити, раскаленной до температуры 2000 °С.

В химических реакциях молекулярный водород может выступать как восстановитель и как окислитель. Водород проявляет восстановительные свойства в реакциях с простыми (неметаллами) и сложными веществами:

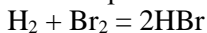
– реагирует со фтором даже в темноте со взрывом:



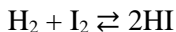
– с хлором реакция происходит со взрывом только на свету:



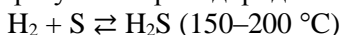
– с бромом реакция протекает менее энергично:



– с иодом реакция является обратимой:



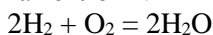
– с расплавленной серой образуется сероводород:



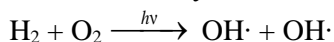
– в присутствии катализаторов, при повышенных давлении и температуре водород реагирует с азотом, реакция обратима, в промышленности применяется для получения аммиака:



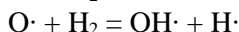
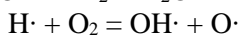
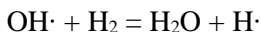
– в кислороде водород горит бледно-голубым пламенем с образованием воды и выделением большого количества теплоты:



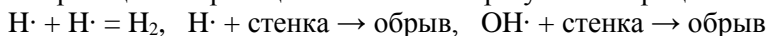
Реакция между водородом и кислородом является цепной, протекает по разветвленному механизму и состоит из следующих элементарных стадий:



(начало реакции при нагревании, коротковолновом излучении); далее происходит разветвление цепи:



В результате двух последних элементарных актов увеличивается число активных частиц (образуется по два радикала в каждой реакции) и сильно возрастает скорость реакции. Обрыв цепи возможен в результате процессов:

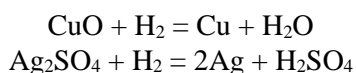


Если скорость обрыва цепей недостаточно велика, то реакция очень быстро переходит во взрывной режим. Смесь водорода с кислородом называется гремучим газом.

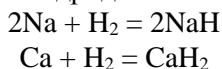


Химические и физические свойства двухатомных молекул изотопов водорода и их соединений заметно различаются. Так, температура замерзания тяжелой воды  $D_2O$  4 °С, температура кипения 101,42 °С, плотность 1,105 г/см<sup>3</sup> (20 °С). Получают тяжелую воду электролизом легкой воды с последующим вымораживанием. Тяжелая вода непригодна для нормальной жизнедеятельности, так как более прочные связи D–O изменяют скорость биологических процессов. Тяжелую воду используют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

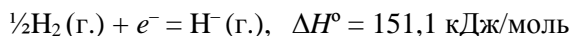
При нагревании водород восстанавливает многие металлы из их оксидов и солей:



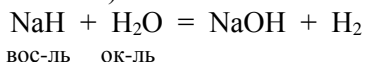
Реакции окисления водородом протекают при нагревании его с щелочными и щелочноземельными металлами, при этом образуются гидриды металлов, в которых водород проявляет степень окисления –1, присоединение электрона к атому приводит к образованию гидрид-иона  $H^-$ :



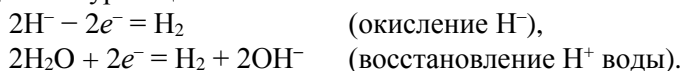
Водород образует бинарные соединения почти со всеми элементами. Обычно эти соединения называют гидридами, хотя эффективный заряд на атоме водорода в них может отличаться по знаку ( $NaH$  (–0,50),  $PH_3$  (+0,01),  $HCl$  (+0,17)). В зависимости от положения элемента в периодической системе выделяют ионные, ковалентные, металлоподобные, комплексные и полимерные гидриды. Полярность связи  $H-E$  ( $E$  – элемент) в гидридах при переходе слева и справа к центру периода снижается ( $LiH$ ,  $BeH_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$ ). В кристаллических гидридах электроположительных элементов ( $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Si$ ) атом водорода поляризован отрицательно. Образование ионов  $H^-$  из молекул водорода – процесс эндотермический:



По этой причине водород и взаимодействует с наиболее активными металлами. Ионные, солеобразные гидриды характерны для элементов I и II главных подгрупп; они проявляют основные свойства, подвергаются полному гидролизу, являются сильными восстановителями. Гидрид-ион  $H^-$  является одним из самых сильных восстановителей, стандартный потенциал  $E^\circ$  системы  $\frac{1}{2}H_2 + e^- = H^-$  составляет –2,25 В (приложение 2):



Схему переноса электронов в этой окислительно-восстановительной реакции можно показать с помощью полуреакций:



Солеобразные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов получают взаимодействием металлов с водородом при 300–700 °С. Их расплавы проводят

электрический ток, при электролизе расплава гидрида щелочного металла водород выделяется на аноде:



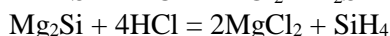
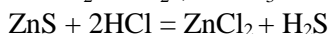
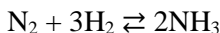
Для водорода характерна степень окисления +1. При потере электрона атом водорода образует протон  $\text{H}^+$ , который в свободном состоянии не существует, он легко внедряется в электронные оболочки молекул с образованием так называемых ониевых ионов, например  $\text{H}^+ + \text{H}_2\ddot{\text{O}}: \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  (ион гидроксония),  $\text{H}^+ + :\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$  (ион аммония). Уникально малый радиус ( $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$ ) и большое сродство к электрону



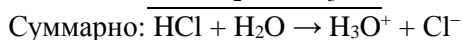
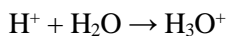
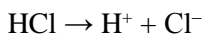
обуславливают высокую поляризующую способность протона, поэтому водород при формальной степени окисления +1 образует ковалентные гидриды со следующими элементами главных подгрупп IV, V, VI и VII групп:

C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At

Для получения ковалентных соединений водорода можно использовать различные реакции:

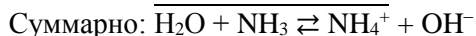
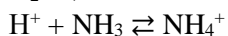


Как правило, ковалентные гидриды – газообразные соединения, проявляющие в водном растворе кислотные ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) или основные ( $\text{NH}_3$ ) свойства. В настоящее время наиболее распространенной теорией кислот и оснований является теория Льюиса, по которой кислота имеет свободную орбиталь ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{BF}_3$ ), основание – неподеленную пару электронов ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PCl}_3$ ), а также представление о жестких и мягких кислотах и основаниях Пирсона. Так, при пропускании газообразного хлороводорода в воду образуется соляная кислота и раствор разогревается. В этой реакции протон, образующийся после ионизации газообразной молекулы хлороводорода в воде и ее диссоциации, присоединяется к молекуле воды:



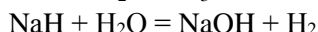
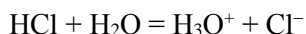
В этой системе  $\text{HCl}$  является кислотой, а  $\text{H}_2\text{O}$  – основанием. Тепло выделяется как в процессе присоединения протона к молекуле воды, так и при гидратации ионов гидроксония и хлора.

Если в водородном соединении у элемента имеется неподеленная электронная пара ( $:\text{NH}_3$ ), то возможно присоединение протона (акцептора) этой молекулой. Такие соединения ведут себя в воде как основания. Так, экзотермическая реакция взаимодействия аммиака с водой протекает следующим образом:



Здесь вода (кислота) является донором протонов, а  $\text{NH}_3$  (основание) – акцептором протонов.

Из рассмотренных процессов взаимодействия  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  с водой видно, что вода является амфолитом, т.е. может выступать в роли и основания, и кислоты. Поскольку свободные протоны не могут существовать изолировано в химических системах, то кислотно-основные реакции протекают между двумя сопряженными парами кислот и оснований, причем одна пара дает протоны, а другая их принимает. В общем, рассматривая химию водорода, можно сделать вывод, что реакции водорода, входящего в состав различных соединений, в растворе чаще всего являются кислотно-основными или окислительно-восстановительными:

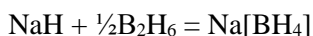


Металлоподобные нестехиометрические гидриды (бертоллиды, например  $\text{TiH}_{1,7}$ ,  $\text{LaH}_{2,87}$ ) образуют все переходные металлы третьей, четвертой и пятой групп, а также *f*-элементы. В шестой группе известен лишь один гидрид  $\text{CrH}$ . Неизвестны гидриды металлов седьмой группы. При умеренных давлениях из металлов восьмой группы только палладий образует устойчивую фазу –  $\text{PdH}_x$ ; при 550 °С цирконий образует гидриды переменного состава от  $\text{ZrH}_{1,30}$  до  $\text{ZrH}_{1,75}$ . Такие гидриды еще называют соединениями внедрения, они являются накопителями водорода, их состав зависит от давления последнего. Металлоподобные гидриды хорошо проводят электрический ток.

Полимерные гидриды характерны для элементов III главной подгруппы. Наиболее изучен полимерный гидрид  $(\text{AlH}_3)_n$ . Полагают, что полимеризация происходит за счет образования трехцентровых связей, подобно тому как это имеет место в молекулах бороводородов. Известны полимерные гидриды бора, бериллия, магния, индия, цинка. Гидриды  $(\text{BeH}_2)_x$ ,  $(\text{MgH}_2)_x$ ,  $(\text{AlH}_3)_x$  – твердые вещества, термически распадающиеся на простые вещества соответственно при 100, 300 и 100 °С. Гидриды бора  $\text{B}_2\text{H}_6$  и галлия  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  представляют собой летучие димеры. У бора имеются также и полимерные гидриды  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$  и  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ , существующие в виде газообразных, жидких и твердых веществ.

Способность к комплексообразованию проявляется у водорода в двух его формах: протон  $\text{H}^+$  при комплексообразовании выступает акцептором электронной пары лиганда ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ); гидрид-ион  $\text{H}^-$  – донором электронной пары для акцепторной орбитали комплексообразователя ( $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$ ). Комплексные гидриды активных металлов можно получить различными методами, которые приведены ниже.

1. Взаимодействие простых гидридов, отличающихся кислотно-основными свойствами. Ионные (основные) и ковалентные (кислотные) гидриды реагируют между собой с образованием комплексных гидридов:



Эта реакция может протекать лишь в неводных средах, например в эфире.

2. Прямой синтез из простых веществ при повышенных температурах и давлении водорода:

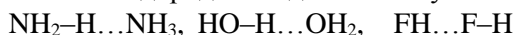


3. Взаимодействие гидридов с галогенидами:



Комплексные гидриды, также как и простые, являются сильными восстановителями.

Водородные соединения еще можно подразделить на следующие группы: электронодостаточные, у которых все валентные электроны центрального атома (ц. а.) участвуют в образовании двухцентровых двухэлектронных связей ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ); электронодефицитные молекулярные соединения с трехцентровыми, двухэлектронными связями ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ); электроноизбыточные, у которых у ц. а. электроотрицательного элемента (фтор, кислород, азот, реже хлор и сера) есть свободные электронные пары ( $:\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ ). Электроноизбыточные соединения водорода способны образовывать водородные связи (Н-связи) за счет наличия неподеленных электронных пар у ц. а. и положительного эффективного заряда  $\delta^+$  на атомах водорода соседней молекулы:



Таким образом, межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент.

Внутримолекулярные ковалентные связи намного прочнее водородных:

Соединение	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$	$[\text{HF}_2]^-$
Ковалентная связь Э–Н, кДж/моль:	386	464	565	565
Водородная связь Н...Э–Н, кДж/моль:	17	22	29	165

Водородные связи влияют на физические и химические (например, кислотно-основные) свойства соединений. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , способный к ассоциации, кипит при  $+78,3^\circ\text{C}$ , а диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , не образующий водородных связей, лишь при  $-24^\circ\text{C}$ . Образование водородных связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости веществ (например, метиловый и этиловый спирты  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  неограниченно растворяются в воде). Наличие водородных связей влияет на кислотные свойства многих веществ. Фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот, является слабой за счет образующихся прочных водородных связей, которые препятствуют отщеплению протонов. Водородные связи играют исключительно важную роль в формировании пространственной структуры биополимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот), что в значительной степени определяет их биологические функции.

## 2.2. Семинар 2. Соединения водорода. Получение и применение водорода

1. Типы гидридов элементов периодической системы, тип химической связи в них, строение. Получение, свойства, применение.

2. Проблемы водородной энергетики XXI в.: получение водорода, хранение, транспортировка, защита окружающей среды созданием «экологически чистого» горючего. Водород в синтезе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  и других важных химических продуктов.

### Упражнения

1. Приведите примеры гидридов металлов, имеющих полимерные структуры.

2. Обсудите термодинамические и кинетические аспекты синтеза из простых веществ  $\text{LiH}$ ,  $\text{AsH}_3$  и  $\text{HI}$ .

3. Определите, кислотными или основными свойствами в соответствии с теорией Льюиса обладают:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3$ .

4. Укажите, какое из веществ в каждой приведенной паре больше диссоциировано в 0,1 моль/л водном растворе:

а)  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{Se}$ ;

б)  $\text{HBr}$  или  $\text{HI}$ .

5. Обсудите и объясните характер изменения величины эффективного заряда на атоме водорода у бинарных гидридов элементов третьего периода:

Гидрид	$\text{NaH}$	$\text{MgH}_2$	$\text{AlH}_3$	$\text{SiH}_4$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HCl}$
$\delta_{\text{эф}}(\text{H})$	-0,50	-0,18	-0,12	-0,05	+0,01	+0,05	+0,17

Как изменяются кислотно-основные свойства в растворе в указанном ряду гидридов?

## 2.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Назовите промышленные и лабораторные способы получения водорода. Где применяется водород? Меры предосторожности при работе с водородом.

2. Как получается атомарный водород? Чем можно объяснить высокую реакционную способность атомарного водорода по сравнению с молекулярным?

3. Почему при электролитическом получении водорода в качестве электролита берут воду, содержащую серную кислоту или щелочь? Какие вещества выделяются на аноде и катоде при электролизе таких растворов? Напишите уравнение реакции электролиза воды.

4. Какие продукты образуются на аноде при электролизе:

а) расплава  $\text{LiH}$ ; расплава  $\text{CaH}_2$ ;

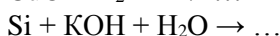
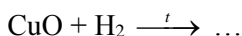
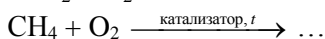
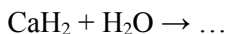
б) раствора  $\text{LiCl}$ ; раствора  $\text{CaCl}_2$ ,

если  $E^\circ(\text{H}_2/2\text{H}^-) = -2,25 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$ ?

5. Сколько килограммов железа и 50 %-ного раствора серной кислоты потребуется для наполнения водородом воздушного шара радиусом 5 м?

6. На восстановление 1,989 г оксида металла потребовалось 0,56 л водорода (н. у.). Вычислите эквивалентную молярную массу металла. Какой это металл?

7. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель:



8. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы по химии водорода.

## 2.4. Образец теста

1. Для получения водорода в аппарате Киппа можно использовать металлы:

1) Mg; 2) Al; 3) Na; 4) Zn.

2. Изотопы водорода содержат:

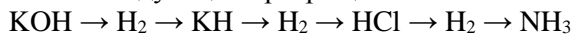
1) одинаковое число нейтронов;

2) одинаковое число протонов;

3) разное число электронов;

4) одинаковое число нуклонов.

3. Укажите условия и реагенты (напишите над стрелками), с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Соединения этих веществ с водородом получают косвенным путем:

1) B; 2) I<sub>2</sub>; 3) Si; 4) P<sub>4</sub>; 5) Ca; 6) Na.

5. Запишите электронную конфигурацию молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^-$  в основном состоянии; укажите порядок связи  $\rho$ . Сравните длину связи  $l$  в данном ионе и в молекуле  $\text{H}_2$ .

## 2.5. Лабораторная работа 1. Получение и свойства водорода

Работа в лаборатории с водородом требует знания его свойств и соблюдения правил техники безопасности.

1. Смесь водорода с кислородом или воздухом при нагревании до 500–600 °С, при соприкосновении с нагретыми или горящими предметами, в присутствии активного катализатора (платинированного асбеста) реагирует со взрывом. Взрыв гремучего газа в закрытом сосуде или в сосуде с небольшим отверстием часто ведет к разрыву сосуда, а взрыв в небольшом сосуде с широким отверстием, например в открытой пробирке, сопровождается только хлопком.

2. Если при работе необходимо нагревать водород в реакционном сосуде или поджечь его на выходе из прибора, то до указанных операций необходимо из

аппаратуры вытеснить весь воздух, затем в присутствии преподавателя провести в пробирке пробу на чистоту водорода. Пробирку заполните водородом, надев ее отверстием вниз на газоотводную трубку реакционного сосуда (рис. 3) или методом вытеснения воды (рис. 4, 5). Отверстие наполненной водородом пробирки закройте большим пальцем, перевернутую вверх дном пробирку поднесите к пламени горелки, убрав палец, подожгите водород. Указанную операцию необходимо повторять до тех пор, пока не будет достигнуто спокойное сгорание собранного водорода. Пробу на чистоту водорода всегда необходимо проводить вдали от реакционного сосуда, где получается водород.



Рис. 3. Прибор для получения водорода:  
 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Zn SO}_4 + \text{H}_2$

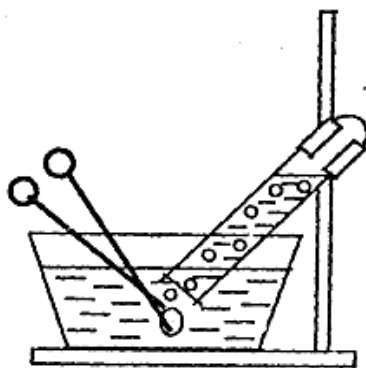


Рис. 4. Растворение кальция в воде:  
 $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$

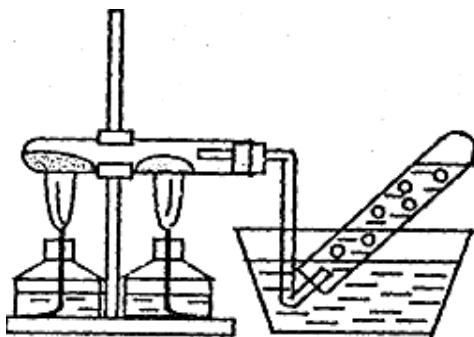


Рис. 5. Прибор для получения водорода железопаровым способом:  
 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

После проверки на чистоту поджигают водород или проводят реакции в его атмосфере при нагревании только в присутствии преподавателя.

3. При работе в атмосфере водорода с нагреванием необходимо надевать очки или маску и прекращать поступление тока водорода в систему только тогда, когда нагреваемый прибор примет комнатную температуру.

4. Если в реакционный сосуд для получения водорода потребуется дополнительное внесение цинка или раствора кислоты, то проба на чистоту водорода должна быть проведена заново.

### ***Получение водорода***

1. *Получение водорода действием металла на кислоту.* Поместите в пробирку три кусочка гранулированного цинка, прилейте 5 мл 20 %-ного раствора серной кислоты и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, на конец которой с помощью резиновой трубки наденьте небольшой оттянутый наконечник (см. рис. 3). Такое устройство позволяет гасить пламя водорода зажатием на секунду резиновой трубки. После вытеснения газа из пробирки проведите пробу на чистоту водорода, как описано ранее. Убедившись в чистоте водорода, в присутствии преподавателя зажгите водород у отверстия стеклянного наконечника и проделайте следующие опыты:

а) подержите над пламенем опрокинутую холодную стеклянную воронку, отметьте наблюдаемое;

б) внесите в пламя тонкую медную проволоку, наблюдайте ее плавление (укажите температуру плавления меди и примерную температуру пламени горящего водорода). После окончания опытов погасите пламя водорода, зажав не более чем на секунду резиновую трубку прибора. Составьте уравнения реакций получения водорода и его горения. Можно ли для получения водорода цинк заменить любым другим металлом? Получается ли водород при взаимодействии цинка с соляной, азотной кислотами?

2. *Получение водорода взаимодействием кремния со щелочью (опыт проводится под тягой и в очках).* Поместите в пробирку 0,15–0,20 г аморфного кремния и 4 мл 20 %-ного раствора едкого натра, пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Отметьте, протекает ли реакция на холоде. После вытеснения воздуха из пробирки соберите выделяющийся газ и испытайте его, поднося к отверстию пробирки зажженную спичку. Напишите уравнение реакции взаимодействия кремния со щелочью.

3. *Получение водорода взаимодействием алюминия со щелочью (опыт проводится в очках).* Поместите в пробирку кусочек алюминия, прилейте к нему 1 мл 20 %-ного раствора едкого натра. Если реакция идет плохо, слегка подогрейте пробирку. Наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение реакции, учитывая, что в растворе образуется гидроксиалюминат натрия. Укажите окислитель и восстановитель.

4. *Получение водорода взаимодействием кальция с водой.* Заполните пробирку до краев водой, закройте отверстие большим пальцем и опрокиньте ее в кристаллизатор с водой. В таком положении закрепите пробирку в лапке штатива (см. рис. 4). Кусочек металлического кальция размером с небольшую горошину заверните в марлю и при помощи щипцов быстро подведите металл под пробирку. Наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение реакции. Как «перелить» собранный водород из одной пробирки в другую?

5. *Получение водорода взаимодействием железа с водяным паром (опыт проводится двумя студентами).* На дно сухой пробирки насыпьте небольшое количество влажного речного песка так, чтобы стенки пробирки остались сухими, закрепите пробирку в штативе (см. рис. 5). Сделайте из узкой полоски бумаги



желобок и с его помощью насыпьте  $\sim 0,1$  г порошка восстановленного железа в среднюю часть пробирки. Закройте пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, опущенной в кристаллизатор с водой. Ту часть пробирки, где лежит железо, сильно нагрейте на пламени горелки. Пламенем второй горелки слегка нагрейте влажный песок. Соберите выделяющийся газ в пробирку, убедитесь, что это водород (как?). Составьте уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель.

### Свойства водорода

6. *Сравнение восстановительных свойств атомарного и молекулярного водорода.* В две пробирки налейте по 1 мл раствора перманганата калия, добавьте по 0,5 мл 5 %-ного раствора серной кислоты. В одну пробирку поместите 1–2 гранулы цинка, а во вторую пропустите водород из аппарата Киппа (рис. 6). В какой из пробирок обесцвечивание раствора произойдет быстрее? Объясните, почему. Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

7. *Восстановление водородом оксида меди(II) (опыт проводится двумя студентами).* Соберите установку (рис. 6).

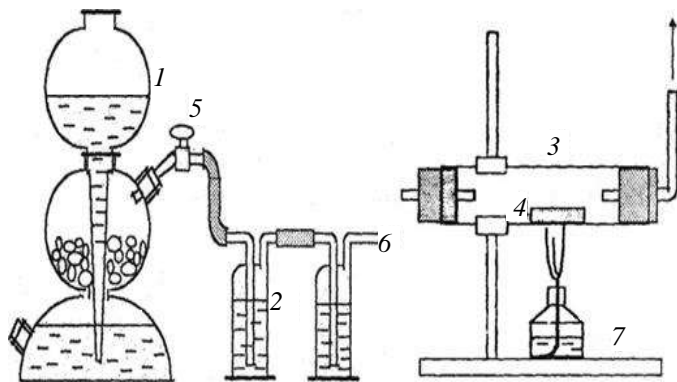


Рис. 6. Установка для восстановления оксида меди(II) водородом

К аппарату Киппа 1, подготовленному для получения водорода, присоедините последовательно две промывные склянки 2 с концентрированной серной кислотой. В кварцевую трубку 3 поместите лодочку 4 с 0,5–1,0 г оксида меди(II), трубку закрепите в лапке штатива в горизонтальном положении. Откройте кран 5 аппарата Киппа, через 30–40 с наберите выходящий из трубки 6 водород в пробирку и проверьте на чистоту, зажигая газ вдали (!) от аппарата Киппа. Убедившись в чистоте водорода, соедините промывную склянку с кварцевой трубкой 3, которую нагревайте пламенем спиртовки 7. Наблюдайте восстановление оксида меди. Прекратите нагревание, дайте остыть трубке в токе водорода (!), после чего закройте кран аппарата Киппа. Снимите кварцевую трубку, полученную медь взвесьте, сдайте преподавателю. Напишите уравнение реакции, рассчитайте выход продукта.

## 2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Гигантский дирижабль «Гинденбург» был построен в 30-е гг. XX в. как символ новой гитлеровской Германии. Хотя вопросам безопасности его эксплуатации уделялось огромное внимание, но все же 6 мая 1937 г. он взорвался. Пламя уничтожило 198 тыс. м<sup>3</sup> быстро воспламеняющегося водорода, которым была заполнена внутренняя камера корабля. Погибли 36 человек. Предположите, что произошло. Почему воздухоплаватели применяли водород? Какой газ в настоящее время применяют для заполнения зондов и воздушных шаров?

2. Объясните немонокотонность роста энергии связи в водородных соединениях элементов второго периода от лития к фтору:

Связь	Li–H	Be–H	B–H	C–H	N–H	O–H	F–H
$E_{\text{связи}}$ , кДж/моль	234	220	288	414	389	460	560

Каковы летучесть соответствующих водородных соединений, их отношение к воде (устойчивость связи Э–Н к гетеролитическому разрыву)?

3. Может ли водород выступать: в качестве центрального атома комплекса; в качестве лиганда-донора, лиганда-акцептора; в качестве ионов внешней сферы комплексного соединения? Приведите примеры.

4. Почему энергия связи в D<sub>2</sub> несколько больше, чем в H<sub>2</sub>? Предложите способ получения HD.

5. Как выделить водород из природного газа, очистить его?

6. Почему для получения H<sub>2</sub> берут LiH, а не NaNH<sub>2</sub>, хотя энтальпия взаимодействия последнего с водой выше?

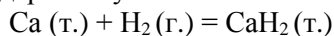
7. Составьте энтальпийную диаграмму процесса получения газообразного иодоводорода из H<sub>2</sub> (г.) и I<sub>2</sub> (т.).

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

In 1670 Robert Boyle examined the sulfuric acid / iron reaction. He established that the resulting gas burnt only if air was present and that a fraction of the air (we would today call it oxygen) was consumed by the burning. Hydrogen was recognized as a distinct element by Henry Cavendish in 1766, when he prepared it as a result of the interaction between hydrochloric acid and zinc. Cavendish described hydrogen as “flammable air from metals” and established that by its reactions and density it was the same material regardless of which acids and metals were used for its production. Also, Cavendish observed that this substance produced water if burnt.

## 2.7. Синтез гидрида кальция

Используя термодинамические характеристики веществ (приложение 1), расчетами оцените возможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях



Пренебрегая влиянием температуры на термодинамические функции, полученные данные можно использовать для оценки самопроизвольного протекания реакции синтеза гидрида кальция при 400 °С по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 673\Delta S_{298}^\circ$$

Для получения гидрида кальция  $\text{CaH}_2$  соберите установку (см. рис. 6), используя вместо кварцевой трубки 3 трубчатую печь 1 (рис. 7).

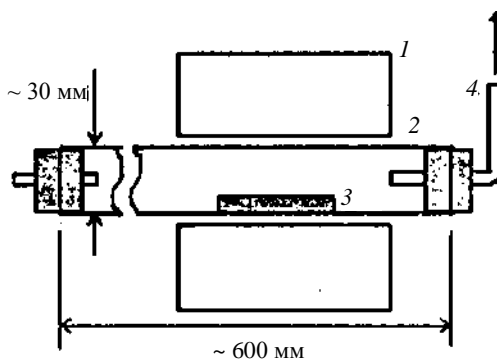


Рис. 7. Установка для синтеза гидрида кальция

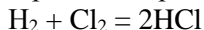
В реактор трубчатой печи – кварцевую или фарфоровую трубку 2 – поместите лодочку 3 с 1 г металлического кальция, очищенного от оксида. Вытеснив воздух из кварцевой трубки 2 водородом и убедившись в его чистоте, для чего соберите водород на выходе 4 в пробирку и подожгите его вдали от установки, проводите нагревание металла. Поглощение водорода кальцием начинается уже при температуре 300 °С, но скорость реакции при этом мала. Поэтому гидрирование следует вести при 350–400 °С в течение 1–1,5 ч. Кальций при этой температуре остается в твердом состоянии ( $t_{\text{пл}}(\text{Ca}) = 851\text{ °С}$ ), реакция осуществляется путем диффузии водорода в металл. Если кальций взят в виде крупных кусков, время гидрирования следует немного увеличить. При более высоких температурах происходит разложение гидрида. После окончания гидрирования гидрид охладите в трубке 2 в токе водорода, после чего выньте лодочку 3 и быстро перенесите гидрид в ампулу, которую тут же запаяйте, или в склянку с притертой пробкой, которую необходимо залить парафином. Гидрид кальция может быть покрыт белым налетом оксида кальция.

Существуют и другие способы получения  $\text{CaH}_2$ . Опишите их. Какие химические свойства характерны для гидрида кальция? Какое практическое значение они имеют?

## 2.8. Задания для самостоятельной работы

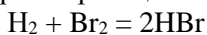
1. Какая молекула (г.),  $\text{LiH}$  или  $\text{CsH}$ , имеет бóльшую степень ионности связи? Какая из этих молекул имеет больший дипольный момент?

2. Реакция взаимодействия водорода с хлором на свету протекает со взрывом:



Пусть этот взрыв представляет собой цепную реакцию. По данным об энергиях связи в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  (приложение 9) вычислите длину волны света, необходимого для инициирования этой реакции с образованием: а) атомов водорода; б) атомов хлора.

3. Почему уравнение для скорости реакции взаимодействия  $\text{H}_2$  с  $\text{Br}_2$



имеет более сложный вид

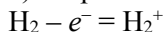
$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k'C_{\text{HBr}}C_{\text{Br}_2}},$$

чем для реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{I}_2$ :

$$-\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2}?$$

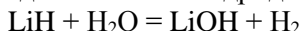
4. В чем причина низких температур плавления и кипения  $\text{H}_2$  и очень малой его растворимости в воде, органических растворителях? В чем водород хорошо растворяется?

5. Рассчитайте (приложения 6, 9) энергию ионизации молекулы водорода:



6. Запишите полуреакции окисления гидрид-аниона в кислой и щелочной средах.

7. Вычислите, сколько кубометров водорода можно получить при  $20^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм в результате взаимодействия 1 кг гидрида лития с водой по реакции



8. Приведите примеры реакций, в которых молекулярный водород выступает в роли окислителя и восстановителя.

## Тема 3. ХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ

### 3.1. Теоретическая часть

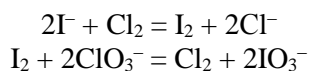
**Общая характеристика элементов семейства галогенов.** Галогены («со-лержающие») – элементы главной подгруппы VII группы периодической системы: F, Cl, Br, I, At. Электронные конфигурации в основном состоянии и некоторые характеристики их атомов ( $r_a$ ,  $E_{и1}$ ,  $E_{EA}$  – радиус, первая энергия ионизация, сродство к электрону атома) приведены в табл. 5, у валентных электронов  $ns^2np^5$  главное квантовое число  $n$  принимает значение 2–6.

Таблица 5

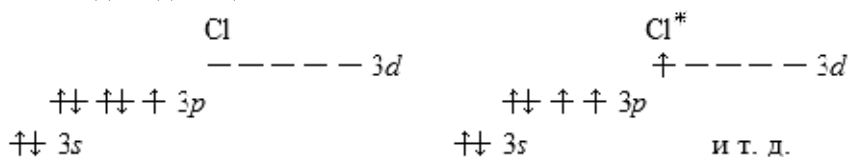
Характеристики атомов галогенов

Атом	Электронная конфигурация	$r_a$ , Å	$E_{и1}$ , кДж/моль	ЭО (по Полингу)	$E_{EA}$ , кДж/моль	СО
F	[He] $2s^22p^5$	0,64	1681	4,0	349	–1, 0
Cl	[Ne] $3s^23p^5$	0,99	1251	3,0	356	–1, 0, +1, +3, (+4), +5, (+6), +7
Br	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$	1,14	1140	2,8	333	–1, 0, +1, +3, (+4), +5, +7
I	[Kr] $4d^{10}5s^25p^5$	1,33	1008	2,5	304	–1, 0, +1, +3, +5, +7
At	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	–	930	2,2	270	–1, 0, +5

В ряду галогенов F–Cl–Br–I происходит закономерное ослабление неметаллических свойств, так как увеличивается атомный радиус, уменьшаются первая энергия ионизации атома, электроотрицательность и сродство к электрону. В связи с указанной закономерностью положительная степень окисления характерна для галогенов с меньшей электроотрицательностью, поэтому возможны такие два типа реакций:



В отличие от атома фтора, у которого отсутствует  $d$ -подуровень, атомы более тяжелых галогенов для образования связей используют вакантные  $d$ -орбитали, что обуславливает их более высокую ковалентность (сравните  $OF_2$  и  $Cl_2O_7$ ). Распаривание электронов, находящихся на одной орбитали, увеличивает валентность на две единицы:



Хлор и его аналоги (кроме фтора) могут проявлять лишь нечетную переменную валентность 1, 3, 5, 7 и соответствующие положительные степени окисления. У атома фтора нет свободных  $d$ -орбиталей, а значит, при химических реакциях не происходит разъединения спаренных электронов в атоме, и фтор может

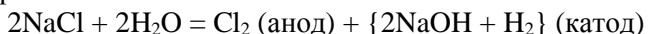
быть только одновалентным. Если атом фтора во всех соединениях поляризован отрицательно, то у иода уже имеются соединения, где его атом в катионе или оксокатионе поляризован положительно:  $\text{IOClO}_4$ ,  $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ .

**Нахождение элементов в природе, получение галогенов, применение свободных галогенов и соединений галогенов.** Близость внешней электронной оболочки  $ns^2np^5$  к завершению (не хватает одного электрона) объясняет исключительно высокую химическую активность галогенов. Поэтому в природе галогены находятся в связанном состоянии, главным образом в виде солей – галидов:  $\text{NaCl}$  (галит),  $\text{KCl}$  (сильвин),  $\text{CaF}_2$  (флюорит),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (криолит),  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  (сильвинит),  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (карналлит). Астат является искусственным радиоактивным элементом (получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке мишени из висмута  $\alpha$ -частицами). Распространенность в природе фтора и хлора довольно велика ( $6,5 \cdot 10^{-2}$  и  $4,5 \cdot 10^{-2} \%$  по массе соответственно); распространенность брома и иода гораздо ниже –  $1,6 \cdot 10^{-4}$  и  $4 \cdot 10^{-5} \%$ .

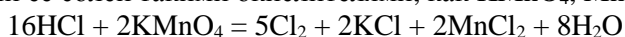
Принцип получения свободных галогенов в технике и лаборатории в основном один и тот же – окисление галогенид-ионов: электролитическое из расплавов или растворов, воздухом, диоксидом марганца, более легким галогеном и др. При электролитическом получении фтора для понижения температуры плавления исходного продукта электролизу подвергают кислые фториды, что позволяет проводить процесс при  $100^\circ\text{C}$ . Фтор получают электролизом  $\text{HF}$  в расплаве  $\text{KHF}_2$  или разложением высших фторидов, например:



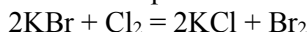
Основным методом получения хлора из галита является электролиз концентрированного водного раствора  $\text{NaCl}$  с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства:



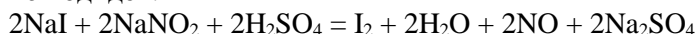
В лаборатории хлор можно получить окислением концентрированной соляной кислоты или ее солей такими окислителями, как  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



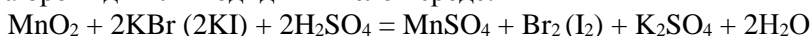
Бром, содержащийся в морской воде и буровых водах нефтяных скважин в виде бромидов, извлекают путем обработки вод хлором при pH 3,5, чтобы избежать образования солей оксокислот брома:



Основные источники получения иода – морские водоросли и нефтяные буровые воды. Получение молекулярного иода из природных источников сводится к окислению иодидов:



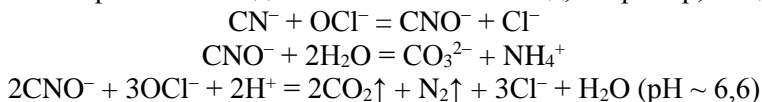
В лабораторных условиях бром и иод получают действием оксида марганца(IV) на бромиды или иодиды в кислой среде:



Образующийся иод экстрагируют или отделяют перегонкой с водяным паром. Для получения брома чаще применяют реакцию замещения его в бромиде хлором.

Фтор и хлор играют значительную биологическую роль. Фтор находится в организме во всех органах и тканях, наибольшее его количество содержится в зубах, костях, волосах и ногтях. От содержания фтора в воде зависит состояние зубов, так как фторид кальция входит в состав зубной ткани. Функции хлора связаны с активацией ферментов, передачей нервного возбуждения, он способен проходить сквозь мембрану и играет важную роль в поддержании осмотического равновесия и др. Иод входит в состав гормона щитовидной железы тироксина, определяющего протекание окислительных процессов в организме.

Многообразие химических форм галогенов и их свойств позволяет широко использовать простые вещества и соединения галогенов в быту, медицине, органическом и неорганическом синтезах, различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве; их используют в науке и технике для приготовления различных материалов. Фтор применяют для синтеза фтороуглеродов (например, дифтордихлорметана  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) – хладагентов (фреонов) и полимерных материалов – тефлонов  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ . Тефлоны за химическую стойкость называют «органической платиной». Фториды металлов применяют при изготовлении оптических элементов – призм. Хлор используют при получении хлоридов металлов и неметаллов ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ), соляной кислоты, растворителей ( $\text{CCl}_4$ ), антисептиков и инсектицидов, лекарственных препаратов, отбеливателей, для очистки воды (хлорирования питьевой воды) и отходов. Высокая окислительная активность хлора ( $\text{Cl}_2$ ) и некоторых его оксосоединений ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClO}_2$ ) позволяет применять их для очистки сточных вод, например, от цианидов:



Из рис. 8 видно, что в зависимости от pH раствора хлор как окислитель выступает в различных формах.

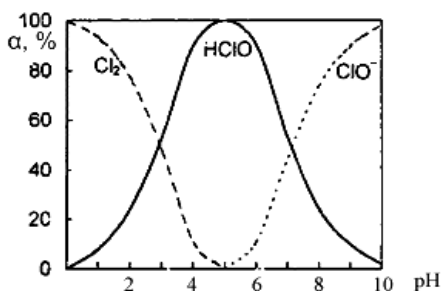
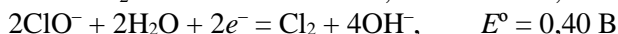
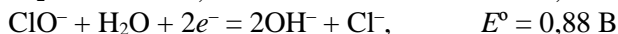


Рис. 8. Соотношение содержания различных форм хлора в воде в зависимости от pH

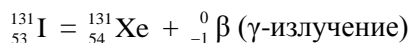
В кислой среде в растворе присутствуют молекулярный хлор и хлорноватистая кислота, а в щелочных растворах – гипохлорит-анионы. Окислительная способность этих веществ различна и определяется соответствующими значениями стандартных электродных потенциалов:



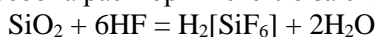
Хлорная известь ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2$ ) применяется как окислитель для отбеливания хлопчатобумажных тканей, бумаги, для хлорирования воды, дезинфекции, а также для дегазации местности, зараженной отравляющими веществами.

Хлорат калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль) применяют в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легковоспламеняющихся смесей (с серой, углем и фосфором хлорат образует смеси, взрывающиеся при ударе). Главный потребитель хлората калия – спичечная промышленность (в спичечной головке содержится до 50 % хлората калия).

Водный раствор хлороводорода (соляная кислота) применяется в технике, медицине, лабораторной практике. Бром, иод и их соединения используют для различных синтезов и анализов, а также в фармакологии при производстве лекарств. Успокаивающее действие бромистых препаратов основано на их способности усиливать процессы торможения в центральной нервной системе. Иод также применяют в пищевых добавках, в медицине в качестве антисептического средства. Медицина – главная область применения устойчивого изотопа иода, где он используется для лечения зоба, предупреждения атеросклероза. Образующиеся при распаде радиоактивного иода  $^{131}\text{I}$  (период полураспада 8 суток) бета-частицы способны проникать в биологические ткани, разрушать «ненужные» клетки щитовидной железы или клетки злокачественной опухоли:

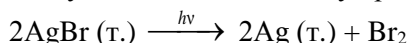


Иод используется для получения высокочистых титана, циркония, гафния, ниобия и других металлов (так называемое иодидное рафинирование металлов), а также в галогенных лампах накаливания, имеющих вольфрамовую спираль и характеризующихся большим сроком службы. Плавиковая кислота – водный раствор фтороводорода – способна растворять стекло за счет протекающей реакции



С этим связано ее применение для травления стекла. По этой же причине плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде.

Бромистый калий используется для производства фотопластинок и фотобумаги. Способность галогенидов серебра разлагаться на свету, образуя серебро и свободный галоген, лежит в основе черно-белой фотографии, в которой чаще всего используют наиболее чувствительный к свету бромид серебра:



После проявления изображения следует стадия его закрепления (фиксирования). Для этого необходимо удалить с фотоматериала неэкспонированный  $\text{AgBr}$ , что достигается путем перевода малорастворимой в воде соли  $\text{AgBr}$  в хорошо растворимое комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  в соответствии с уравнением реакции





**Свойства молекулярных галогенов, соединения галогенов.** В названиях галогенов уже отражены их свойства: фтор – греч. *φτορος*, разрушение, гибель; хлор – греч. *хлорос*, желто-зеленый; бром – греч. *бромос*, зловонный; иод – греч. *иодес*, темно-синий; астат – греч. *астатос*, неустойчивый.

Галогены обладают резким запахом и ядовиты. Газы (фтор и хлор) и пары брома и иода раздражают органы дыхания. Физические свойства простых веществ  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$  (агрегатное состояние – бледно-желтый газ, желто-зеленый газ, коричневая жидкость, блестящие серо-черные кристаллы соответственно, температуры плавления и кипения, растворимость, летучесть) определяются в основном слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, действующими между молекулами и увеличивающимися с ростом размеров и поляризуемости  $\alpha$  молекул галогенов (табл. 6). Так, температуры плавления и кипения галогенов монотонно увеличиваются от фтора к иоду. Галогены в твердом состоянии образуют кристаллическую решетку молекулярного типа, поэтому их температуры плавления низки.

Таблица 6

Свойства молекулярных галогенов, характеристики молекул  $G_2$

Свойства, характеристики	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
$t_{пл}, ^\circ C$	-223,0	-100,8	-7,0	113,7
$t_{кип}, ^\circ C$	-187,0	-33,5	59,0	184,7
$\alpha, \text{\AA}^3$	0,4	2,3	3,3	5,1
$d_{Г-Г}, \text{\AA}$	1,42	1,99	2,28	2,67
$E_{дис} (G_2), \text{кДж/моль}$	158,0	243,4	192,9	151,2
$L$ в $H_2O$	Разлаг.	3V/1V	3,5 г/100 г	0,02 г/100 г
$E^\circ (G_2/2G^-), \text{В}$	2,87	1,36	1,09	0,54

Галогены – простые вещества  $G_2$  – состоят из двухатомных молекул, которые образуются в результате перехода электронов с атомных орбиталей на молекулярные (рис. 9).

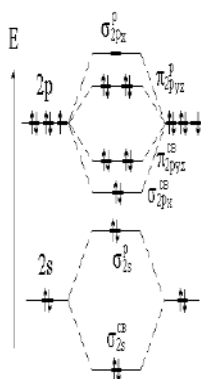


Рис. 9. Общая схема молекулярных орбиталей для молекул галогенов

Например, в молекуле фтора связь F–F осуществляется за счет одной  $\sigma_p$ -связывающей молекулярной орбитали;  $\pi$ -связывающим МО соответствуют

заполненные электронами  $\pi$ -разрыхляющие орбитали, которые компенсируют эффект связывания. Как следует из диаграммы молекулярных орбиталей, молекулы галогенов диамагнитны, так как не содержат неспаренных электронов. Окраска галогенов возникает из-за поглощения видимого света, т.е. при возбуждении электронов с  $\pi$ -разрыхляющих МО на  $\sigma$ -разрыхляющую орбиталь:  $\pi^p \rightarrow \sigma^p$ . При переходе от фтора к иоду разница в энергии  $E$  этих орбиталей уменьшается, а длина волны  $\lambda$  ( $E = h\nu = hc/\lambda$ ) поглощенного света увеличивается. Это приводит к смещению полос поглощения от 400 нм у фтора к 540–560 нм у иода. Окраска связана с дополнительным цветом, т.е. теми волнами, которые вещество пропускает, а глаз человека воспринимает. Фтор не поглощает свет в видимой части спектра и оказывается почти бесцветным. Хлор поглощает фиолетовую часть (400–440 нм) видимого спектра, пропускает желто-зеленую часть и, соответственно, имеет эту окраску. В общем, при переходе от фтора к иоду, как видно из табл. 7, длина волны поглощенного света растет, а окраска изменяется от светло-желтой у фтора до фиолетовой у иода.

Таблица 7

**Окраска и полосы поглощения галогенов**

Галоген	Полоса поглощения, нм	Окраска (дополнительный цвет)
F <sub>2</sub>	Фиолетовая, 285	Светло-желтая
Cl <sub>2</sub>	Фиолетовая, 330	Желто-зеленая
Br <sub>2</sub>	Зелено-синяя, 420	Оранжевая
I <sub>2</sub>	Желто-зеленая, 560	Фиолетовая

Окраска иода в различных растворителях отличается. Растворы иода в предельных углеводородах (CCl<sub>4</sub>), не имеющих неподеленных электронных пар, окрашены в фиолетовый цвет ( $\lambda_{\text{погл}} = 540\text{--}560$  нм), подобно парам иода, т.е. электроны молекул таких растворителей не вступают во взаимодействие с  $\sigma$ -разрыхляющими МО I<sub>2</sub>. В донорных растворителях, например триметиламин (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, молекулы которого имеют неподеленную электронную пару, растворимость иода увеличивается, растворы приобретают коричневую окраску (образуется комплексное соединение (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N · I<sub>2</sub>).

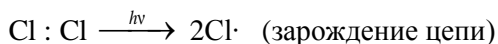
Кратность связи в молекулах галогенов равна единице:  $\rho = (n_e^{\text{св}} - n_e^{\text{разр}})/2 = (8 - 6)/2 = 1$ . Их химические свойства связаны с разрывом связи – гомо- или гетеролитическим соответственно:  $\Gamma : \Gamma = \Gamma \cdot + \cdot \Gamma$  (образуются два атома  $\Gamma \cdot$  с неспаренным электроном);  $\Gamma : \Gamma = \Gamma^+ + \Gamma^-$  (электронная плотность смещается к одному из атомов, образуются положительная  $\Gamma^+$  и отрицательная  $\Gamma^-$  частицы). Энергия гомолитического разрыва связи  $E_{\text{дис}}(\Gamma_2)$ , т.е. энергия связи  $\Gamma\text{--}\Gamma$ , изменяется немонотонно: увеличивается от фтора к хлору, а от хлора к иоду снижается (см. табл. 5). Межъядерное расстояние  $d$  от фтора к иоду увеличивается, уменьшается степень перекрывания связывающих электронных облаков и энергия диссоциации молекул снижается. Более низкую энергию диссоциации молекулы фтора F<sub>2</sub> по сравнению с Cl<sub>2</sub> можно объяснить тем, что в молекуле хлора в образовании связей частично участвуют  $3d$ -орбитали, в результате чего проч-

ность связи в молекуле возрастает. Низкая энергия связи в молекуле фтора также связана с отталкиванием несвязывающих электронов (на двух разрыхляющих  $\pi$ -молекулярных орбиталях их находится четыре) при малых размерах атома фтора. Понижение энергии связи в ряду  $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$  происходит в связи с увеличением размера атома галогена и соответственно с увеличением длины связи Г–Г. Гетеролитический распад наиболее вероятен для молекулы иода, поскольку энергия, затрачиваемая в таком процессе, наименьшая и может быть скомпенсирована энергией кристаллической решетки или энергией сольватации.

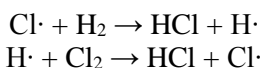
При взаимодействии с неметаллами и металлами связь в молекулах  $\text{Г}_2$  чаще всего разрывается по гомолитическому механизму. Этому способствуют нагревание, освещение, катализаторы. Простые вещества галогены в реакциях с металлами являются окислителями, понижая свою степень окисления до  $-1$ . В подгруппе химическая активность, как и ряд физико-химических свойств простых веществ галогенов, закономерно изменяется. В ряду  $\text{F}_2\text{--Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$  окислительная активность галогенов падает (см. табл. 5), соответственно возрастает восстановительная активность галогенид-ионов в ряду  $\text{F}^-\text{--Cl}^-\text{--Br}^-\text{--I}^-$ . Если хлорид-ион проявляет свои восстановительные свойства при взаимодействии с сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ), то бромид- и иодид-ионы окисляются (хотя и по-разному) более мягкими окислителями.

Хлор, бром, иод и астат отличаются от фтора тем, что они могут проявлять и положительные степени окисления:  $+1$ ,  $(+2)$ ,  $+3$ ,  $(+4)$ ,  $+5$ ,  $+7$ . Высокую химическую активность фтора можно объяснить тем, что на диссоциацию молекулы  $\text{F}_2$  требуется намного меньше энергии ( $156 \text{ кДж/моль}$ ), чем ее выделяется при образовании новых связей в образующихся фторидах.

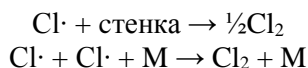
Галогены взаимодействуют почти со всеми простыми веществами. С водородом фтор реагирует при низких, бром и иод – при повышенных температурах (реакция иода с водородом обратима). Как показали исследования, реакция взаимодействия водорода с хлором на свету является цепной с участием радикалов. Реакцию между  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , вызванную действием кванта света, можно представить схемой:



продолжение цепи:

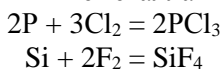


обрыв цепи:



В последней схеме М – любая третья частица (атом или молекула), которая нужна для того, чтобы отнять часть энергии у образующихся частиц  $\text{Cl}_2$  и тем самым сделать невозможным их обратный распад.

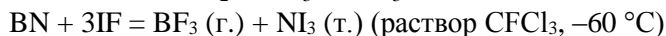
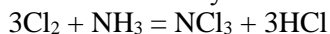
Реагируют галогены и с другими неметаллами, например:



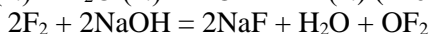
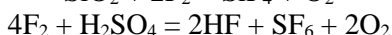
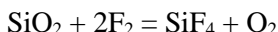
Химическая активность брома и иода по отношению к неметаллам выражена слабее, чем у фтора и хлора. Хлор, бром, иод непосредственно не реагируют с инертными газами, кислородом, серой, азотом. Фтор взаимодействует с ксеноном:



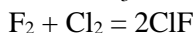
Галогениды азота получают косвенным путем:



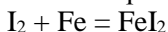
Галогены с фосфором образуют три- и пентагалогениды –  $\text{PF}_3$  и  $\text{PF}_5$  (за исключением  $\text{PI}_5$ ). Отличие свойств фтора от свойств хлора, брома, иода связано с тем, что у атома фтора валентные  $2s^2$ - и  $2p^5$ -электроны слабо экранированы от ядра, и при малом радиусе атома это обуславливает высокую электронную плотность, высокие энергию ионизации и электроотрицательность, реакционную способность. Фтор взаимодействует со всеми простыми веществами (кроме He, Ne, Ar) и многими сложными:



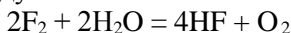
Фтор окисляет металлы до их высшей степени окисления ( $\text{CoF}_3$ ,  $\text{AgF}_2$ ); взаимодействует со всеми металлами с выделением большого количества теплоты, окисляет другие галогены:



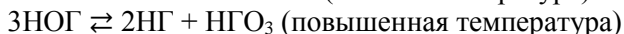
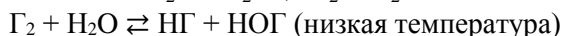
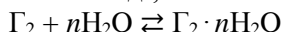
Иод взаимодействует с металлами только при нагревании:



Неполярный тип связи в молекулах  $\text{F}_2$  обуславливает их хорошую растворимость в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и др.), в полярном растворителе – воде – галогены растворяются незначительно, за исключением фтора, который разлагает воду:



Взаимодействие галогенов с водой – сложный процесс, включающий растворение, образование сольватов и диспропорционирование. В водном растворе галогенов помимо реакции гидратации идут реакции диспропорционирования (реакции, при которых галоген является одновременно и восстановителем, и окислителем) с образованием галогенид-, гипогалогенит- и галогенат-ионов:

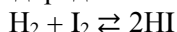


При растворении галогенов в воде образуется хлорная, бромная, иодная вода, которую используют в лаборатории для проведения реакций с участием свободных галогенов. При растворении в воде галогены остаются в основном в молекулярной форме. Иод хорошо растворяется в водном растворе  $\text{KI}$  за счет образования растворимого комплекса  $\text{KI}_3$ :

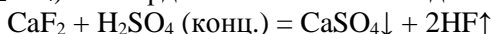


Соединения галогенов с водородом называются галогеноводородами, которые являются бесцветными газами с резким запахом, их получают с помощью следующих реакций.

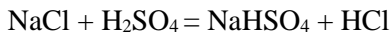
1. Прямой синтез из простых веществ. Реакции фтора и хлора с водородом протекают по цепному механизму. Реакция с фтором сопровождается взрывом даже при  $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в темноте. Водород и хлор реагируют при комнатной температуре и в темноте спокойно, но если смесь газов осветить ультрафиолетовым светом, она взрывается. Сжигание хлора с водородом является основным промышленным способом получения хлороводорода. Бром и иод реагируют с водородом спокойнее. Выход иодоводорода невелик, поскольку реакция обратима:



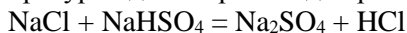
2. Вытеснение галогеноводородов из галогенидов металлов. Газообразные галогеноводороды выделяются при действии нелетучих сильных кислот (70–85 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на твердые ионные галогениды металлов:



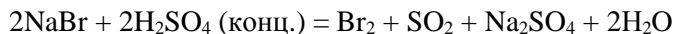
Сульфатный способ получения  $\text{HCl}$  основан на реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с хлоридом натрия. При слабом нагревании реакция протекает с образованием  $\text{HCl}$  и  $\text{NaHSO}_4$ :



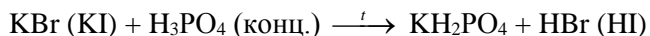
При более высокой температуре идет вторая стадия реакции:



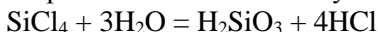
При использовании разбавленной серной кислоты теряется часть хлороводорода, растворяющегося в воде. Выделяющийся  $\text{HCl}$  сушат над концентрированной серной кислотой. В случае получения этим методом  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ , которые обладают восстановительными свойствами, идет их окисление концентрированной серной кислотой:



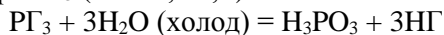
Для получения чистых  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  используют нелетучие кислоты-неокислители:



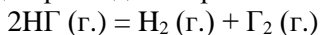
Большинство галогенидов неметаллов является ковалентными галогенанггидами и гидролизуются с образованием соответствующих кислот, например:



Для получения галогеноводородов часто используют реакции гидролиза галогенанггидридов фосфора  $\text{PG}_3$  ( $\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ):



Стандартная энергия Гиббса образования галогеноводородов (см. ниже) увеличивается в ряду  $\text{HF-HI}$ , что свидетельствует об уменьшении термодинамической стабильности молекул (из-за увеличения длины связи  $\text{H-G}$ ) в указанном ряду по отношению к реакции распада на простые вещества:

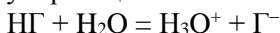


Вследствие высокой электроотрицательности галогенов связующая электронная пара  $\sigma$ -связи  $\text{H-G}$  смещена в сторону атома галогена, поэтому молекулы этих

соединений полярны (полярность количественно характеризуется величиной дипольного момента  $\mu$ ):

Галогеноводород (г.)	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta G_f^\circ$ , кДж/моль	-273	-94	-51	+1,8
Дипольный момент $\mu$ , D	1,91	1,04	0,79	0,38

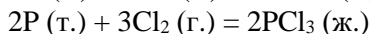
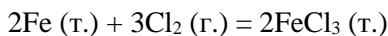
Галогеноводороды легко растворимы в воде, растворение сопровождается выделением теплоты за счет химического взаимодействия, растворы галогеноводородов в воде имеют кислую реакцию:



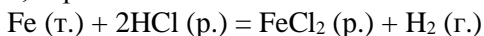
При 0 °С в 1 объеме воды растворяется около 500 объемов хлороводорода. Фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. В водных растворах сила кислот в ряду HF, HCl, HBr, HI увеличивается, что объясняется снижением в том же направлении энергии связи в молекулах HГ, возрастанием межъядерного расстояния H–Г и увеличением степени диссоциации под действием полярных молекул воды. Степень диссоциации в 0,1 М растворе галогеноводородных кислот (18 °С) составляет: для HF 10 %, HCl 92,6 %, HBr 93,5 %, HI 95 %. В этом ряду плавиковая кислота HF – самая слабая из приведенных кислот ( $K_a = 7 \cdot 10^{-5}$ ), чему способствует и образование прочных водородных связей в ее растворе, приводящее к ассоциации молекул HF. В окислительно-восстановительных реакциях галогеноводородные кислоты ведут себя как восстановители.

Галогениды элементов получают, используя различные типы взаимодействий.

1. Непосредственное взаимодействие простых веществ (металлов, неметаллов) с галогенами:

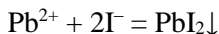


2. Взаимодействие галогеноводородных кислот с простыми веществами, оксидами, гидроксидами, карбонатами:



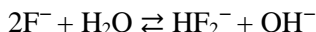
Если металл (например, железо) имеет два состояния окисления, то при его взаимодействии с галогеноводородом образуется галогенид этого металла в низшем состоянии окисления ( $\text{FeCl}_2$ ). Галогенид того же металла в высшем состоянии окисления ( $\text{FeCl}_3$ ) образуется при взаимодействии металла с галогеном.

3. Малорастворимые в воде галогениды можно получать обменными реакциями в водных растворах:

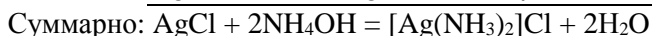
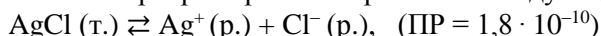


По характеру связи элемент–галоген простые галогениды подразделяют на ионные и ковалентные. В действительности связи имеют смешанный характер с преобладанием вклада той или иной составляющей. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов состава МГ, МГ<sub>2</sub> – типичные соли, в которых преобладает ионный характер связи. Большинство из них относительно тугоплавки и малолетучи, хорошо растворимы в воде; в водных растворах почти полностью

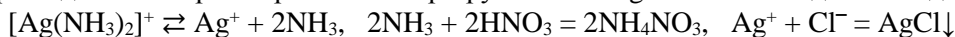
диссоциируют на ионы. Свойствами солей обладают также тригалогениды редкоземельных элементов. Ионные галогениды при нормальных условиях гидролизу не подвергаются (за исключением фторидов). У фторидов гидролиз протекает по схеме:



Растворимость в воде ионных галогенидов обычно уменьшается от иодидов к фторидам. Хлориды, бромиды и иодиды  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  малорастворимы в воде. Растворимость солей в ряду  $AgCl$  (белый творожистый осадок),  $AgBr$  (желтоватый творожистый осадок),  $AgI$  (желтый творожистый осадок) уменьшается. Образование малорастворимых галогенидов серебра используется для качественного обнаружения галогенид-ионов. Осадок  $AgCl$ , малорастворимый в воде и азотной кислоте, растворяется в растворе аммиака за счет образования прочного аммиачного комплекса серебра. При этом протекают следующие реакции:

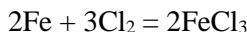


При подкислении раствора комплекс разрушается и  $AgCl$  снова выпадает в осадок:

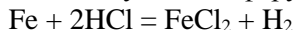


У галогенидов переходных и некоторых других металлов ионность связи ниже, чем у галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Обычно эти галогениды кристаллизуются из водного раствора в виде кристаллогидратов ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ). При нагревании таких солей не удается получить безводные галогениды, поскольку при этом протекают сложные реакции гидролиза и образования многоядерных комплексных соединений. Для получения безводных галогенидов используют следующие реакции.

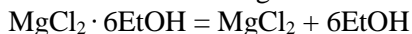
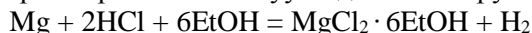
1. Прямое взаимодействие металлов с галогенами:



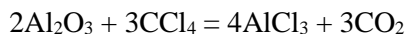
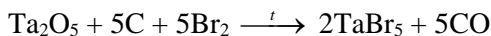
2. Взаимодействие металлов с галогеноводородами при нагревании. Так получают галогениды металлов в низших степенях окисления, поскольку галогеноводороды создают восстановительную атмосферу:



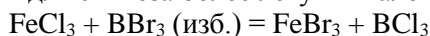
3. Метод низкотемпературного галоидирования в среде донорных растворителей (спирты  $R-OH$ , эфиры  $R-O-R$ ). На первой стадии реакции образуются сольваты, которые при нагревании в вакууме десольватируются:



4. Галоидирование оксидов в присутствии угля, а также с помощью галогенсодержащих агентов, таких как  $NH_4Cl$ ,  $CCl_4$ ,  $CBr_4$ ,  $ClF_3$ :

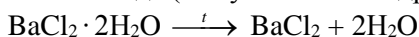


5. Обменные реакции для синтеза более летучих галогенидов:

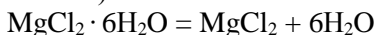


Поскольку  $\text{BCl}_3$  более летуч, чем  $\text{BBr}_3$ , то равновесие реакции смещается вправо.

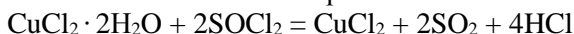
6. Дегидратация водных галогенидов только в редких случаях приводит к образованию безводного галогенида (в случае слабо гидролизующего катиона):



Дегидратацию можно провести при нагревании гидратов в токе сухого хлороводорода ( $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  нестабильны):

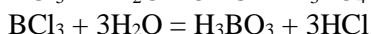
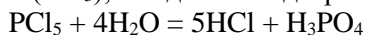


Для дегидратации можно использовать хлористый тионил  $\text{SOCl}_2$ :



Увеличение заряда катиона в галогенидах металлов приводит к повышению ковалентной составляющей связи в них, увеличению летучести, склонности к гидролизу; наблюдается тенденция понижения температур плавления и кипения галогенидов (переход от ионной решетки к молекулярной). Так, для  $\text{UF}_3$ ,  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UF}_5$ ,  $\text{UF}_6$  температуры плавления составляют 1500, 1036, 348, 64,0 °C соответственно. В подгруппе в рядах соединений  $\text{MF}_n$  и  $\text{MCl}_n$  ковалентность связи уменьшается с ростом атомной массы металла.

Галогениды неметаллов бывают газообразные ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ), жидкие ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ) и твердые ( $\text{PCl}_5$ ); в воде они подвергаются полному гидролизу:



Многие металлы и неметаллы образуют оксогалогениды (оксотрифторид ванадия  $\text{VOF}_3$ , диоксофторид ниобия  $\text{NbO}_2\text{F}$ , оксотрихлорид фосфора  $\text{POCl}_3$ ), карбонилгалогениды  $\text{COF}_2$ , нитрозилгалогениды  $\text{NOF}$ , тионилгалогениды  $\text{SOF}_2$ .

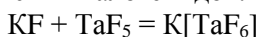
Как видно из табл. 8, средняя энергия связи элемент–галоген в соединениях  $\text{ЭГ}_n$  уменьшается при переходе от фторидов к иодидам и с повышением  $n$ .

Таблица 8

Энергия связи (кДж/моль) в некоторых газообразных галогенидах

Галоген	$\text{BeF}_2$	$\text{BF}_3$	$\text{AlF}_3$	$\text{CF}_4$	$\text{PF}_5$
F	636	646	588	486	490
Cl	460	444	423	322	322
Br	385	368	360	267	263
I	294	282	283	206	—

Комплексные галогениды содержат комплексные анионы, в которых галогенид-ионы являются лигандами (гексахлороплатинат(IV) калия  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , гептафторотанталат(V) натрия  $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]$ , гексафторосиликат водорода  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ). Ионные и ковалентные галогениды металлов могут взаимодействовать между собой с образованием комплексных галогенидов:



Фторид-ион способен давать устойчивые фторидные комплексы, во многих из них стабилизируются высшие степени окисления элементов:  $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{H}[\text{PF}_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ ,  $\text{Rb}_2[\text{NiF}_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ .



Положительные степени окисления галогены проявляют в кислородных соединениях, в которых наиболее заметны различия между галогенами. Неустойчивыми являются оксокислоты со степенью окисления галогенов +1 ( $\text{HClO}$ ) и +3 ( $\text{HClO}_2$ ), более стабильны кислородные соединения галогенов со степенью окисления +5 ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HIO}_3$ ) и +7 ( $\text{HClO}_4$ ). Аналогия брома и иода с хлором в их кислородных соединениях выражена не столь полно, как в водородных: закономерные изменения свойств ограничены в основном кислотами типа  $\text{HGO}$  и  $\text{HGO}_3$ . В ряду галогенов  $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ : 1) сила кислот  $\text{HGO}$  и  $\text{HGO}_3$  падает, так как растет разница в значениях электроотрицательности пары  $\text{O}-\text{Г}$ , растет полярность связи  $\text{O}-\text{Г}$  по сравнению с  $\text{H}-\text{O}$ ; 2) ослабевают окислительные свойства, так как увеличивается устойчивость кислот.

Все кислородные соединения галогенов получены косвенным путем. Наиболее устойчивыми являются соли, наименее – оксиды и кислоты. Во всех кислородсодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисления, достигающую семи. Для галогенов характерно образование большого числа оксидов (табл. 9), отвечающих различным степеням окисления.

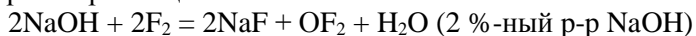
Таблица 9

Состав оксидов галогенов

Степень окисления	+1	+4	+5	+6	+7
Cl	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{ClO}_2$	–	$\text{Cl}_2\text{O}_6$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
Br	$\text{Br}_2\text{O}$	$\text{BrO}_2$	–	$\text{BrO}_3$	$\text{Br}_2\text{O}_7$
I	–	$\text{I}_2\text{O}_4$	$\text{I}_2\text{O}_5$	–	$\text{I}_2\text{O}_7$

Эти оксиды галогенов (кроме  $\text{I}_2\text{O}_5$ ) неустойчивы ( $\Delta G_f^\circ > 0$ ), взрываются при незначительных воздействиях; являются энергоемкими веществами, которые могут отдавать энергию мгновенно, например в камере сгорания реактивного двигателя, в химических источниках тока.

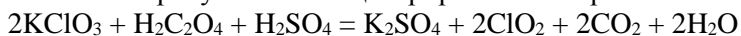
Соединение фтора с кислородом  $\text{OF}_2$  (фторид кислорода) отличается от остальных соединений, так как фтор в этом соединении проявляет степень окисления –1, а кислород – +2. Получают его при взаимодействии фтора с разбавленными растворами щелочей:



Фторид кислорода  $\text{OF}_2$  – бесцветный газ с резким запахом озона, очень ядовит, проявляет сильные окислительные свойства, может служить одним из эффективных окислителей ракетных топлив. Диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  при стандартных условиях – желтый газ (температура плавления  $-60^\circ\text{C}$ ). Это единственный из оксидов галогенов, который используется в промышленности, например, как отбеливающее вещество. В технике его получают пропусканием  $\text{SO}_2$  в подкисленный раствор хлората натрия:



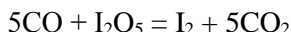
В лабораторных условиях  $\text{ClO}_2$  синтезируют из хлората  $\text{KClO}_3$  и влажной щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



В щелочных растворах  $\text{ClO}_2$  диспропорционирует с образованием хлорит- ( $\text{ClO}_2^-$ ) и хлорат-ионов ( $\text{ClO}_3^-$ ):



Оксид иода(V)  $\text{I}_2\text{O}_5$  – белое твердое вещество (температура плавления  $300^\circ\text{C}$ ), единственный термодинамически устойчивый из оксидов галогенов. Получают  $\text{I}_2\text{O}_5$  дегидратацией  $\text{HIO}_3$  при  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  в потоке сухого воздуха. Оксид  $\text{I}_2\text{O}_5$  используется как окислитель в количественном анализе для определения  $\text{CO}$ :



Выделяющийся в эквивалентном количестве иод определяют титрованием тиосульфатом.

Высший оксид хлора(VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  при обычных условиях – маслянистая бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$ ), при нагревании выше  $120^\circ\text{C}$  разлагается со взрывом.

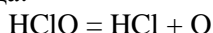
Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли отличаются друг от друга термической устойчивостью, окислительно-восстановительной активностью. Все кислоты состава НГО – слабые кислоты, в ряду  $\text{HClO}\text{--}\text{HBrO}\text{--}\text{HIO}$  их сила уменьшается:

Кислота НГО	$\text{HClO}$	$\text{HBrO}$	$\text{HIO}$
Константа диссоциации, $K_a$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$

Так, кислота  $\text{HIO}$  диссоциирует и по типу кислоты  $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}^-$  и по типу основания  $\text{HIO} \rightleftharpoons \text{I}^+ + \text{OH}^-$ , причем основные свойства ( $K_b = 3 \cdot 10^{-10}$ ) у нее выражены сильнее, чем кислотные ( $K_a = 2,3 \cdot 10^{-11}$ ). В свободном состоянии кислоты не выделены.

В растворе хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  испытывает три различных типа превращений, которые протекают независимо друг от друга:

а) на свету протекает внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс с выделением кислорода:



Выделяющийся атомарный кислород обесцвечивает краски (пигменты) и убивает микробов;

б) в присутствии водоотнимающих веществ (например,  $\text{CaCl}_2$ ) идет реакция разложения:



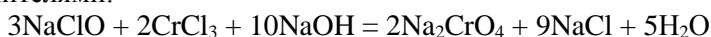
в) при нагревании хлорноватистой кислоты имеет место еще реакция диспропорционирования:



Соли кислот НГО в растворах гидролизуются:



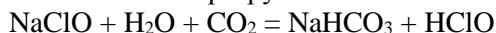
Окислительные свойства в ряду кислот  $\text{HClO}\text{--}\text{HBrO}\text{--}\text{HIO}$  и их солей уменьшаются. Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  и ее соли гипохлориты являются сильными окислителями:



Соли кислот НГО более устойчивы, чем сами кислоты. Раствор, полученный при пропускании хлора через раствор гидроксида натрия с образованием хлорида и гипохлорита натрия, называют «жавелевой водой»:



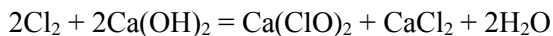
Она, как и хлорная вода (раствор хлора в воде), употребляется для отбеливания хлопчатобумажной ткани и бумаги. Белящие ее свойства обусловлены тем, что  $\text{NaClO}$  взаимодействует с оксидом углерода(IV) воздуха в присутствии воды и получившаяся  $\text{HClO}$  как окислитель разрушает пигменты:



При пропускании хлора через горячий концентрированный раствор щелочи процесс протекает с образованием хлоратов (солей хлорноватой кислоты  $\text{HClO}_3$ ) и хлоридов:

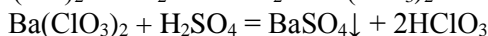


Таким образом, соли кислородных кислот хлора получают взаимодействием хлора с щелочью: при комнатной температуре образуются гипохлориты, а при кипячении раствора – хлораты. Если хлор взаимодействует с гидроксидом кальция, который берется в виде порошка – «пушонки», то образуется хлорная, или белильная, известь – рыхлый белый порошок с запахом хлора. Она состоит главным образом из гипохлорита кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , основных солей кальция и хлорида кальция:

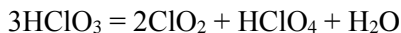


Хлористая кислота  $\text{HClO}_2$  – кислота средней силы, в свободном состоянии не встречается. Она малоустойчива в водных растворах, а ее бромные и иодные аналоги еще менее прочны. Соли – хлориты ( $\text{KClO}_2$ ,  $\text{NaClO}_2$ ), как и гипохлориты, используют для отбеливания тканей.

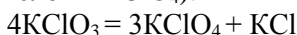
Кислоты  $\text{HGO}_3$  более стабильны, чем  $\text{HGO}$  и  $\text{HGO}_2$ , их соли получают при пропускании хлора (брома, иода) в горячий раствор щелочи (при нагревании протекает реакция диспропорционирования  $\text{G}_2$ ). Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$  существует в виде водных растворов с концентрацией не выше 50 %. Кислоту  $\text{HClO}_3$  в растворе можно получить, проведя реакции:



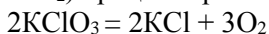
Хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$  легко окисляет органические вещества, но по окислительной способности уступает хлорноватистой и хлористой кислотам. Хлорат калия проявляет окислительные свойства в твердом состоянии (при детонации), а в кислых растворах – за счет образования хлорноватой кислоты, разлагающейся с выделением  $\text{ClO}_2$  – окислителя:



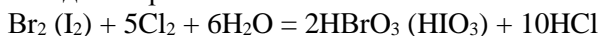
При нагревании хлоратов до 400 °С в отсутствие катализаторов образуются перхлораты (соли хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ ):



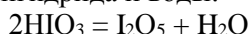
В присутствии катализатора ( $\text{MnO}_2$ ) процесс протекает с выделением кислорода:



Бромноватую и иодноватую кислоты получают окислением соответственно бромной и иодной воды хлором:



Бромат калия используют в качестве окислителя в растворе. Иодноватая кислота  $\text{HIO}_3$  – устойчивое кристаллическое соединение, разлагается при нагревании с образованием иодноватого ангидрида и воды:



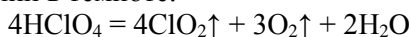
Иодноватую кислоту получают окислением иода азотной кислотой:



В ряду  $\text{HClO}_3\text{--HBrO}_3\text{--HIO}_3$  сила кислот и окислительная способность уменьшаются, а устойчивость кислот и солей увеличивается.

Оксосоединения семивалентных галогенов отличаются по свойствам: в растворе хлорная кислота – очень сильная кислота, концентрированная  $\text{HClO}_4$  – окислитель (анион  $\text{ClO}_4^-$  сильно искажается протоном),  $\text{HBrO}_4$  – в растворе сильная кислота,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  слабее хлорной кислоты. В водном растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, а перброматы и периодаты используются в аналитической практике как окислители в водных растворах.

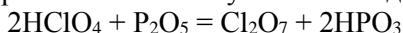
Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  является самой устойчивой и сильной из всех кислородных кислот хлора. Она представляет собой дымящую на воздухе жидкость, при нагревании выше  $90^\circ\text{C}$  и при соприкосновении с органическими веществами (бумагой, деревом)  $\text{HClO}_4$  разлагается со взрывом, а иногда разлагается со взрывом даже при стоянии в темноте:



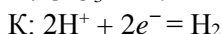
В водных растворах кислота вполне устойчива. В разбавленных растворах  $\text{HClO}_4$  и ее соли – перхлораты – не проявляют окислительных свойств. Безводная хлорная кислота и ее сухие соли – сильные окислители. Хлорную кислоту получают перегонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с концентрированной серной кислотой:



При обезвоживании хлорной кислоты получается оксид хлора(VII):

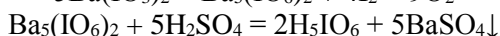
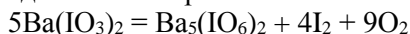


Хлорную кислоту и ее соли получают электролизом растворов хлоратов или хлоритов с платиновым анодом:



Большинство перхлоратов хорошо растворяются в воде. Их получают действием  $\text{HClO}_4$  на основания или карбонаты металлов. Перхлорат калия мало растворим в воде и поэтому может быть легко выделен из раствора.

Бромная кислота  $\text{HBrO}_4$  неустойчива, существует только в водных растворах. Иодная кислота  $\text{HIO}_4$  – бесцветное кристаллическое вещество, может существовать в виде различных гидратированных соединений:  $x\text{HIO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ( $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ведет себя как пятиосновная кислота. Это слабая кислота, поэтому при ее нейтрализации получают кислые (одно- и двузамещенные) соли. Иодную кислоту  $\text{H}_5\text{IO}_6$  получают реакцией диспропорционирования иодата бария с последующим действием серной кислоты:

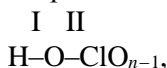


В ряду  $\text{HClO}_4\text{--HBrO}_4\text{--HIO}_4$  ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) кислотные свойства уменьшаются, а окислительные свойства растут.

Влияние степени окисления галогена на кислотно-основные и окислительные свойства оксокислот можно показать на примере оксокислот хлора, для которых приведены некоторые данные.

Кислота	$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
$K_1$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$\sim 10$	$\sim 10^{10}$
$l_{\text{Cl-O}}, \text{Å}$	1,70	1,64	1,57	1,45
$E_{\text{Cl-O в } [\text{ClO}_n]^-},$ кДж/моль	209	245	244	364
Структура $\text{HClO}_n$				
Гибридизация АО Cl	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3$
Форма $\text{ClO}_n^-$	линейная	угловая	пирамидальная	тетраэдрическая

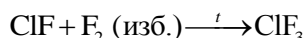
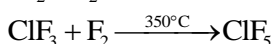
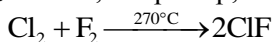
В кислотах  $\text{HClO}_n$ , структуру которых можно представить в виде



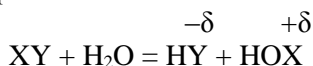
атом кислорода поляризован электроположительным атомом хлора  $\text{Cl}^{m+}$  и контраполяризован протоном  $\text{H}^+$ . С ростом степени окисления хлора его поляризующее действие на кислород возрастает. При этом связь II становится менее полярной, чем связь I, и поскольку в водном растворе диссоциация легче протекает по более полярной связи, сила кислот в ряду  $\text{HClO--HClO}_2\text{--HClO}_3\text{--HClO}_4$  увеличивается. Окислительная способность оксокислот хлора связана с устойчивостью анионных комплексов  $\text{ClO}_n^-$ . В ряду анионов  $\text{ClO}^- \text{--ClO}_2^- \text{--ClO}_3^- \text{--ClO}_4^-$  увеличивается число электронов атома хлора, принимающих участие в  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывании, уменьшается длина, увеличивается кратность и энергия связи  $\text{Cl-O}$ , повышается устойчивость аниона, уменьшается его окислительная активность. Проявлению окислительной способности более устойчивых анионов  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  способствует кислая среда, так как контраполяризация кислорода катионами  $\text{H}^+$  нарушает устойчивость аниона. Необходимо ожидать, что окислительные свойства указанных ионов будут более отчетливо выражены у соответствующих кислот, чем у их солей. Менее устойчивый из оксоанионов хлора гипохлорит-анион  $\text{ClO}^-$  проявляет окислительные свойства и в кислой, и в щелочной средах.

По составу, строению и свойствам интересны межгалогенные соединения, которые могут быть нейтральными или заряженными, например  $\text{BrCl}$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{BrF}_2^+$ ,  $\text{I}_3^-$ . Нейтральные межгалогенные соединения имеют состав  $\text{XY}_n$ , где X, Y – соответственно тяжелый и более легкий и более электроотрицательный атом галогена,  $n$  имеет нечетное значение:  $\text{XY} \text{-- ClF (г.), BrF (г.), BrCl (г.), ICl (т.), IBr (т.)}$ ;  $\text{XY}_3 \text{-- ClF}_3 \text{ (ж.), BrF}_3 \text{ (ж.), ICl}_3 \text{ (т.)}$ ;  $\text{XY}_5 \text{-- ClF}_5 \text{ (г.), BrF}_5 \text{ (ж.), IF}_5 \text{ (т.)}$ ;  $\text{XY}_7 \text{-- IF}_7 \text{ (т.)}$ .

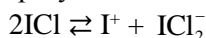
Получить соединение  $XY_n$  можно, например, по следующим реакциям:



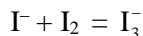
Соединения этого класса диамагнитны, полярны, являются окислителями, в воде гидролизуются, например:



Атомы галогенов X и Y имеют разные по знаку эффективные заряды  $\delta$ . В газовой фазе межгалогенные соединения состоят из ковалентных молекул, в жидкой фазе могут самоионизоваться, образуя полигалогенидные ионы:



Полигалогенидные ионы имеют состав  $X_n^-$  ( $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$ ,  $\text{I}_9^-$ ),  $\text{XY}_n^-$  ( $\text{IBr}_2^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{IF}_6^-$ ),  $\text{XYZ}_n^-$  ( $\text{IBrF}^-$ ,  $\text{IClF}^-$ ). Некоторые крупные анионы обнаруживаются в кристаллических солях ( $\text{RbI}_9$ ,  $\text{CsICl}_4$ ) при кристаллизации МГ в присутствии избытка  $\text{I}_2$ . Некоторые полигалогенид-ионы устойчивы в растворах. Так трийодид-анион  $\text{I}_3^-$  получается при растворении молекулярного иода в растворе иодида калия:



Класс межгалогенных соединений дает примеры многообразия форм газобразных ковалентных молекул, в которых центральный атом имеет различные координационные числа, что видно из приведенных ниже примеров.

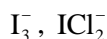
Частица

Число валентных электронов ц. а.

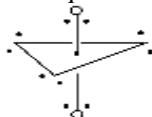
Тип гибридизации АО ц. а.

Распределение поделенных и неподеленных пар в пространстве

Форма частицы



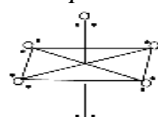
$$7 + 2 + 1 = 10$$



линейная



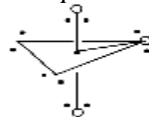
$$7 + 5 = 12$$



квадратная пирамида



$$7 + 3 = 10$$



T-образная

### 3.2. Семинар 3. Галогены, их соединения

1. Сравнительная характеристика элементов семейства галогенов.
2. Ионные и ковалентные галогениды, получение, свойства, применение.
3. Получение, свойства и применение солей кислородсодержащих кислот галогенов (хлорная известь, хлораты, броматы, перхлораты, перброматы, периодаты и др.).

### Упражнения

1. Постройте и проанализируйте графические зависимости между величиной атомного радиуса  $r_{\text{ков}}$ , первой энергией ионизации  $E_{\text{и1}}$ , электроотрицательностью  $\chi$ , сродством к электрону  $E_{\text{EA}}$  и порядковым номером атомов элементов семейства галогенов (приложения 4, 6, 7, 8).

2. Энергия связи в молекулах водорода и галогенов характеризуется следующими значениями:

Молекула	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$E_{\text{с-с}}$ , кДж/моль	435,3	155,0	243,4	192,9	151,2.

Объясните значительно бóльшую энергию связи в молекуле водорода и тот факт, что энергия связи в молекулах галогенов сначала увеличивается с ростом порядкового номера, а затем уменьшается.

3. Положение полос поглощения в общем зависит от разности энергий основного и возбужденного электронных состояний в молекуле. Укажите примерное положение максимумов полос поглощения газообразных Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>. Почему от Cl<sub>2</sub> к I<sub>2</sub> соответствующие электронные переходы требуют меньшей затраты энергии?

4. К какому классу неорганических соединений следует отнести PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, учитывая характер их гидролиза?

5. Объясните, почему KF реагирует с HF с образованием кристаллического продукта  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ .

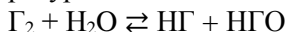
6. Предложите схемы синтеза HClO<sub>4</sub>, KBrO<sub>4</sub>.

7. Сравните пространственное строение газообразных молекул и ионов: BeF<sub>2</sub> и [BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>; Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> и [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; PF<sub>5</sub> и [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

### 3.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Перечислите правила безопасной работы в лаборатории с галогенами и их соединениями.

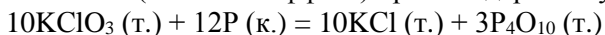
2. Укажите, справедливы ли приведенные равновесия реакций для всех галогенов и при различных температурах:



3. Почему жидкий фтороводород не проводит электрический ток, а раствор фтороводорода в воде и раствор фторида калия во фтороводороде – проводят?

4. Почему иодиды и бромиды хранят в склянках из темного стекла? Почему 10 %-ные растворы иода должны храниться не больше месяца?

5. Для реакции взаимодействия хлората калия с красным фосфором вычислите изменение энтальпии (тепловой эффект) при стандартных условиях:

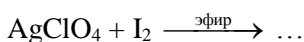
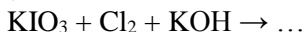
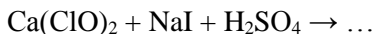
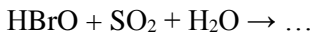
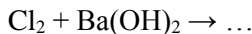


Объясните причины взрыва, который может происходить при ударе или растяжении смеси бертолетовой соли с красным фосфором.

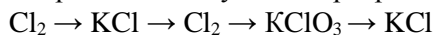
6. Вычислите pH раствора, полученного при растворении в 1 л воды 0,2 л (н. у.) хлороводорода. Изменением объема воды при растворении хлороводорода пренебречь.

7. Приведите примеры реакций диспропорционирования галогенов.

8. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



9. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



10. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

### 3.4. Образец теста

1. Для осуществления превращения  $\text{CaCl}(\text{OCl}) \rightarrow \text{Cl}_2$  необходимо:

- 1) нагреть хлорную известь;
- 2) добавить гидроксид натрия;
- 3) добавить соляную кислоту.

2. Фтор не реагирует:

- 1) с  $\text{Cl}_2$ ;
- 2) с  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) с  $\text{Ag}$ ;
- 4) с  $\text{S}$ .

3. Межгалогенные соединения  $\text{XY}_n$  могут выступать:

- 1) только в роли кислот Льюиса;
- 2) только в роли оснований Льюиса;
- 3) как в роли кислот, так и в роли оснований Льюиса.

4. Увеличение растворимости  $\text{I}_2$  при добавлении к раствору  $\text{KI}$  связано:

- 1) с образованием полииодид-ионов;
- 2) с увеличением ионной силы раствора;
- 3) с уменьшением ионной силы раствора.

5. Вещества, расположенные в порядке увеличения pH их водных растворов:

- 1)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ ;
- 2)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HCl}$ ;
- 3)  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{NaClO}$ ;
- 4)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{NaClO}$ .



### 3.5. Лабораторная работа 2. Получение, свойства свободных галогенов и их соединений

В лаборатории работа с галогенами и их соединениями требует максимальной осторожности. Простые вещества в газообразном состоянии вызывают поражение дыхательных путей, ожоги кожи. В случае отравления парами галогенов пострадавшего выносят на свежий воздух и дают понюхать разбавленный раствор аммиака. Водные растворы галогеноводородов (кислоты) «дымят» на воздухе; газообразные HF, HCl, HBr ядовиты. Все работы с хлором, бромом, иодом, галогеноводородными кислотами проводить в вытяжном шкафу! Плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде (только в полиэтиленовой)! В силу высокой окислительной активности кислородсодержащих кислот галогенов и их солей необходимо соблюдать максимальную осторожность при выполнении работ с ними: не нагревать, не измельчать, не рассыпать. Недопустимо хранение кислородсодержащих соединений галогенов вместе с восстановителями.

Поскольку большинство реакций, связанных с получением, изучением свойств галогенов и их соединений, являются окислительно-восстановительными, необходимо после проведения каждого опыта записать свои наблюдения, уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах, методом полуреакций подобрать коэффициенты, указать окислитель и восстановитель.

#### *Получение свободных галогенов*

Все опыты с галогенами проводите под тягой!

1. *Получение хлора окислением соляной кислоты диоксидом марганца.* Внесите в пробирку с помощью микрошпателя ~ 0,1 г оксида марганца(IV)  $MnO_2$  и прилейте концентрированной соляной кислоты столько, чтобы она покрыла весь диоксид марганца. Смесь осторожно подогрейте, обратите внимание на цвет и запах выделяющегося газа. К отверстию пробирки поднесите бумагу, смоченную раствором иодида калия. Наблюдайте потемнение бумаги, затем обесцвечивание ее. Дайте объяснение.

2. *Получение хлора окислением соляной кислоты различными окислителями.* К 4–5 кристалликам перманганата калия осторожно прилейте несколько капель концентрированной соляной кислоты, пробирку слегка подогрейте. Что наблюдается? То же сделайте в отдельных пробирках: а) с диоксидом свинца, б) с хроматом или бихроматом калия. Подтвердите направление самопроизвольного протекания изученных окислительно-восстановительных реакций, используя значения стандартных электродных потенциалов (приложение 2).

3. *Получение иода окислением иодида калия диоксидом марганца в среде  $H_2SO_4$ .* В сухой тигель внесите ~ 0,1 г мелко растертого иодида калия, 0,05 г диоксида марганца и 2–3 капли конц.  $H_2SO_4$ . Тигель накройте часовым или предметным стеклом и слабо нагревайте в течение нескольких минут. Что наблюдается? Прекратите нагревание. Дайте тиглю охладиться. Соберите кристаллы полученного иода микрошпателем в бюкс, сохраните их для последующих опытов. Вымойте тигель и часовое стекло.

### ***Растворимость галогенов в воде и органических растворителях***

4. *Получение гидрата хлора. Свойства хлорной воды.* Пробирку 1 (рис. 10) с 6 мл дистиллированной воды поместите в стакан с охлаждающей смесью ( $0^{\circ}\text{C}$ ), пропускайте в нее хлор, полученный взаимодействием конц.  $\text{HCl}$  с  $\text{MnO}_2$  или  $\text{KMnO}_4$  в пробирке 2. Следите за тем, чтобы вода из пробирки 1 не попадала в газоотводную трубку (при ослаблении потока хлора следует слегка подогреть реакционный сосуд, в котором получается хлор). Наблюдайте выделение кристаллов гидрата хлора. Каков их состав? Как называются соединения, подобные кристаллогидрату хлора? Пробирку с кристаллами гидрата хлора выньте из охлаждающей смеси, нагрейте пробирку рукой и наблюдайте плавление кристаллов. Полученный раствор является хлорной водой.

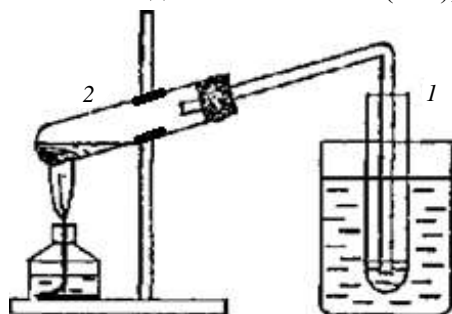


Рис. 10. Прибор для получения хлорной воды

Испытайте действие части (по 0,5 мл) хлорной воды на раствор индиго и окрашенную ткань. Объясните белящее действие хлорной воды. Напишите уравнение реакции диспропорционирования хлора в воде и выражение константы равновесия данной реакции.

К 1 мл хлорной воды прилейте несколько капель хлороформа или четыреххлористого углерода, встряхните смесь, сравните окраску водного слоя и второго растворителя. На присутствие каких молекул в хлорной воде указывает их экстракция в растворитель, не смешивающийся с водой? Запишите выражение закона распределения Нернста для указанной системы.

5. *Растворимость иода в воде и в растворе KI.* Налейте в две пробирки по 2–3 мл воды и опустите в них на кончике микрошпателя кристаллов иода, полученных в опыте 3. Содержимое пробирок тщательно взболтайте. Какие молекулы и ионы содержатся в иодной воде? Оставьте одну пробирку для сравнения, а в другую прилейте несколько капель раствора иодида калия и сильно взболтайте. Что происходит?

6. *Взаимодействие иодной воды со щелочью.* К 2 мл иодной воды по каплям прибавьте 1 моль/л раствор щелочи до исчезновения окраски раствора. Полученный раствор по каплям подкисляйте раствором серной кислоты (1 : 4). Что при этом наблюдается? Объясните смещение существующего равновесия в иодной воде при добавлении к ней раствора щелочи или кислоты.

7. *Экстракция иода различными растворителями.* Налейте в ряд пробирок по 2 мл иодной воды и добавьте по 10 капель различных растворителей (бензин, четыреххлористый углерод, хлороформ). Содержимое пробирок взболтайте и отметьте окраску слоя органического растворителя.

### ***Окислительные свойства свободных галогенов***

8. *Окисление иода хлорной водой.* В пробирку внесите ~ 1 мл иодной воды и разбавьте 2 мл дистиллированной воды. Добавьте 10 капель органического растворителя и тщательно взболтайте. Прилейте в пробирку 5–7 капель хлорной воды, тщательно перемешайте. Дайте содержимому в пробирке отстояться. Наблюдайте изменение окраски слоя органического растворителя. Объясните наблюдаемое.

9. *Окисление бромид- и иодид-ионов хлорной водой.* В одну пробирку налейте разбавленный раствор бромида калия, в другую – иодида калия. В обе пробирки добавьте по несколько капель хлорной воды и 0,5–1,0 мл органического растворителя. Растворы перемешайте и дайте им отстояться. Объясните окрашивание слоя органического растворителя.

10. *Взаимодействие хлора с металлами (опыт проводят два студента для всей группы).* Получите в сосуде 2 (см. рис. 10) хлор взаимодействием  $\text{MnO}_2$  или  $\text{KMnO}_4$  с концентрированной соляной кислотой, заполните хлором два небольших сухих сосуда, на дно которых насыпано немного сухого песка. Откройте один сосуд с хлором и с кальки всыпьте небольшое количество измельченной в порошок сурьмы. Что происходит при этом? Во второй сосуд с хлором щипцами внесите нагретый на пламени пучок тонких медных проволочек (или кусочек медной фольги). Отметьте наблюдаемое, напишите уравнения реакций.

11. *Взаимодействие хлора с фосфором (опыт проводят два студента для всей группы).* Наполните сухую пробирку хлором и стряхните в нее небольшое количество красного фосфора, взятого с помощью микрошпателя. Что наблюдается?

12. *Взаимодействие иода с металлами (опыт проводят два студента для всей группы).* В сухой фарфоровой чашке смешайте 0,05 г цинковой или алюминиевой пыли и 0,4 г мелко растертого иода, в смесь внесите 2–3 капли воды. Что происходит? Какова роль воды в этой реакции? Предложите ее механизм.

### ***Получение галогеноводородов и галогеноводородных кислот***

13. *Получение хлороводорода и соляной кислоты.* В пробирку с газоотводной трубкой насыпьте ~1 г  $\text{NaCl}$ , смочите хлорид натрия водой, прилейте 2–3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и слегка подогрейте. Что наблюдается, если к газоотводной трубке поднести влажную лакмусовую бумажку, а также стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака? Наполните выделяющимся хлороводородом сухую пробирку (конец газоотводной трубки опустите до дна пробирки). Как только над отверстием пробирки появится белый дым (чем это вызвано?), закройте пробирку пробкой, переверните ее, погрузите в сосуд с водой и откройте. Осторожно покачивая пробирку, наблюдайте поглощение  $\text{HCl}$  водой и поднятие уровня раствора в пробирке. После окончания поглощения хлороводорода пробирку закройте и выньте из воды. Проверьте среду полученного раствора с помощью лакмуса и действием раствора на магний или цинк. Пользуясь справочной литературой, укажите растворимость хлороводорода в воде. Почему подобной реакцией взаимодействия  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$  с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нельзя получить чистые  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ ?

### ***Сравнение восстановительных свойств галогенидов***

14. *Окисление бромид- и иодид-ионов концентрированной серной кислотой.* В одну пробирку внесите несколько кристалликов  $\text{KBr}$ , в другую –  $\text{KI}$ . В обе пробирки добавьте по 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Установите выделение в первой пробирке окрашенного продукта и газа с резким запахом (какого?), а во второй – окрашенного продукта и газа с характерным запахом (какого?). Во второй пробирке возможно появление налета серы на стенках пробирки в результате параллельно идущей окислительно-восстановительной реакции. Сравнив продукты реакций взаимодействия галогенид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) с концентрированной серной кислотой, сделайте вывод об их относительной восстановительной способности. Подтвердите вывод, используя значения стандартных электродных потенциалов (приложение 2).

### ***Получение и свойства оксоединений галогенов***

15. *Получение гипохлорита натрия.* В пробирку 1 (см. рис. 10) внесите 2 мл 2 моль/л раствора едкого натра, поместите ее в стакан с холодной водой. В цилиндрическую пробирку 2, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите микрошпателем порцию кристаллов перманганата калия, 0,5 мл воды и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Пробирку закрепите в штативе. Опустите конец газоотводной трубки в раствор едкого натра и пропускайте через него выделяющийся из пробирки 2 хлор в течение 2–3 мин. Если хлор выделяется недостаточно энергично, то смесь в пробирке 2 слегка подогрейте так, чтобы пары выделяющегося хлора не были горячими. Чтобы щелочной раствор не попал в пробирку 2, по окончании опыта уберите газоотводную трубку из пробирки 1, не прекращая нагревания пробирки 2. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлора с гидроксидом натрия на холоде. Полученный раствор гипохлорита натрия разделите на несколько частей; испытайте его действие на разбавленные растворы индиго, фуксина, на окрашенную ткань; проверьте наличие в растворе хлорид-ионов; одну из частей щелочного раствора хлора оставьте для проведения опыта 17. К какому типу ОВР относится реакция взаимодействия хлора с едким натром на холоде? Чем обусловлены отбеливающие свойства «жавелевой воды»?

16. *Получение хлората калия.* В пробирку, содержащую 2–3 мл концентрированного раствора  $\text{KOH}$  и помещенную в горячую воду, пропускайте в течение 3–5 мин поток хлора, полученного взаимодействием  $\text{KMnO}_4$  с конц.  $\text{HCl}$  (см. рис. 10). После охлаждения раствора наблюдайте выпадение кристаллов хлората калия в пробирке. Как диспропорционирует хлор в горячем растворе  $\text{KOH}$ ?

17. *Окисление марганца(II) гипохлоритом натрия.* В пробирку внесите 3–4 капли раствора сульфата марганца и добавьте 2–3 капли раствора гипохлорита натрия, полученного в опыте 15. Объясните наблюдаемое образование осадка оксида марганца(IV) и выделение газообразного хлора.

18. *Окисление диоксида марганца хлоратом калия.* В тигель поместите с помощью микрошпателя примерно 0,5 г хлората калия  $\text{KClO}_3$  и кусочек едкого

натра величиной с рисовое зерно (*берите пинцетом!*). Тигель поставьте на электрическую плитку и нагрейте до расплавления веществ. В расплавленную массу осторожно внесите порошок диоксида марганца на кончике микрошпателя. Продолжайте нагревание до появления зеленой окраски манганата калия  $K_2MnO_4$ .

19. *Получение и растворимость хлората серебра в воде.* В пробирку поместите одну каплю насыщенного раствора хлората калия и 2–3 капли воды. Добавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра. Сделайте вывод о растворимости хлората серебра  $AgClO_3$  в воде.

20. *Окисление иода хлоратом калия в кислой среде.* В пробирку внесите 5–6 капель насыщенного раствора хлората калия  $KClO_3$ , 1–2 кристаллика иода и 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Закрепите пробирку в штативе (слегка наклонно). Осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения. Наблюдайте выделение газа. Подержите над отверстием пробирки иодкрахмальную бумажку, определите, какой газ выделяется. Прекратите нагревание. Докажите присутствие в растворе ионов  $IO_3^-$ , добавив к 2–3 каплям полученного раствора по 2–3 капли воды и раствора нитрата серебра. Наблюдайте выпадение осадка иодата серебра. Чем объясняется возможность вытеснения свободным иодом хлора из его кислородного соединения  $KClO_3$ ? Возможна ли реакция вытеснения хлором иода из соединения  $KIO_3$ ? Ответ обоснуйте, подтвердив его необходимыми расчетами с использованием величин стандартных электродных потенциалов  $E^\circ$  (приложение 2).

### 3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Чем необходимо обезвредить разлитый бром ( $Br_2$ )? Подтвердите ответ уравнениями реакций.

2. Как получают  $HF$  в промышленности? Приведите уравнения реакций. Почему фтороводород не получают прямым взаимодействием газообразных фтора и водорода?

3. Обычная электролампа с вольфрамовой нитью накаливания работает при температуре около  $2000^\circ C$ . Температура плавления вольфрама  $3400^\circ C$ . Почему не повысить температуру хотя бы до  $3000^\circ C$ ? Оказывается, при температуре нити от  $1700$  до  $2500^\circ C$  испарение вольфрама увеличивается, и нить быстро перегорает. Создали более долговечную лампу. Колбу лампы сделали из кварцевого стекла и уменьшили в размерах, а внутрь внесли небольшое количество иода. Такая лампа может работать сотни часов при температуре нити накаливания  $2800^\circ C$ . Опишите принцип работы иодной лампы.

4. Почему возможно применение соляной кислоты в пищевой промышленности как пищевой добавки Е-507?

5. Многие исследователи пострадали при работе с молекулярным фтором и его соединениями: два члена Ирландской Академии наук – братья Георг и Томас Нокс, Томас погиб от отравления фтороводородом, а Георг стал инвалидом; мучительную смерть от фтора принял французский химик Джером Никлес;

отравились фтороводородом и получили ожоги разной степени французские химики Жозеф Гей-Люссак, Луи Тенар и английский химик Гемфри Дэви; подорвали свое здоровье французский химик Эдмон Фреми и английский электрохимик Георг Гор при попытке получить фтор электролизом его соединений. И только в 1886 г. французский химик Анри Муассан получил фтор сравнительно безопасным способом: при электролизе смеси жидкого безводного HF и гидродифторида калия ( $\text{KHF}_2$ ) в платиновом сосуде на аноде выделялся светло-желтый газ со специфическим резким запахом. Однако при докладе Муассана в Парижской академии наук о сделанном открытии его левый глаз был прикрыт черной повязкой. За эти работы Муассан был удостоен Нобелевской премии. Каково действие фтора и его соединений (HF) на человеческий организм?

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

Halogens are highly reactive, and as such can be harmful or lethal to biological organisms in sufficient quantities. This reaction ability is caused by high electronegativity of the atoms. They can gain an electron by reacting with atoms of other elements. Fluorine is one of the most reactive elements in existence, attacking otherwise inert materials such as glass, and forming compounds with the heavier noble gases. It is a corrosive and highly toxic gas. The reactivity of fluorine is that if used or stored in laboratory glassware, it can react with glass in the presence of small amounts of water to form silicon tetrafluoride ( $\text{SiF}_4$ ).

7. Монохлорид иода применяется в органическом синтезе при прямом иодировании ароматических соединений. Почему хлорид иода является более энергичным иодирующим агентом, чем элементарный иод?

8. Почему при длительном хранении хлора в баллонах высокого давления возможны самопроизвольные взрывы?

9. Предскажите температуру кипения HF, основываясь на приведенных ниже данных; полученную величину сравните со справочной, дайте объяснения.

HF	HF	HCl	HBr	HI
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	?	-85,1	-67,1	-5,1

Почему увеличивается температура кипения в ряду  $\text{HCl-HBr-HI}$ ?

10. Какие богатые иодом морепродукты, используемые в модной ныне японской кухне, известны вам? Каково ваше отношение к этим продуктам?

11. Первый полимерный материал, содержащий фтор и известный у нас под названием фторопласт, а в США – тефлон, был получен случайно. Однажды в лаборатории американского химика Р. Планкетта в 1938 г. из баллона, наполненного тетрафторэтиленом  $\text{CF}_2\text{CF}_2$ , перестал поступать газ. Планкетт открыл кран полностью, прочистил отверстие проволокой, но газ не выходил. Тогда он встряхнул баллон и почувствовал, что внутри его вместо газа находится какое-то твердое вещество. Баллон был вскрыт, и из него высыпался белый порошок. Какая реакция произошла в баллоне? Дайте название, опишите физические и химические свойства полученного вещества.

### 3.7. Дополнительные опыты

1. *Получение брома окислением бромида калия хлором (опыт выполняется для всей группы двумя студентами под руководством преподавателя).* Соберите установку, изображенную на рис. 11. В пробирку 1 налейте 2–3 мл насыщенного раствора бромида калия и опустите ее в стакан 2 со льдом. Поместите в пробирку 3 небольшое количество диоксида марганца, из капельной воронки 4 прилейте конц.  $\text{HCl}$ , чтобы она покрыла весь диоксид. Пропустите сильный ток хлора, осушенного безводным хлоридом кальция в U-образной трубке 5, через раствор бромида калия в пробирке 1. Что наблюдается? Содержимое пробирки 1 закройте пробкой, сдайте лаборанту.

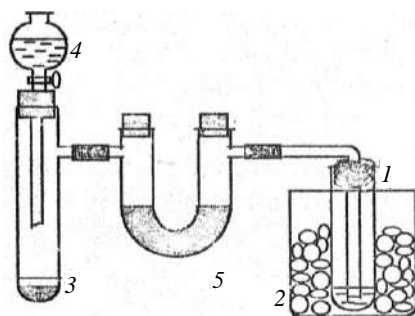
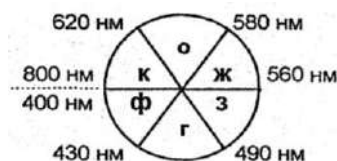


Рис. 11. Прибор для получения брома

2. *Изучение взаимодействия фтористого водорода со стеклом (опыт выполняется с разрешения преподавателя для всей группы, требует большой осторожности, выполняется под тягой).* Поверхность стеклянной пластинки покройте тонким слоем парафина, дайте парафину застыть, напишите или нарисуйте что-либо на пластинке гвоздем. Меньше четверти объема свинцового тигля заполните фтористым кальцием, прилейте 2–3 мл концентрированной серной кислоты, тигель подогрейте на песчаной бане до выделения паров  $\text{HF}$ , снимите его с помощью тигельных щипцов и установите на под тяги. Закройте тигель стеклом (парафином вниз). После того как тигель остынет, снимите стекло щипцами, промойте его тщательно водой, удалите парафин соскабливанием и нагреванием, установите травление стекла фтористым водородом, запишите уравнение реакции.

3. *Установление времени достижения равновесия в системе  $\text{I}_2\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .* Около 0,3 г иода поместите в колбочку, содержащую 10–15 мл этанола, включив одновременно секундомер. Содержимое колбочки перемешивайте на магнитной мешалке и через каждые 60 с в аликвоте измеряйте величину оптической плотности  $D$  с помощью фотоэлектроколориметра. После достижения постоянного значения оптической плотности в спиртовом растворе иода постройте график зависимости: оптическая плотность  $D$ –время  $\tau$ ; укажите время достижения равновесия в системе  $\text{I}_2\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

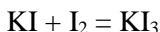
Предварительными опытами, пронаблюдав окраску иода в этаноле, установите рабочий интервал длин волн (светофильтр) по принципу дополнительных спектральных цветов:



4. *Получение иодоводорода и иодоводородной кислоты гидролизом иодида фосфора(III)*. В сухую пробирку, вертикально закрепленную в штативе, поместите 0,1 г растертого иода и 0,4–0,5 г красного фосфора. После взаимодействия иода с фосфором в пробирку влейте с помощью пипетки по каплям 1,0–1,5 мл воды (воду приливайте осторожно, так как реакция гидролиза иодида фосфора протекает бурно). Пробирку с реакционной смесью плотно закройте пробкой с газоотводной трубкой (прибор подобен изображенному на рис. 10) и слегка подогрейте. Выделяющийся газ соберите в две пробирки: в сухую и в пробирку с водой. Первую пробирку с газом плотно закройте заранее подготовленной пробкой и поставьте в штатив. Полученный раствор во второй пробирке испытайте на лакмус, с частями раствора проведите реакции с нитратом серебра, ацетатом свинца и металлами (например, цинком, магнием). О чем свидетельствуют эти реакции? Первую пробирку с газообразным иодоводородом закрепите вертикально в штативе. Чуть ослабив пробку, чтобы газ мог свободно просачиваться наружу, подогрейте пробирку до образования фиолетовых паров. Что представляют собой эти пары? Сделайте вывод о термодинамической стабильности газообразного иодоворода (приложение 1).

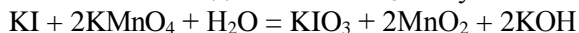
### 3.8. Синтезы соединений галогенов

1. *Получение моногидрата трииодида калия  $KI_3 \cdot H_2O$* . Трийодид калия получают по реакции



В насыщенный при нагревании раствор иодида калия добавьте теоретически рассчитанное количество иода. Смесь после полного растворения иода охладите до 0 °С, после чего выкристаллизованный  $KI_3 \cdot H_2O$  отделите фильтрованием, промойте ледяной водой. Осадок представляет собой темно-коричневые кристаллы, плавящиеся в закрытой трубке при 38 °С; при 225 °С выделяется иод и образуется KI.

2. *Получение иодата калия*. Иодат калия  $KIO_3$  получают по реакции



В колбе на 100 мл растворите 3 г перманганата калия в 75 мл горячей дистиллированной воды и добавьте 1,5 г иодида калия в виде концентрированного водного раствора. Смесь нагревайте на кипящей водяной бане ~ 30 мин и удалите избыток  $KMnO_4$  медленным добавлением этилового спирта (при этом рас-



твор обесцвечивается). Раствор отфильтруйте. Фильтрат подкислите уксусной кислотой и упаривайте на водяной бане до начала кристаллизации. Выделившиеся кристаллы  $\text{KIO}_3$  быстро отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте 10 мл спирта и высушите при  $60^\circ\text{C}$ , а раствор еще раз упарьте до начала кристаллизации. Соль  $\text{KIO}_3$  имеет кубические кристаллы, растворимость соли в 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$  составляет 8,1 г,  $t_{\text{пл}} = 560^\circ\text{C}$ .

3. *Получение бромата калия.* Бромат калия  $\text{KBrO}_3$  получают по реакции



В 6,2 мл воды растворите 6,2 г  $\text{KOH}$  и к раствору (*под тягой!*) по каплям осторожно добавьте 8 г брома. При небольшом избытке брома появляется желтая окраска. Раствор кипятите, после его охлаждения кристаллы бромата калия с примесью бромида калия отфильтруйте и влажную смесь перекристаллизуйте из 13 мл кипящей воды. После охлаждения раствора перекристаллизованную соль отфильтруйте, промойте небольшим количеством холодной воды, высушите на воздухе. Растворимость в 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$  у  $\text{KBrO}_3$  составляет 6,9 г, а у  $\text{KBr}$  – 65,6 г.

4. *Получение хлората калия (синтез проводят под тягой).* Хлорат калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль) получают по реакции взаимодействия хлора с раствором гидроксида калия при нагревании:



В стакан 1 (рис. 12) налейте 15–20 мл 50 %-ного раствора гидроксида калия, нагрейте его почти до кипения и пропустите ток хлора, полученного взаимодействием  $\text{KMnO}_4$  (10–15 г) с конц.  $\text{HCl}$  в колбе Вюрца 2. Образующийся хлор очищается от следов хлористого водорода водой в промывной склянке 3. К выходному отверстию газоотводной трубки 4 присоедините маленькую воронку 5, широкая часть которой лишь слегка прикасается к нагретому раствору гидроксида калия. Следите за тем, чтобы отверстие газоотводной трубки не забивалось получающимися солями.

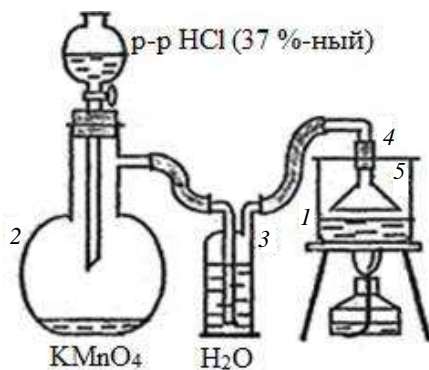


Рис. 12. Установка для синтеза хлората калия

Как убедиться, что реакция закончена? Выделившиеся кристаллы отфильтруйте на воронке Шотта. Перекристаллизовывайте соль из минимального

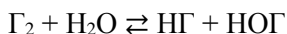
количества горячей воды. Хлорат калия – бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе. *Препарат, загрязненный примесями, нельзя нагревать, растирать в ступке (возможен сильный взрыв!)*. Растворимость в 100 г воды при 20 °С у  $\text{KClO}_3$  составляет 7,29 г, у  $\text{KCl}$  – 34,23 г.

### 3.9. Задания для самостоятельной работы

1. Построив диаграмму МО для молекулы иода  $\text{I}_2$ , покажите, каким электронным переходом в молекуле обусловлена фиолетовая окраска паров иода.

2. Укажите характер изменения стандартных электродных потенциалов и окислительной активности в ряду свободных галогенов.

3. Для реакции гидролиза галогенов

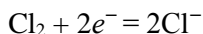


приведены константы гидролиза:

Галоген	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$K_h$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-13}$

Объясните характер изменения констант гидролиза в ряду галогенов. Запишите выражение константы равновесия гидролиза и укажите, в каком направлении смещается равновесие при добавлении к водному раствору галогена кислоты, щелочи.

4. Для реакции



$E^\circ = 1,36$  В. Определите, будет ли хлор окислять  $\text{NO}_2$  до  $\text{NO}_3^-$  (приложение 2).

5. Для реакции образования полигалогенидных ионов



константы равновесия равны 0,2; 16; 700 для хлора, брома и иода соответственно. Объясните характер и причину изменения устойчивости в ряду ионов  $\text{Cl}_3^-$ – $\text{Br}_3^-$ – $\text{I}_3^-$ .

6. Почему нельзя получить иодиды элементов в высших степенях окисления, хотя хлориды и бромиды получают?

7. Почему фтор нельзя получить при электролизе водного раствора  $\text{NaF}$ ?

8. Объясните характер изменения температур плавления в ряду фторидов  $p$ -элементов:

Фторид	$\text{TeF}_6$	$\text{SbF}_5$	$\text{SnF}_4$	$\text{InF}_3$
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	–39 (возг.)	8	400	1172

9. Укажите, как изменяются кислотно-основные свойства в ряду фторидов  $\text{NaF}$  (т.)– $\text{MgF}_2$  (т.)– $\text{AlF}_3$  (т.)– $\text{SiF}_4$  (ж.). Подтвердите рассуждения написанием уравнений возможных реакций между указанными бинарными фторидами.

10. Определите степень ионности связи в указанных молекулах по величинам наблюдаемых дипольных моментов молекул  $\mu$  и межъядерным расстояниям  $d$ :

	$\text{HF}$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}$	$\text{ICl}$	$\text{CsCl}$
$\mu, \text{D}$	1,74	1,03	0,78	0,38	1,0	10,5
$d, \text{\AA}$	0,92	1,27	1,41	1,61	2,32	3,46

11. По известным значениям энергии диссоциации  $F_2$ ,  $H_2$  и  $HF$  (155,0; 432,1; 565,7 кДж/моль соответственно) вычислите энтальпию образования  $HF$  (г.) и сравните это значение с табличным  $\Delta H_f^\circ$  ( $HF$ ).

12. Какие из ниже указанных хлоридов могут быть получены при непосредственном взаимодействии простых веществ:  $AlCl_3$  (т.),  $FeCl_3$  (т.),  $FeCl_2$  (т.),  $ZnCl_2$  (т.)? Какие из этих веществ могут быть получены при взаимодействии металлов с соляной кислотой? Дайте объяснения.

13. Объясните тот факт, что разбавленные растворы  $HClO_4$  устойчивы, жидкая  $HClO_4$  при нагревании взрывается, а соль хлорной кислоты  $KClO_4$  разлагается при более высокой температуре (400 °C).

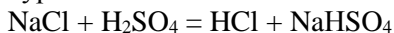
14. Используя значения стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций, укажите, пройдут ли реакции в следующих системах: а) нейтральный, кислый растворы  $KClO_3$  и раствор  $KI$ ; б) раствор  $KI$  и хлорная вода (избыток); в) растворы  $HIO_3$  и  $Na_2SO_3$ . Запишите уравнения реакций.

15. Предскажите последовательность увеличения степени ионности связи в молекулах  $ClF$ ,  $BrF$ ,  $IF$ .

16. При высоких давлениях в присутствии некоторых газов вода «затвердевает» с образованием структуры, в которой содержится 46 молекул воды в одной элементарной ячейке. Хлор в таких условиях образует «гидрат» (клатрат) приблизительного состава  $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$ . Объясните состав указанного соединения.

17. До какого объема необходимо разбавить 2,94 мл 34 моль/л раствора  $HCl$  для получения 0,1 моль/л раствора соляной кислоты?

18. Сколько литров 39 %-ного раствора соляной кислоты с плотностью  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup> можно получить из 1 т технической поваренной соли, содержащей 8 % (мас.) посторонних, без хлорид-ионов, примесей? Сколько литров 98 %-ной  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) потребуется для взаимодействия с этим количеством соли? Реакция протекает по уравнению



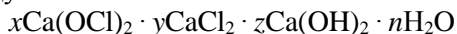
19. Как изменяются порядок, энергия и длина связи в ряду частиц  $F_2^+$ ,  $F_2$ ,  $F_2^-$ ?

20. Одинаково или нет осуществляются химические связи между молекулами в твердом, жидком и газообразном хлоре? Ответ мотивируйте.

21. В промышленности свободный иод получают действием на разбавленные подкисленные растворы иодидов нитритом натрия. Почему в качестве окислителя не используют более дешевый газообразный хлор?

22. В пробирках без этикеток находятся  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$  и  $NaI$  (все вещества белого цвета). Имея неограниченный выбор дополнительных реактивов, предложите химические способы идентификации указанных веществ.

23. Укажите промышленный способ получения белильной извести, для которой технический продукт имеет состав:



Чем обусловлена окислительная способность белильной извести?

24. Хлорноватистая кислота в водном растворе существует в двух таутомерных формах:  $H-O-Cl$  и  $H-Cl-O$  (первая форма преобладает). Сравните строение

обеих форм и объясните, почему вторая форма обладает повышенной способностью отщеплять атомарный кислород. Последнее свойство хлорноватистой кислоты обуславливает отбеливающее свойство хлорной воды.

25. Объясните происхождение тривиальных названий следующих веществ:  $\text{KClO}_3$  – бертолетова соль;  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  – ангидрон;  $\text{NaCl}$  – каменная соль;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – антихлор.

26. Можно ли наполнить сосуды хлором методом вытеснения из них воды, раствора хлорида натрия, раствора едкого натра, воздуха?

## Тема 4. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

### 4.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы

К элементам главной подгруппы шестой группы периодической системы (или 16-й группы по номенклатуре ИЮПАК) относятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. Эти элементы называют еще халькогенами (термин «халькоген» происходит от греческих слов «chalkos» – медь и «genos» – рожденный), т.е. «рождающие медные руды». Атомы элементов O, S, Se, Te, Po в основном состоянии имеют электронные конфигурации и характеристики, указанные в табл. 10, для валентных электронов  $ns^2np^4$  главное квантовое число  $n$  принимает значения от 2 до 6.

Таблица 10

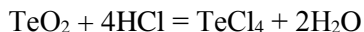
**Характеристики атомов элементов главной подгруппы шестой группы**

Атом	Электронная конфигурация	$r_a$ , Å	$E_{и1}$ , кДж/моль	ЭО (по Полингу)	$E_{EA}$ , кДж/моль	СО
O	[He] $2s^22p^4$	0,66	1314	3,5	141,8	-2, -1, +1, +2
S	[Ne] $3s^23p^4$	1,04	1000	2,5	199,6	-2, +2, +3, +4, +5, +6
Se	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$	1,14	941	2,4	160,0	-2, +4, +6
Te	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$	1,32	869	2,1	190,0	-2, +3, +4, +6
Po	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	1,64	812	2,0	183,0	+2, +4

При обсуждении химических свойств указанных элементов удобно химию типичных (по Д.И. Менделееву) элементов – кислорода и серы – рассматривать отдельно. Типичным элементам второго и третьего периодов периодической системы присуще значительное изменение свойств вдоль периода.

В связи с закономерным увеличением радиуса атома, уменьшением энергии ионизации, электроотрицательности (см. табл. 10) и способности к  $\pi$ -связыванию в ряду O, S, Se, Te, Po закономерно изменяются свойства простых веществ и соединений элементов, что выражается в следующем.

1. Уменьшается неметаллический характер элементов. Так, если диоксид серы  $SO_2$  является кислотным оксидом с молекулярной решеткой, то у теллура и полония оксиды состава  $EO_2$  имеют уже ионную решетку, и у них ослабевают кислотные свойства:



В соединениях серы, селена, теллура с кислородом и галогенами реализуются степени окисления +6, +4 и +2. С большинством других элементов они образуют халькогениды, где находятся в степени окисления -2.

2. Изменяются состав молекул и свойства простых веществ, что видно из табл. 11. Если кислород при нормальных условиях образует островные молекулы  $O_2$  с  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями, то двухатомные молекулы серы и селена имеют место лишь при высоких температурах, а при нормальных условиях образуются циклические молекулы  $S_8$ ,  $Se_8$ ; кристаллы серых модификаций  $Se_\infty$ ,  $Te_\infty$  образованы зигзагообразными цепями.

Таблица 11

**Свойства простых веществ элементов главной подгруппы шестой группы**

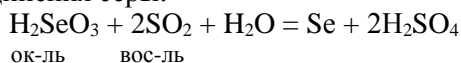
Состав	O <sub>2</sub>	S <sub>8</sub> (ромбич.)	Se (гекс.)	Te (гекс.)	Po (гекс.)
$\Delta E$ , эВ	Диэлек.	Диэлек.	1,8 (п/п)	0,35 (п/п)	Металл
$t_{пл}$ , °C	–219	113	221	450	246
$t_{кип}$ , °C	–183	444,7	685	990	962

В ряду простых веществ O<sub>2</sub>–Po тип решетки изменяется от молекулярной до металлической; кислород и сера – диэлектрики, селен и теллур – полупроводники, полоний имеет металлическую проводимость. В отличие от серы «металлическая» форма селена, хотя и слабо, но проводит электрический ток, причем электропроводность зависит от освещения. Этим свойством селена пользуются в электро- и радиотехнике.

3. Вниз по подгруппе наблюдается увеличение координационного числа атома (SF<sub>6</sub>, [TeF<sub>8</sub>]<sup>2–</sup>); имеется тенденция к уменьшению стабильности высшей степени окисления.

4. В ряду газообразных ковалентных гидридов состава H<sub>2</sub>X уменьшается термодинамическая стабильность, в их водных растворах увеличивается кислотный характер (H<sub>2</sub>O – амфолит, H<sub>2</sub>Se – слабая кислота).

5. Соединения селена и теллура по составу и свойствам подобны соединениям серы. В рядах диоксидов SO<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> и соответствующих им оксокислот H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> наблюдается ослабление кислотных и усиление окислительных свойств. Сернистая кислота в свободном состоянии не выделена, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> выделена в свободном состоянии, теллуристая кислота H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> неизвестна, выделены только ее соли. В силу вторичной периодичности из-за появляющегося у селена 18-электронного предвнешнего уровня кислородные соединения Se(IV), Se(VI) обладают более сильными окислительными свойствами, чем такие же соединения серы:

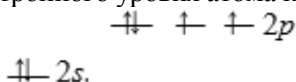


Селеновая кислота – более сильный окислитель, чем серная; ортотеллуровая кислота H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> довольно слабая, с незначительно выраженными окислительными свойствами.

## 4.2. Химия кислорода

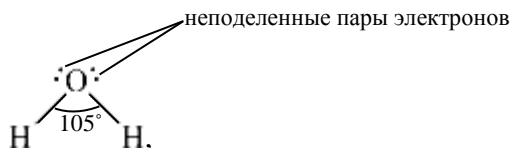
### 4.2.1. Теоретическая часть

Строение валентного электронного уровня атома кислорода выражается схемой:

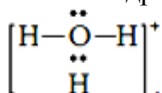


Валентные возможности атома кислорода могут быть охарактеризованы ковалентностью, степенью окисления, координационным числом. Отсутствие возможности перехода электронов на высшие энергетические уровни (в отличие

от атомов серы, селена, теллура) определяет двухвалентность кислорода за счет участия двух неспаренных  $p$ -электронов, например, при образовании  $\sigma$ -связей в молекуле воды:



а за счет неподеленных пар ковалентность атома кислорода может быть повышена до трех, как в пирамидальном ионе гидроксония

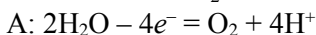
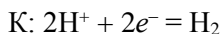


В ионных или частично ионных оксидах, имеющих трехмерную решетку (ZnO, ThO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O), координационное число кислорода равно четырем. Для кислорода характерной степенью окисления является  $-2$  (Na<sub>2</sub>O), проявляет кислород также степени окисления  $-1$  (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),  $+1$  (O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>),  $+2$  (OF<sub>2</sub>); может существовать в виде оксигенильного парамагнитного катиона O<sub>2</sub><sup>+</sup> (в O<sub>2</sub>PtF<sub>6</sub>). Без разрыва связи O–O кислород способен входить в качестве лиганда в пероксокомплексные соединения (IrCl(CO)O<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, где PPh<sub>3</sub> – трифенилфосфин). В супероксидах (CsO<sub>2</sub>) атом металла имеет CO  $+1$ , а анион является анион-радикалом O<sub>2</sub><sup>-</sup>, так как молекула O<sub>2</sub>, имея два неспаренных электрона, стремится к захвату чужого электрона.

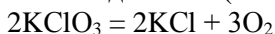
*Нахождение кислорода в природе, получение и применение молекулярного кислорода.* Связанный кислород является самым распространенным элементом на Земле. В составе минералов он составляет 47 % от массы земной коры. В соединении с водородом кислород находится в воде. В атмосфере Земли он находится в свободном состоянии в смеси, главным образом с азотом, и в воздухе составляет 21 % по объему или 23 % по массе.

В промышленности молекулярный кислород получают:

- сжижением воздуха с последующей фракционной перегонкой;
- электролизом воды:

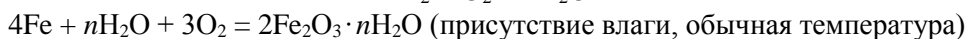
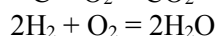
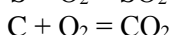
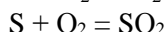
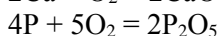
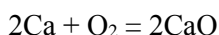


Способ получения кислорода фракционным разделением воздуха на составляющие осуществляется методом глубокого охлаждения. Этот способ позволяет получать кислород практически в неограниченном количестве и имеет основное промышленное значение. Электролиз воды осуществляется в электролизерах под действием постоянного тока, в воду для повышения электропроводности добавляется едкий натр, кислород собирается на аноде, а водород – на катоде. Недостатком способа является большой расход электроэнергии, способ выгоден при наличии дешевой электроэнергии. В лаборатории кислород получают чаще всего термическим разложением оксосоединений (KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>):

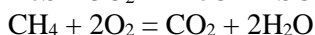
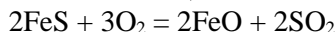


Кислород имеет большое значение в народном хозяйстве. Он применяется для интенсификации реакций окисления в химической и металлургической промышленности; при получении водяного газа и конверсии природных газов (главным образом, метана); при низкотемпературном окислении попутных нефтяных газов; в производстве азотной кислоты из аммиака; при сварке и резке металлов; при огневом бурении твердых пород; в двигателях космических ракет; в кислородно-дыхательных аппаратах для высотных полетов; в медицине и других областях.

*Свойства молекулярного кислорода, соединения кислорода.* Кислород не реагирует с галогенами, благородными газами и несколькими благородными металлами; при нагревании вступает в следующие реакции с металлами и неметаллами, образуя оксиды:



Кислород может окислять и сложные вещества:



Из приведенной на рис. 13 энергетической схемы образования молекулярных орбиталей молекулы кислорода (взяты только  $2p$ -электроны атомов кислорода) видно, что в образовании химических связей принимают участие по четыре  $p$ -электрона каждого атома; всего на МО переходят восемь электронов.

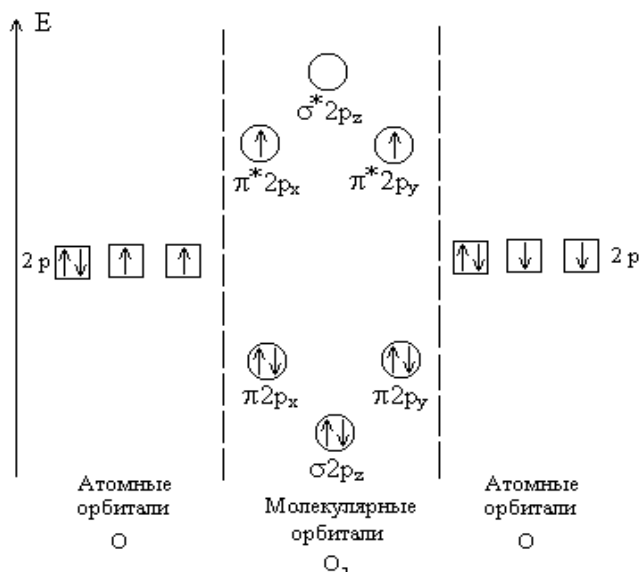


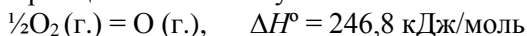
Рис. 13. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей молекулы кислорода



Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих  $\pi$ -молекулярных орбиталях; кратность связи в молекуле  $O_2$  равна двум. Обе разрыхляющие  $\pi$ -МО энергетически равноценны, и электроны размещаются на них в соответствии с правилом Хунда, спины этих электронов имеют одинаковое направление (триплетное состояние). Из схемы МО вытекает, что в молекуле  $O_2$  имеется два неспаренных электрона, вследствие чего молекула парамагнитна, и это подтверждается на опыте. Таким образом, метод МО объясняет магнитные свойства молекулярного кислорода и его химические свойства.

Молекулярный кислород может участвовать в следующих реакциях:

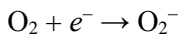
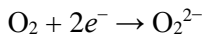
– гомолитическое расщепление молекулы на атомы:



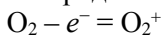
– разрыв связи в молекуле  $O_2$  с одновременным присоединением электронов и образованием оксид-ионов:



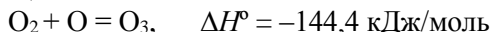
– присоединение электронов без разрыва связи O–O с образованием пероксид- и надпероксид-ионов соответственно:



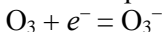
– потеря электрона молекулой кислорода с образованием диоксигенил-катиона:



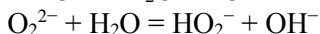
– присоединение к молекуле кислорода атома кислорода с образованием полимерной модификации – озона:



Присоединение электрона к молекуле озона приводит к образованию озонид-иона:



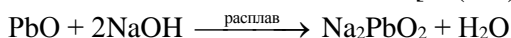
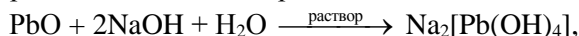
Такие ионы кислорода, как оксид-ион  $O^{2-}$ , пероксид-ион  $O_2^{2-}$ , надпероксид-ион  $O_2^-$ , в водных растворах существовать не могут, подвергаются реакции протонизации, образуя основания:



В кристаллических твердых телах ионы  $O^{2-}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  существуют, и этим ионам соответствуют следующие классы соединений:

- оксиды ( $CaO$ ,  $BeO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $CO$ ,  $FeO_{0,95}$ );
- пероксиды ( $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$ ,  $H_2O_2$ );
- супероксиды ( $CsO_2$ ,  $RbO_2$ );
- озониды ( $KO_3$ ,  $NH_4O_3$ ).

Многообразием свойств отличается класс оксидов (кислотные, основные, амфотерные, нестехиометрические). При взаимодействии амфотерных оксидов ( $BeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $PbO$ ) с основаниями в растворах получаются гидроксосоли, а при взаимодействии в расплаве – оксосоли:



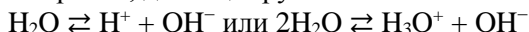
Оксиды металлов могут быть получены: окислением металлов (Zn, Ge, Fe, Cu) или их соединений ( $\text{TiCl}_3$ ) кислородом, озоном, азотной кислотой; гидролизом хлоридов ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ); термическим разложением пероксидов ( $\text{BaO}_2$ ), гидроксидов ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ), оксогалогенидов ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), иодатов, карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ), нитратов, сульфатов, оксалатов, аммонийных солей кислородсодержащих кислот ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ); вытеснением слабых кислородсодержащих кислот ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) в виде гидратированных оксидов из растворов их солей сильными нелетучими кислотами; восстановлением высших оксидов ( $\text{WO}_3$ ) или других соединений в твердой фазе или в растворе ( $\text{CuCl}_2$ ). Принципы получения оксидов неметаллов в основном такие же, как и оксидов металлов:

- окисление неметаллов (S, B) кислородом, озоном, азотной кислотой;
- гидролиз хлоридов ( $\text{AsCl}_3$ );
- дегидратация слабых кислородсодержащих кислот ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ).

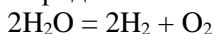
Кислородные соединения химических элементов (прежде всего оксиды и гидроксиды) можно классифицировать по типу химической связи, кислотно-основным свойствам и структурным характеристикам. В зависимости от природы элемента, образующего оксид, тип химической связи в бинарных кислородных соединениях может изменяться от преимущественно ионного до преимущественно ковалентного, полярная связь может иметь тот или иной вклад ионной и ковалентной составляющих. Устойчивое состояние электронной оболочки атомов кислорода (электронный октет) в соединениях может достигаться различными способами. Так, ковалентная связь возникает, когда атом кислорода в оксиде образует две одинарные ковалентные  $\sigma$ -связи (например, в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Другой способ дополнить электронную оболочку  $2s^2 2p^4$ , характерную для изолированного атома кислорода, до оболочки типа инертного газа  $2s^2 2p^6$  состоит в образовании одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связи, т.е. в образовании двойной ковалентной связи ( $\text{CO}_2$ ). Электронный октет содержит ион  $\text{O}^{2-}$ , образующийся в случае, когда элемент-партнер кислорода по связи обладает сильно электроположительным характером и происходит полный (или почти полный) перенос электрона с атома элемента на атом кислорода (в ионных оксидах щелочных и щелочноземельных элементов:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ).

Из соединений кислорода важное значение имеют оксид и пероксид водорода –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вода применяется как реагент, растворитель, хладагент, теплоноситель. Она присутствует практически во всех технологических процессах как промышленного, так и сельскохозяйственного производства. Тяжелая вода применяется в ядерной технике, главным образом как замедлитель нейтронов.

Вода – слабый электролит, диссоциирует по схеме

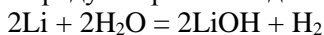


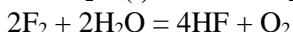
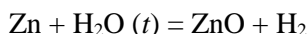
Разложение воды при термической диссоциации ( $1000^\circ\text{C}$ ), электролизе приводит к получению водорода и кислорода:



Вода вступает в химическое взаимодействие:

- с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с неметаллами:

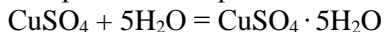




– с кислотными и основными оксидами с образованием кислот и основных гидроксидов:

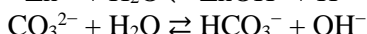
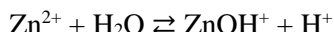


– способна образовывать кристаллогидраты со многими соединениями:

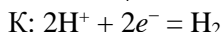
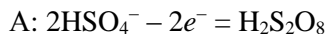


– может связывать газообразные вещества при низких температурах ( $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), такие соединения включения называются клатратами;

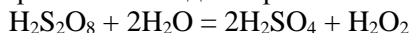
– в водной среде подвергаются гидролизу катионы слабых оснований и анионы слабых кислот:



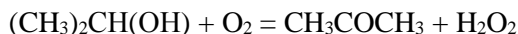
Пероксид водорода (рис. 14) в промышленности получают электролизом серной кислоты:



Полученная пероксодисерная кислота далее разлагается водой:



Затем пероксид водорода отделяется от серной кислоты перегонкой. Пероксид водорода получают в промышленности также в реакциях с участием органических веществ, например каталитическим окислением изопропилового спирта:



Получают  $\text{H}_2\text{O}_2$  автоокислением алкилантрагидрохинонов кислородом воздуха с образованием антрахинонов и пероксида водорода.

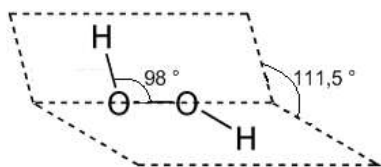
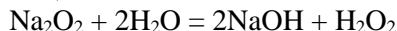
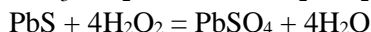


Рис. 14. Строение отдельной молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кристалле

В лаборатории пероксид водорода получают взаимодействием пероксидов и супероксидов щелочных и щелочноземельных металлов с кислотами или водой:



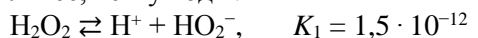
Применяется  $\text{H}_2\text{O}_2$  для получения различных пероксидов, антисептических средств, отбеливания тканей, реставрации старых картин на основе свинцовых белил:



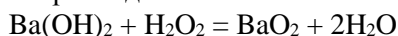
В промышленности применяют 90 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в продажу поступает 30 %-ный раствор, так называемый пергидроль, и 3 %-ный раствор пероксида водорода для дезинфекции в медицине. Соль пероксида водорода – пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  – применяют для отбеливания тканей, древесной массы, получения кислорода, поглощения угарного и углекислого газов в регенерационных установках и изолирующих противогазах:



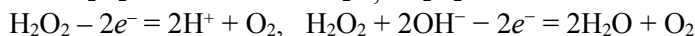
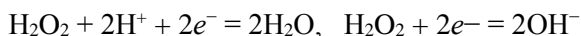
В разбавленных водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет слабые кислотные свойства, которые выражены сильнее, чем у воды:



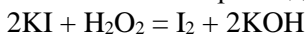
С основаниями  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает пероксиды металлов:



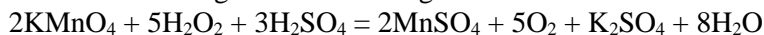
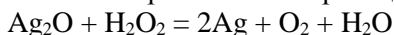
В кислой и щелочной средах пероксид водорода может быть окислителем и восстановителем:



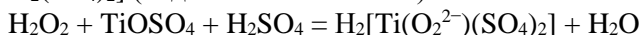
Причем окислительные свойства у пероксида водорода выражены сильнее восстановительных. Окислительные свойства пероксида проявляются в реакции:



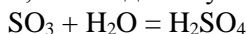
Восстановительные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляются в реакциях:



Пероксид может участвовать в реакциях комплексообразования. Так, в сернокислой среде соли титана(IV) с пероксидом водорода образуют желто-красный комплекс  $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$  (надтитановая кислота):



О кислотно-основных свойствах оксидов можно судить по их отношению к воде, а также к другим оксидам, кислотам и основаниям. Кислотные оксиды характерны для элементов-неметаллов; взаимодействуя с водой, они образуют кислоты:

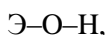


Основные оксиды образуются электроположительными элементами – металлами, при контакте с водой эти оксиды дают основания. В случае растворимых оснований в растворе возникает щелочная среда:



Диссоциация гидроксидов элементов по кислотному или основному типу может быть объяснена с позиций теории поляризации. Используя модель поляризации, можно проследить за изменением полярности связей I и II во фрагменте

I II



присутствующем в гидроксидах элементов (Э) любой природы ( $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{S}-\text{O}-\text{H}$ ). Учитывая зависимость полярности связей от природы, заряда, размера атома

элемента Э и тот факт, что диссоциация в присутствии полярного растворителя протекает по более полярной связи, можно судить о кислотно-основных свойствах гидроксида. Особенно это полезно делать в случае сравнения свойств гидроксидов ряда элементов (в периоде, в ряду гидроксидов одного и того же элемента с различной степенью окисления). Для гидроксидов элементов  $\text{Э}(\text{OH})_n$ , содержащих связи  $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ , можно указать следующие закономерности.

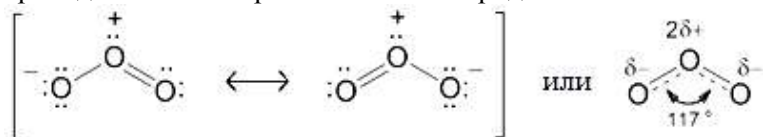
1. Если ион элемента имеет низкую степень окисления ( $\text{Na}^+$ ), значительный размер (характеризуется ярко выраженными металлическими свойствами), восьмизлектронную внешнюю оболочку, то его поляризующее действие на атом кислорода меньше, чем контраполяризующее действие  $\text{H}^+$ , поэтому связь  $\text{Э}-\text{O}$  (I) полярнее связи  $\text{O}-\text{H}$  (II); с увеличением полярности связи I полярность связи II должна уменьшиться, и диссоциация в воде будет проходить по более полярной связи  $\text{Э}-\text{O}$  с отщеплением группы  $\text{OH}^-$ , т.е. гидроксид проявит основные свойства. Если поляризующее действие  $\text{Э}^{n+}$  и контраполяризующее действие  $\text{H}^+$  на атом кислорода соизмеримы, то полярности связей I и II будут близки, и гидроксид проявляет амфотерность. Высокочарядный и малый по размеру атом элемента Э (гипотетические ионы  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cl}^{7+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ) сильнее поляризует атом кислорода, чем протон, и диссоциация проходит по более полярной связи II, т.е. гидроксид имеет кислотный характер. Так, в ряду гидроксидов элементов третьего периода  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),  $\text{P}(\text{OH})_5$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  $\text{S}(\text{OH})_6$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{Cl}(\text{OH})_7$  ( $\text{HClO}_4$ ) наблюдается усиление кислотных свойств.

2. При увеличении положительной степени окисления одного и того же Э во фрагменте связей  $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$  увеличивается поляризующее действие катиона  $\text{Э}^{n+}$  на атом кислорода по сравнению с протоном, полярность связи  $\text{Э}-\text{O}$  уменьшается, а связи  $\text{O}-\text{H}$  — увеличивается, и возрастает кислотный характер гидроксида:  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ .

*Озон, получение и свойства.* Озон  $\text{O}_3$  — аллотропическая модификация кислорода, отличающаяся от обыкновенного кислорода  $\text{O}_2$  составом молекулы. Озон может быть получен из кислорода действием электрического разряда в озонаторе, при газовых разрядах, под действием ультрафиолетового излучения или химическим путем. При работе с озоном необходимо учитывать, что при высокой концентрации разложение озона проходит со взрывом; примеси, особенно органические, увеличивают взрываемость озона. Озон очень токсичен, содержание его, равное  $10^{-5}$  % (об.), может считаться предельно допустимым.

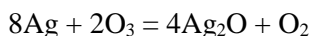
В диамагнитной молекуле  $\text{O}_3$  центральный атом кислорода  $sp^2$ -гибризован, имеет одну неподеленную пару электронов, образует  $\pi$ -связь с соседним атомом за счет  $p$ -электрона. Строение молекулы озона можно изобразить разными способами. Например, комбинацией двух резонансных структур, в которых связи центрального атома кислорода с двумя крайними атомами неравноценны: одна из них двойная, а другая простая. Однако одинаковая длина этих связей указывает на их равноценность. В действительности структура молекулы озона является промежуточной между этими резонансными структурами и ее можно пред-

ставить в форме с делокализованной  $\pi$ -электронной парой (пунктирные линии), которая принадлежит всем трем атомам кислорода:

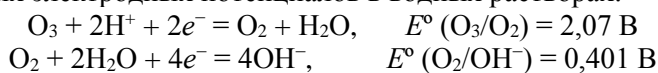


Следовательно,  $\pi$ -связь в молекуле озона трехцентровая, порядок каждой связи O—O равен 1,5.

Свойства озона характеризуются двумя основными чертами: нестойкостью его молекулы и сильным окислительным действием. В кислой и щелочной средах озон более сильный окислитель, чем кислород: он окисляет почти все металлы (за исключением золота, платины и иридия), а также многие неметаллы, до их высших степеней окисления:



О более высокой химической активности  $\text{O}_3$ , чем  $\text{O}_2$ , свидетельствует сравнение их стандартных электродных потенциалов в водных растворах:



#### 4.2.2. Семинар 4. Соединения кислорода

1. Оксиды, надпероксиды водорода и металлов, получение и свойства.
2. Различные способы классификации оксидов: по типу связи Э—О и строению (мономерные молекулярные, полимерные молекулярные и ионные оксиды); по кислотно-основным свойствам (основные, амфотерные, кислотные). Рассмотрение кислотно-основных свойств соответствующих гидроксидов элементов.

#### Упражнения

1. Приведены длина связи  $l$  O—O и энергия диссоциации молекулы и молекулярных ионов кислорода:

Частица	$\text{O}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_2^{2-}$
$l$ , Å	1,123	1,207	1,300	1,490
$E_d$ , кДж/моль	641	493	394	—

Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей (МО) для указанных частиц, запишите электронные формулы МО, определите кратность связи как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов. Как согласуется характер изменения  $l$ ,  $E_d$  с кратностью связи, характером распределения электронов по МО? Какие из указанных частиц обладают парамагнитными свойствами?

2. Объясните характер изменения в периоде величины эффективного заряда на атоме кислорода в оксидах и сопоставьте характер этого изменения с химической природой оксидов:

Оксид	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
$\delta_{\text{эф}}(\text{O})$	−0,80	−0,35	−0,24	−0,11	−0,05

3. Сравните строение воды в различных агрегатных состояниях. Почему лед легче воды, а при повышении температуры воды от 0 до 4 °С объем ее уменьшается?

4. В чем состоят принципы использования озона и пероксида водорода в очистке сточных вод?

5. Молекула диоксида кислорода является неполярной и парамагнитной, а молекула озона – полярная и диамагнитная. Дайте объяснение этим фактам.

6. Используя метод валентных связей, укажите геометрическую форму молекулы  $\text{OF}_2$  и сравните результат с геометрией молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Укажите, какая из этих молекул более полярна.

7. Объясните различия в температурах кипения обычной воды  $\text{H}_2\text{O}$  (100,00 °С) и тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$  (101,43 °С).

#### 4.2.3. Подготовка к лабораторной работе

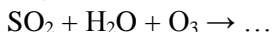
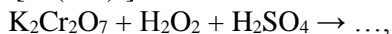
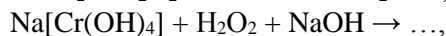
1. Как получают в лаборатории и промышленности озон, пероксид водорода? Приведите уравнения реакций. Какие требования предъявляются к хранению пероксида водорода и на чем они основаны? Сравните окислительную активность  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде на основании значений стандартных электродных потенциалов соответствующих реакций (приложение 2).

2. Приведите структурные формулы  $\text{BaO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , дайте название этим соединениям по системе ИЮПАК.

3. Запишите уравнения реакций, протекающих при растворении в воде  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ .

4. При прокаливании в токе водорода двух оксидов одного и того же металла найдено, что из 1 г одного оксида образуется 0,1258 г воды, а из 1 г другого – 0,2263 г воды. Определите эквивалентные массы металла в соответствующих оксидах. Что это за металл?

5. Запишите продукты реакций, подберите коэффициенты:



6. С помощью  $\text{Na}_2\text{O}_2$  можно регенерировать воздух для дыхания, очищая его от  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Напишите уравнения реакций.

7. После прохождения воздуха через озонатор его плотность повысилась на 6 %. Сколько процентов озона содержится в таком озонированном воздухе?

8. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

#### 4.2.4. Образец теста

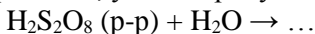
1. Самый распространенный химический элемент в земной коре:

а) кремний;      б) кислород;      в) водород.

2. Реакции с участием кислорода, идущие с выделением тепла и света, называются реакциями:

а) горения; б) разложения; в) обмена.

3. Закончите уравнение реакции, указав продукты:



а)  $\text{O}_2$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; г)  $\text{H}_2\text{S}$ ; д)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

4. Максимальная масса озона, которую можно получить из 16 г кислорода, равна:

а) 12 г; б) 16 г; в) 24 г.

5. Составьте уравнение реакции между пероксидом натрия и углекислым газом, расставьте коэффициенты.

#### 4.2.5. Лабораторная работа 3. Кислород, озон. Соединения кислорода

##### *Получение кислорода*

1. *Получение кислорода термическим разложением перманганата калия.* Найдите в справочнике температуры плавления и разложения  $\text{KMnO}_4$ . В сухую пробирку с помощью микрошпателя поместите 2–3 порции перманганата калия, укрепите пробирку вертикально в штативе и нагрейте в вытяжном шкафу пламенем горелки; присутствие кислорода обнаружьте внесением в пробирку тлеющей лучинки. Напишите уравнение реакции разложения твердого вещества, приведите схему перемещения электронов в процессе окисления-восстановления.

2. *Получение кислорода разложением нитрата калия.* С помощью микрошпателя поместите в пробирку 2–3 порции нитрата калия, нагрейте соль до плавления, докажите выделение кислорода. Какие процессы протекают при нагревании  $\text{KNO}_3$ ?

##### *Свойства кислорода*

3. *Взаимодействие кислорода с серой, углем и магнием (групповой опыт).* Перед постановкой опытов по изучению свойств кислорода необходимо его получить. Для этого пробирку, заполненную наполовину объема перманганатом калия, закройте пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и нагрейте. Поскольку плотность кислорода выше плотности воздуха, то газом можно наполнить открытую пробирку, поставленную отверстием вверх. Наполненные газом три большие пробирки закройте плотно пробками. В каждую из трех пробирок с кислородом в железной ложечке внесите зажженную на воздухе серу, раскаленные уголь, магниевую ленту (*тяга!*). После сгорания веществ в пробирки добавьте по пять капель воды, закройте пробками, взболтайте. В первые две пробирки внесите по две капли лакмуса, в третью – 1–2 капли фенолфталеина. Отметьте среду полученных растворов, напишите уравнения реакций, укажите химическую природу полученных оксидов.

4. *Окисление кислородом гидроксида марганца(II).* Газоотводную трубку прибора для получения кислорода погрузите до дна пробирки со взвесью



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ , полученной прибавлением к 10 каплям раствора  $\text{MnSO}_4$  4–6 капель 2 моль/л раствора  $\text{NaOH}$ . При пропускании кислорода следите за изменением цвета осадка  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , переходящего в диоксид марганца.

### ***Получение и свойства озона***

5. *Получение озона взаимодействием персульфата аммония с концентрированной азотной кислотой.* В вытяжном шкафу укрепите пробирку в штативе, с помощью микрошпателя поместите в нее 4 порции персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и внесите 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Закройте пробирку пробкой с отводной изогнутой трубкой и, нагревая пробирку слабым пламенем горелки, пропустите озон в растворы  $\text{KI}$ , индиго и  $\text{MnSO}_4$ . В пробирку с раствором иодида калия внесите каплю раствора крахмала. Запишите свои наблюдения, уравнения реакций получения озона и окисления последним иодида калия и сульфата марганца(II) до  $\text{MnO}_2$ . Что происходит с индиго при взаимодействии с озоном?

### ***Получение и свойства пероксида водорода***

6. *Получение пероксида водорода взаимодействием  $\text{BaO}_2$  с серной кислотой.* Пробирку с 2,5 мл 1 моль/л раствора серной кислоты охладите снегом или льдом, внесите в нее  $\sim 0,5 \text{ г BaO}_2$ , после тщательного перемешивания в течение 5 мин прилейте 5 мл воды, раствор отфильтруйте от осадка, в части раствора обнаружьте  $\text{H}_2\text{O}_2$  с помощью растворов  $\text{KI}$  и крахмала. Раствор пероксида водорода используйте для дальнейших опытов. Укажите, на каких свойствах основана реакция получения пероксида водорода, к какому классу неорганических соединений можно отнести  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

7. *Разложение пероксида водорода.* Поместите в пробирку 1–2 мл 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и с помощью микрошпателя внесите одну порцию  $\text{MnO}_2$  (катализатор). Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Запишите свои наблюдения, уравнение реакции, укажите, какой ион пероксида является окислителем и восстановителем в реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

8. *Окисление иодида калия пероксидом водорода в кислой среде.* Поместите в пробирку 3–4 капли раствора  $\text{KI}$ , одну каплю 1 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3–4 капли 3 %-ного раствора пероксида водорода. Раствор разбавьте водой и внесите в него 1–2 капли раствора крахмала. Что наблюдается? Укажите свойства, проявляемые пероксидом водорода в этой реакции.

9. *Восстановление перманганата калия пероксидом водорода.* К 4–5 каплям раствора  $\text{KMnO}_4$  добавьте 1 каплю конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , по каплям вносите 3 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  до изменения окраски раствора. В уравнении реакции подберите коэффициенты методом полуреакций, укажите свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## **4.2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания**

1. Почему для разрезания железа и его сплавов сначала используют ацетилен-кислородную смесь, а только после нее – чистый кислород?

2. Почему в качестве газовой смеси для дайвинга используют кислород-гелиевую смесь, а не сжатый воздух или чистый кислород?

3. Проведите поиск литературных источников по способам получения пероксида водорода в промышленности каталитическим окислением изопропилового спирта. Предоставьте список литературы и кратко (полстраницы) опишите метод.

4. Чем объяснить, что при нанесении на рану пероксид водорода превращается в воду и газообразный кислород, создавая пену кислородных пузырей?

5. Вода может замерзнуть в трубопроводе при температуре  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если в этой воде присутствует метан. Объясните данное явление.

6. Почему санатории, базы отдыха располагают в сосновых рощах?

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

Oxygen is a chemically active non-metal, an A subgroup element of the VI group and the 2<sup>nd</sup> period of the Mendeleev's Periodic Table of the Elements. Oxygen is a colorless gas without a taste or smell, it is the most abundant element in the Earth's crust; mainly, in the form of water. For the first time oxygen was obtained by a Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele in 1772 by heating of potassium nitrate, mercury oxide and many other compounds. An English chemist Joseph Priestley unwittingly discovered oxygen in 1774 as a result of the decomposition of mercury oxide and in the same year reported about his discovery three years before Scheele did it. A French chemist Antoine Lavoisier first recognized the gas as a chemical element (1775–1789), gave it a name, and, as a refutation of the phlogiston theory, explained that when any substance burns, it actually combines chemically with oxygen.

#### 4.2.7. Дополнительные опыты

1. *Электролиз воды.* Электролиз воды можно провести в изображенном на рис. 15 приборе. Чтобы уменьшить сопротивление электрическому току, U-образная трубка должна иметь близко отстоящие друг от друга колена. Отводные трубки можно припаять к боковым трубочкам U-образного сосуда, либо присоединить при помощи резиновых шлангов. Желательно использовать платиновые электроды (можно использовать и угольные).

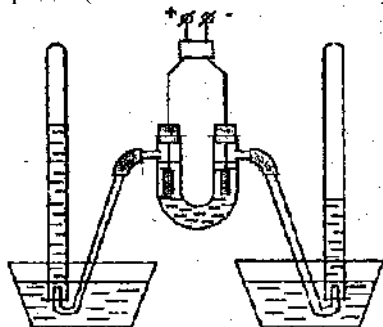


Рис. 15. Прибор для электролиза воды

*Выполнение работы.* Перед электролизом приготовьте прибор, заполнив его раствором серной кислоты и водой, чтобы в нем не было воздуха. Для этого из прибора извлеките пробки, несущие электроды, на боковые отростки U-образного сосуда наденьте резиновые шланги и зажмите их зажимами. Реакционный сосуд полностью заполните 1 моль/л раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вставьте пробки с электродами. Отводные стеклянные трубки заполните водой и присоедините их к боковым отросткам U-образного сосуда.

В каждой из чашек с водой заранее установите наполненные водой трубки или бюретки. Подключите электроды к источнику электрического тока, соберите достаточные объемы газов, выключите ток. Убедитесь, что отношение объемов полученных водорода и кислорода равно 2 : 1. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

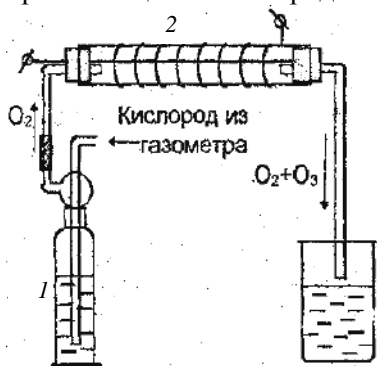


Рис. 16. Прибор для получения озона (озонатор)

2. *Получение озона в озонаторе.* Озонатор состоит из трубки длиной около 30 см (рис. 16). В трубку впаяна платиновая проволока, снаружи трубка обмотана второй проволокой. Наружный конец первой проволоки и один конец внешней проволоки соединяют со вторичной обмоткой катушки или трансформатором. Таким образом, проволоки нигде не контактируют друг с другом, но когда катушка работает, в находящемся внутри трубки кислороде происходит тихий разряд. В этом разряде образование озона идет, вероятно, в две стадии:



*Выполнение работы.* Соберите прибор, как указано на рис. 16. Через склянку Дрекселя 1, заполненную конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и озонатор 2 из газометра пустите медленный ток кислорода. С помощью преподавателя или лаборанта включите индукционную катушку. Под выходную трубку озонатора поставьте стакан с раствором  $\text{KI}$ , в который внесите несколько капель крахмала (конец трубки озонатора не нужно опускать в раствор иодида калия). Что наблюдается в стакане?

#### 4.2.8. Синтезы оксидов элементов

1. *Синтез оксида кальция.* Предварительно оцените приблизительную температуру, при которой в замкнутой системе



константа равновесия  $K_p = 1$ , т.е. ту минимальную температуру, при которой давление паров  $\text{CO}_2$  над твердым продуктом достигает 1 атм и карбонат кальция находится в равновесии с диоксидом углерода, т.е.  $P(\text{CO}_2) = K_p = 1$ .

Для полного разложения соли в открытой системе и увеличения скорости ее разложения в качестве оптимальной берется температура 900 °С. Почему температура разложения карбоната кальция в открытой системе (открытый тигель, трубчатая печь с пропусканием индифферентного газа для удаления  $\text{CO}_2$ ) будет ниже температуры разложения в атмосфере  $\text{CO}_2$  (замкнутая система)?

*Выполнение работы.* Для получения  $\text{CaO}$  прокаленный фарфоровый тигель, содержащий 3 г  $\text{CaCO}_3$ , поместите в электрический муфель с терморегулятором или термпарой, и при температуре 900 °С выдержите до постоянного веса; перед взвешиванием тигель охладите в эксикаторе, заполненном твердым  $\text{NaOH}$ . Хранить оксид кальция необходимо в плотно закрытой склянке, так как он реагирует с влагой и  $\text{CO}_2$  воздуха.

2. *Синтез оксида меди(I)*. Оксид меди(I) получите восстановлением ацетата меди(II) гидразином:



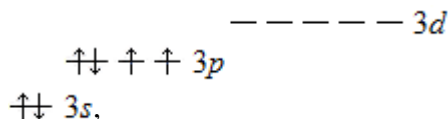
К 50 мл концентрированного раствора ацетата меди прибавьте 3–5 мл 2 %-ного раствора гидрата гидразина. При стоянии смеси выпадает желтый или оранжево-желтый осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который промойте сначала водой, затем спиртом и эфиром. При избытке гидразина восстановление меди(II) может протекать до металлической меди. Оксид меди(I) малорастворим в воде,  $t_{\text{пл}} = 1232^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Сера и элементы подгруппы селена

#### 4.3.1. Теоретическая часть

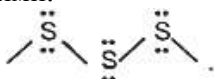
Сера во многих отношениях имеет сходство с элементами подгруппы селена и отличия от кислорода, которые обусловлены следующим:

– атом серы имеет не четыре, как кислород, а девять валентных атомных орбиталей

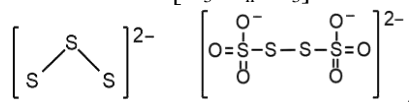


и в возбужденном состоянии атома электроны  $s$ -,  $p$ -подуровней переходят на  $d$ -подуровень, при этом сера может образовать шесть ковалентных связей ( $\text{SF}_6$ );

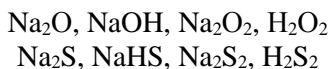
– для серы  $p$ - $p$ -связывание, имеющее место в молекуле  $\text{O}_2$ , менее эффективно, так как с увеличением размера атома ( $r_{\text{O}} = 0,73 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{S}} = 1,02 \text{ \AA}$ ) возможность перекрывания  $p$ -орбиталей резко уменьшается, поэтому в нормальном состоянии сера образует не двухатомные молекулы, а цепи ( $\text{S}_8$ ), в которых каждый атом связан с соседними  $\sigma$ -связями:



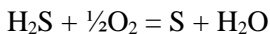
Между атомами серы имеется также взаимодействие типа  $d_{\pi}-p_{\pi}$ . С увеличением размера атомов энергия связей  $\text{S}-\text{S}$  в ряду S, Se, Te падает и составляет 213, 172, 126 кДж/моль соответственно. Из-за способности образовывать гомоцепи сера дает соединения, для которых нет аналогов у Se и Te: полисульфидные ионы  $\text{S}_n^{2-}$  и политиооксоанионы  $[\text{O}_3\text{SS}_n\text{SO}_3]^{2-}$ :



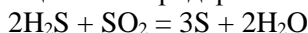
– если для кислорода характерна степень окисления  $-2$ , то сера в соединениях проявляет степени окисления от  $-2$  до  $+6$ . Наиболее заметно сходство серы и кислорода в соединениях со степенью окисления этих элементов  $-2, -1$ :



**Нахождение элементов в природе, получение серы, селена и теллура, применение серы.** Сера (лат. Sulfur), S, относится к распространенным элементам. В земной коре ее содержание оценивается в 0,05 % по массе. Сера встречается в самородном состоянии как россыпями, так и в виде кристаллических пластов, в виде многочисленных сульфидов: пирит –  $\text{FeS}_2$ , сфалерит и его кристаллическая модификация вюртцит –  $\text{ZnS}$ , киноварь –  $\text{HgS}$ , халькопирит –  $\text{CuFeS}_2$ , антимонит –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и др., а также в виде сульфатов: ангидрит –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , барит –  $\text{BaSO}_4$ , мирабилит, глауберова соль –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Значительные количества серы содержатся в нефти и нефтяных газах, в растворенном виде в серных водах встречается сероводород, вулканические газы часто содержат сернистый газ  $\text{SO}_2$ . Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяной, фильтрационный, термический, экстракционный. Самыми старыми являются термические методы извлечения серы с применением огромных автоклавов. Из подземных месторождений серу извлекают, расплавляя ее перегретым паром ( $165^\circ\text{C}$ ), выкачивая из-под земли сжатым воздухом в емкости или распыляя в воду для получения тонкого порошка. Методом Клауса серу получают из сероводорода, извлеченного из коксовых, природных газов, газов крекинга нефти, при низкотемпературном сжигании:

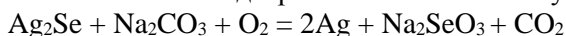


Серу можно получить по реакции Вакенродера:

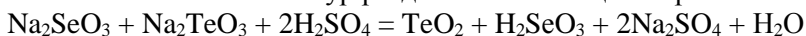


В основе получения серы из сернистого газа лежит реакция восстановления  $\text{SO}_2$  углем или природными углеводородными газами.

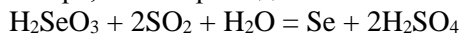
Основным источником селена и теллура служит шлам после электролитической очистки меди. В шламе содержатся значительные количества серебра, золота и платиновых металлов. Шлам подвергают окислительному обжигу с содой:



После обжига шлама селен и теллур разделяют с помощью серной кислоты:



При этом теллур осаждается в виде гидратированного диоксида ( $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), а  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  остается в растворе, из которого действием  $\text{SO}_2$  осаждают красный Se:



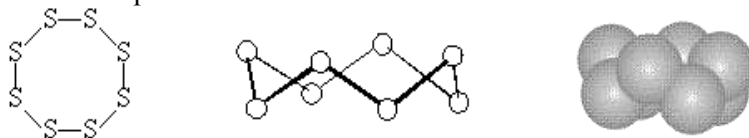
Гидратированный оксид теллура растворяют в щелочи и электролитически восстанавливают до теллура.

Сера относится к элементам, которые необходимы для живых организмов. Биологическое значение серы определяется прежде всего тем, что она входит в состав аминокислот – метионина и цистеина – и, следовательно, в состав пептидов и белков. Сера входит в состав некоторых гормонов (например, инсулина), витаминов и ряда других органических соединений, играющих большую роль в обмене веществ. Растения получают серу из сульфатов, содержащихся в почве. Сера применяется в борьбе с вредителями сельского хозяйства, для медицинских целей (серные мази для лечения кожных заболеваний).

Соединения селена чрезвычайно ядовиты.

В наше время сера – один из важнейших видов сырья для многих химических производств: вулканизации каучука, получения эбонита, производства спичек, пороха, получения серной кислоты (примерно половина добываемой в мире серы идет на ее производство) и т.д. Подсчитано, что в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов используется или элементарная сера, или ее соединения. Но по своему отрицательному воздействию на окружающую среду и человека соединения серы стоят на одном из первых мест. Основным источником загрязнения серой – сжигание каменного угля и других видов топлива. Сера, содержащаяся в топливе, попадает в атмосферу в виде сернистого газа.

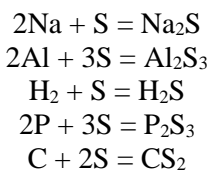
*Свойства серы, соединения серы и элементов подгруппы селена.* Сера – твердое кристаллическое вещество, существующее в виде двух аллотропических модификаций, имеющих различное строение кристаллов. Наиболее устойчивая модификация серы – ромбическая  $\alpha$ -S лимонно-желтого цвета,  $t_{пл} = 112,8^\circ\text{C}$ , устойчива ниже  $95,6^\circ\text{C}$ . Моноклинная модификация  $\beta$ -S медово-желтого цвета,  $t_{пл} = 119,3^\circ\text{C}$ , устойчива между  $95,6^\circ\text{C}$  и температурой плавления, при обычных условиях превращается в ромбическую. Ромбическая и моноклинная модификации построены из циклических молекул  $\text{S}_8$ , размещенных по узлам ромбической и моноклинной решеток:



Если расплавленную серу вылить в холодную воду, то получится пластическая сера, состоящая из полимерных цепочек, которая так же, как и моноклинная, самопроизвольно переходит в ромбическую.

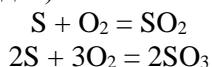
В парах при температуре кипения, кроме молекул  $\text{S}_8$ , существуют молекулы  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_4$  и  $\text{S}_2$ . При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при  $900^\circ\text{C}$  остаются лишь молекулы  $\text{S}_2$ , которые приблизительно при  $1500^\circ\text{C}$  заметно диссоциируют на атомы. Сера – плохой проводник тепла и электричества. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и ряде органических растворителей (фенол, бензол, дихлорэтан и др.).

При комнатной температуре сера взаимодействует только со ртутью. С повышением температуры ее активность значительно увеличивается. При нагревании сера непосредственно реагирует со многими простыми веществами, за исключением инертных газов, азота, селена, теллура, золота, платины, иридия. Сульфиды азота и золота получены косвенным путем. Окислительные свойства ( $\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$ ) сера проявляет в реакциях с металлами и неметаллами при повышенной температуре:

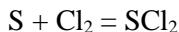


Реакция серы с фосфором, углеродом протекает при нагревании без доступа воздуха. Восстановительные свойства ( $S - 2e^- = S^{2+}$ ;  $S - 4e^- = S^{4+}$ ;  $S - 6e^- = S^{6+}$ ) сера проявляет в реакциях с сильными окислителями:

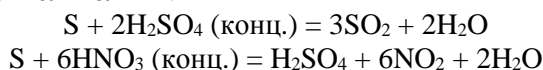
– с кислородом (сера горит в кислороде при 280 °С, на воздухе – при 360 °С, при этом образуется смесь оксидов):



– с галогенами (кроме иода):



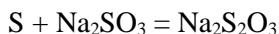
– с кислотами-окислителями:



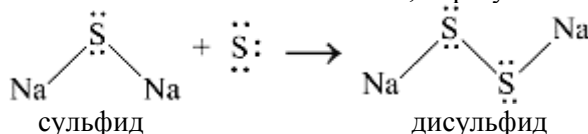
Сера участвует в реакциях диспропорционирования в щелочной среде, при этом образуются сульфиды и сульфиты:



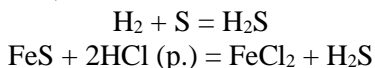
Растворяется сера в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием тиосульфата:



Сера способна растворяться в концентрированных растворах сульфидов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, образуя полисульфиды:

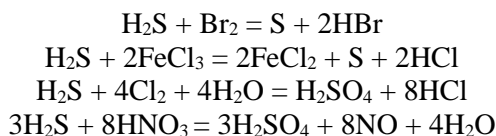


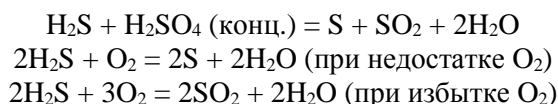
Важными соединениями серы являются водородные и кислородные соединения. Сероводород  $H_2S$  – бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит, раздражает слизистые оболочки и дыхательные органы, растворим в воде. Сероводород применяют в производстве  $H_2SO_4$ ,  $S$ , для получения сульфидов, сероорганических соединений, приготовления лечебных сероводородных ванн. Встречается в природе в водах некоторых минеральных источников, вулканических газах, попутных газах месторождений нефти. Получить сероводород можно с помощью следующих реакций:



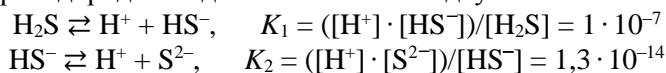
Последняя реакция часто используется в лаборатории для получения сероводорода в аппарате Киппа.

Сероводород проявляет только восстановительные свойства (сульфид-анион  $S^{2-}$  на внешнем уровне содержит 8 электронов и более принимать их не может) в реакциях:



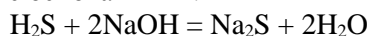


Раствор сероводорода в воде является слабой двухосновной кислотой:

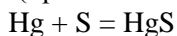


Сероводородная кислота образует соли – средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды), которые можно получить:

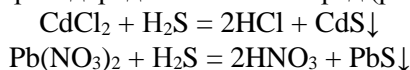
– взаимодействием  $\text{H}_2\text{S}$  с основаниями:



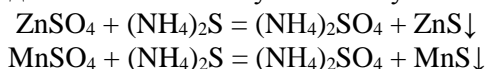
– нагреванием металла с серой (прямой синтез):



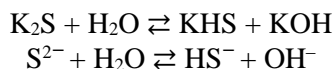
Способность сульфидов некоторых металлов выделяться в осадок, растворяться в минеральных кислотах определяется величиной их произведения растворимости. Осаждение малорастворимых сульфидов ( $\text{HgS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$  и др.) можно вести сероводородом из кислых сред ( $\text{pH} \approx 0,5$ ;  $C_{\text{H}^+} = 0,3$  моль/л):



Для осаждения более растворимых сульфидов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ) необходим более высокий  $\text{pH}$ , и поэтому используют аммиачный раствор свежеприготовленного  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , в котором концентрация ионов  $\text{S}^{2-}$  значительно выше, чем в сероводородной воде. В результате произведение равновесных концентраций ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и сульфид-иона получается больше величин произведений растворимости, и сульфиды этих металлов в указанных условиях выпадают в осадок:



Растворимые сульфиды сильно гидролизуются, их водные растворы имеют щелочную реакцию:



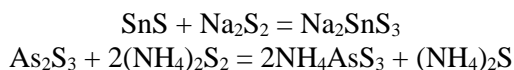
Растворимые сульфиды с серой образуют полисульфиды:



Соответствующие им соединения  $\text{H}_2\text{S}_n$  – полисульфаны с  $n = 2-8$  выделены в индивидуальном состоянии. Полисульфаны можно получить по соответствующей реакции:



Дисульфан  $\text{H}_2\text{S}_2$  похож на пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , имеет аналогичное строение и проявляет окислительные свойства. Соли дисульфана – дисульфиды окисляют, например, сульфид  $\text{SnS}$  до тиостанната(IV) натрия, а сульфид  $\text{As}_2\text{S}_3$  – до тиоарсената(V) натрия:





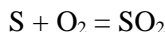
Из кислородных соединений серы важны ее оксиды и оксокислоты. Оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$  – бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращаемый в жидкость, ядовит. Его применяют для производства серной кислоты, в текстильной промышленности, в качестве обесцвечивающего вещества в сахарном производстве, пищевой промышленности, для дезинфекции помещений и уничтожения паразитов на теле животных. Сернистый газ хорошо растворим в воде, при растворении образуется полигидрат  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кислотного характера. В газообразной фазе оксид образует угловую молекулу



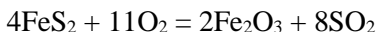
В кристаллическом сернистом газе содержатся островные молекулы  $\text{SO}_2$ .

Получают сернистый газ при реакциях:

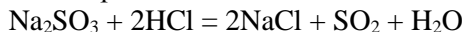
– сжигания серы в кислороде:



– окисления сульфидов:



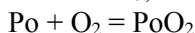
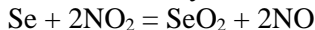
– взаимодействия солей сернистой кислоты с сильными кислотами:



– окисления металлов концентрированной серной кислотой:

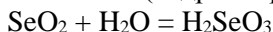
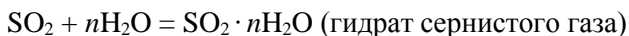


Диоксиды селена, теллура и полония получают с помощью следующих реакций:

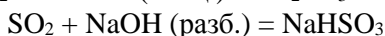
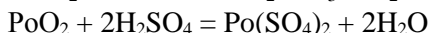
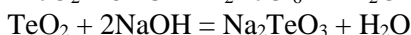
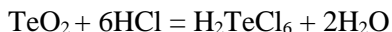


Твердый  $\text{SeO}_2$  построен из бесконечных цепей. В двух полиморфных модификациях  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TeO}_2$  содержатся структурные группы  $\text{TeO}_4$ . Диоксиды  $\text{TeO}_2$ , и особенно  $\text{PoO}_2$ , являются ионными соединениями.

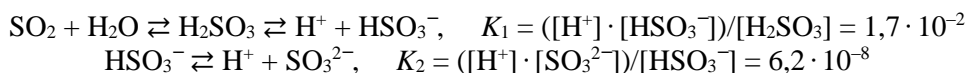
При растворении в воде оксидов серы и селена протекают следующие процессы:



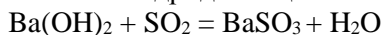
$\text{TeO}_2$  и  $\text{PoO}_2$  в воде не растворяются (высока энергия кристаллической решетки), но взаимодействуют с кислотами ( $\text{TeO}_2$  проявляет амфотерность, поэтому растворяется в кислотах и щелочах), а  $\text{SO}_2$ , как кислотный оксид, взаимодействует только со щелочами:



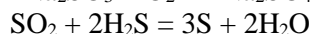
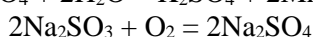
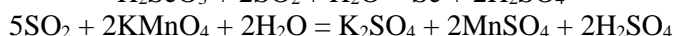
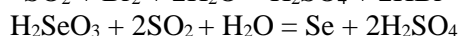
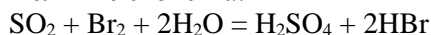
При растворении в воде сернистого газа кроме гидратов  $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  происходит образование слабой и неустойчивой сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



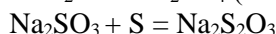
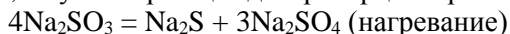
В свободном состоянии кислота не выделена. Соли сернистой кислоты – средние (сульфиты) и кислые (бисульфиты, гидросульфиты) можно получить при взаимодействии сернистого ангидрида со щелочами:



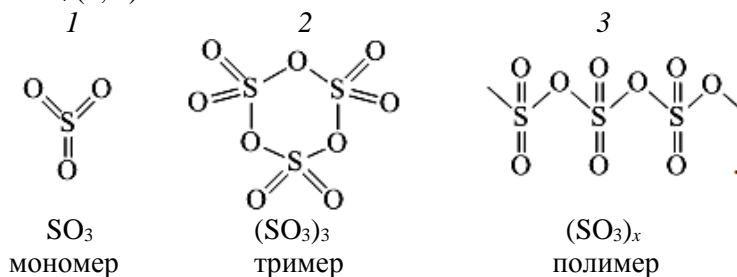
В сульфитах ион  $\text{SO}_3^{2-}$  имеет структуру тригональной пирамиды. В сернистом ангидриде, сернистой кислоте и ее солях сера находится в промежуточной степени окисления (+4), поэтому эти соединения могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:



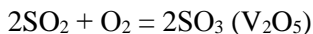
Соединения серы(IV) могут выступать в качестве лигандов в комплексах, например в  $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ ; вступать в реакции диспропорционирования и присоединения:



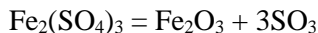
Оксид серы(VI)  $\text{SO}_3$  в газообразном состоянии имеет форму симметричного плоского треугольника (1) с углом связи  $120^\circ$  и не обладает дипольным моментом; различные полиморфные модификации твердого оксида  $\text{SO}_3$  построены из тетраэдров  $\text{SO}_4$  (2, 3):



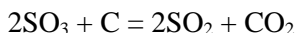
Получают  $\text{SO}_3$  каталитическим окислением  $\text{SO}_2$  при  $500^\circ\text{C}$ :



Можно получить высший оксид серы в реакциях термического распада сульфатов или дисульфатов:



Серный ангидрид обладает окислительными свойствами:

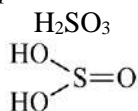


Это типично кислотный оксид, хорошо растворяется в воде с образованием серной кислоты

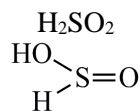


В соответствии со строением анионов кислородсодержащие кислоты серы можно представить следующими классами.

1. Одноядерные кислоты серы

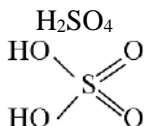


Сернистая кислота

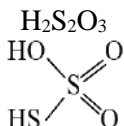


Сульфоксиловая кислота

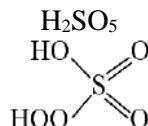
Семейство серной кислоты



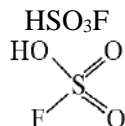
Серная  
кислота



Тиосерная  
кислота



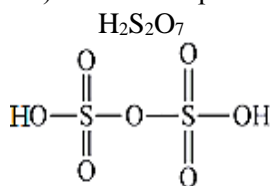
Моноадсерная  
кислота



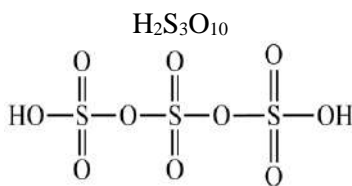
Фторсульфоновая  
кислота

2. Многоядерные кислоты серы

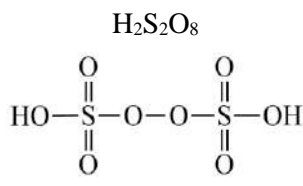
а) кислоты серы со связями  $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$ :



Дисерная (пиросерная)  
кислота

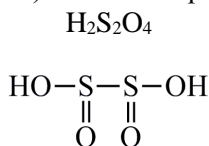


Трисерная  
кислота

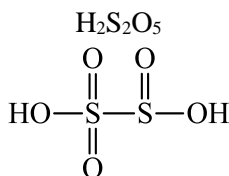


Динадсерная  
кислота

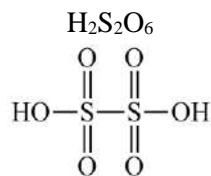
б) кислоты серы со связями  $-\text{S}-\text{S}-$ :



Гидросернистая  
кислота

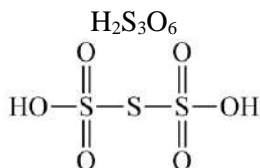


Пиросернистая  
кислота

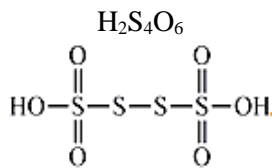


Дитионовая  
кислота

в) политионовые кислоты:



Тритионовая кислота

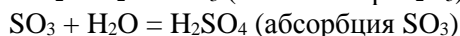
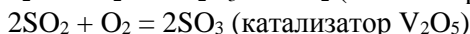
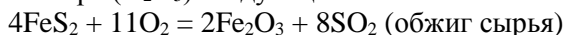


Тетратионовая кислота

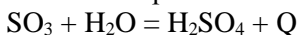
Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – тяжелая маслянистая жидкость («купоросное масло»), нелетучая, хорошо растворима в воде с сильным разогревом, гигроскопична.

За счет низкой упругости водяных паров над раствором концентрированной серной кислоты по сравнению с упругостью паров атмосферы она обладает сильным водоотнимающим свойством (обугливание бумаги, дерева, сахара). Смешивается с водой в любых соотношениях с образованием гидратов  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Безводная серная кислота – бесцветная жидкость, без запаха,  $t_{\text{пл}} = 10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 296\text{ }^\circ\text{C}$ . Концентрированная серная кислота вызывает ожоги кожи. Серная кислота применяется почти во всех отраслях химической промышленности и в целом ряде других отраслей народного хозяйства.

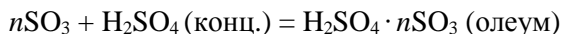
Сырьем для получения серной кислоты в промышленности служат сера, сульфиды металлов, сероводород, отходящие газы теплоэлектростанций, сульфаты железа, кальция и др. В промышленности применяют два метода окисления  $\text{SO}_2$  в производстве серной кислоты: контактный с использованием твердых катализаторов и нитрозный (башенный), в котором в качестве катализатора выступают оксиды азота. В качестве окислителя обычно используют кислород воздуха. В первом способе реакционная смесь пропускается сквозь слой твердого катализатора, во втором – орошается водой или разбавленной серной кислотой в реакторах башенного типа. Вследствие высокой производительности контактный способ предпочтительнее. Обнаружены три вещества, ускоряющих окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ : платина, оксид ванадия(V) и оксид железа(III). При этом платина отличается дороговизной и легко отравляется примесями, оксид железа(III) требует высоких температур для проявления каталитической активности (выше  $625\text{ }^\circ\text{C}$ ), ванадиевый катализатор является наиболее приемлемым. Реакции при производстве серной кислоты из минерала пирита с использованием ванадиевого катализатора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) следующие:



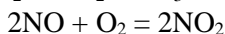
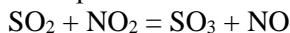
При взаимодействии  $\text{SO}_3$  с водой выделяется огромное количество теплоты, и серная кислота начинает закипать с образованием «тумана»:



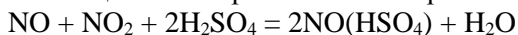
Поэтому  $\text{SO}_3$  смешивают с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образуя раствор  $\text{SO}_3$  в 91 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – олеум:



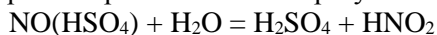
Нитрозный метод получения серной кислоты включает реакции:



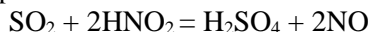
Смесь  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  подается в башни, орошаемые 75 %-ной серной кислотой, смесь оксидов азота поглощается с образованием нитрозилсерной кислоты:



Раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте, называемый нитрозой, орошает башни, куда противотоком поступает  $\text{SO}_2$  и добавляется вода. В результате гидролиза нитрозилсерной кислоты образуется азотистая кислота:



Она и окисляет  $\text{SO}_2$  до серной кислоты:



Практически в башенном методе получения серной кислоты  $\text{NO}_2$  нитрозных газов служит окислителем сернистого газа, а  $\text{NO}$  – переносчиком кислорода (катализатор).

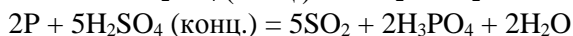
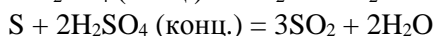
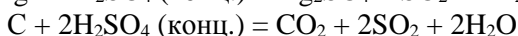
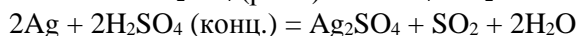
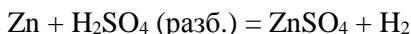
Серная кислота проявляет свои окислительные свойства в разбавленных растворах за счет протона:



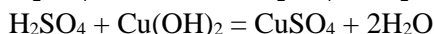
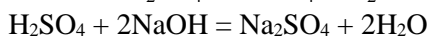
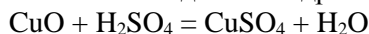
В концентрированной серной кислоте окислителями являются молекулы кислоты:



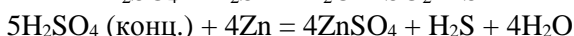
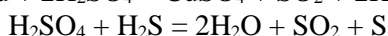
Серная кислота взаимодействует с простыми веществами (металлами и неметаллами):



Взаимодействует серная кислота с оксидами и гидроксидами металлов:



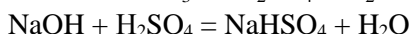
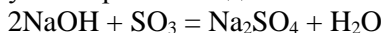
Концентрированная серная кислота является сильным окислителем (особенно при нагревании), продуктами ее восстановления, в зависимости от условий проведения реакций, могут быть  $\text{SO}_2$  (избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ :



Серная кислота – сильная кислота по первой ступени диссоциации, и менее – по второй:

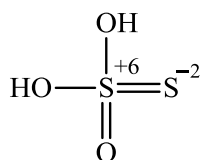


Поэтому серная кислота дает средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты) соли, которые можно получить при взаимодействии  $\text{SO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со щелочью:

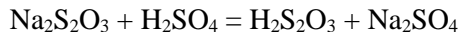


В растворах присутствие иона  $\text{SO}_4^{2-}$  обнаруживают с помощью образования белых осадков малорастворимых сульфатов бария  $\text{BaSO}_4$  с  $\text{PP} = 1,08 \cdot 10^{-10}$  и свинца  $\text{PbSO}_4$  с  $\text{PP} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ .

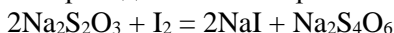
Тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – сильная кислота (по силе близка к серной кислоте); нестабильное вещество, так как за счет протекающего внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса (есть атомы серы в различных степенях окисления: +6, –2)



распадается с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{S}$ . Скорость распада кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  зависит от концентраций ее соли и сильной кислоты, в реакции взаимодействия которых она получается:



Соль тиосерной кислоты – тиосульфат натрия – образует кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и проявляет восстановительные свойства, которые можно объяснить присутствием в нем атома серы со степенью окисления  $-2$ . При восстановлении иода тиосульфат переходит в соль тетратионовой кислоты:



Приведенная реакция очень важна в аналитической химии, так как она служит основой иодометрии.

#### 4.3.2. Семинар 5. Получение и свойства серы, селена, теллура.

##### Соединения серы

1. Природные соединения серы, селена и теллура, получение из них простых веществ, их свойства и применение.

2. Аллотропические модификации серы, селена и теллура. Понятие о диаграммах состояния, диаграмма состояния серы.

3. Получение серной кислоты в промышленности, ее свойства, соли. Тиосерная кислота, тиосульфаты.

##### Упражнения

1. Проанализируйте изменение в ряду  $\text{O}-\text{S}-\text{Se}-\text{Te}-\text{Po}$  величины атомного радиуса, первой энергии ионизации атома  $E_{\text{и1}}$ , электроотрицательности  $\chi$  и сродства к электрону  $E_{\text{EA}}$  (приложения 4, 6, 7, 8).

2. Почему при нормальных условиях кислород образует двухатомную оксигенную молекулу  $\text{O}_2$ , а сера и селен – молекулы  $\text{S}_8$ ,  $\text{Se}_8$ ?

3. Почему  $\text{SO}_2$  проявляет свойства льюисовой кислоты и льюисового основания? Приведите примеры. Существует ли сернистая кислота в свободном состоянии?

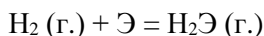
4. Из каких структурных единиц состоят кристаллы кислорода, серы, селена, теллура и полония? Как изменяется температура плавления в указанном ряду? Дайте объяснения. Какие структурные единицы входят в состав кристаллов ромбической, моноклинной и пластической серы?

5. Объясните, почему шестифтористая сера  $\text{SF}_6$  инертна, а  $\text{TeF}_6$  гидролизуетс водой.

6. Прокомментируйте изменение величин энтальпий сублимации оксидов четырехвалентных элементов:

Оксид	SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
$\Delta H_{\text{субл.}}$ , кДж/моль	33,5	96,2	259,4

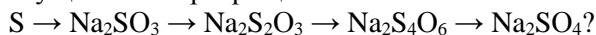
7. Для газообразных веществ H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se и H<sub>2</sub>Te величины  $\Delta G_{298}^{\circ}$  имеют значения, соответственно равные –228,8; –33,02; 19,71; 138,48 кДж/моль. Используя эти данные, сравните термодинамическую устойчивость указанных соединений и сделайте вывод о возможности их получения взаимодействием простых веществ:



### 4.3.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Что такое «черенковая» сера, «серный цвет»?

2. Как можно осуществить превращения:



Напишите уравнения реакций.

3. Используя рис. 17, установите состав гидрата серной кислоты, имеющего температуру плавления –27 °С.

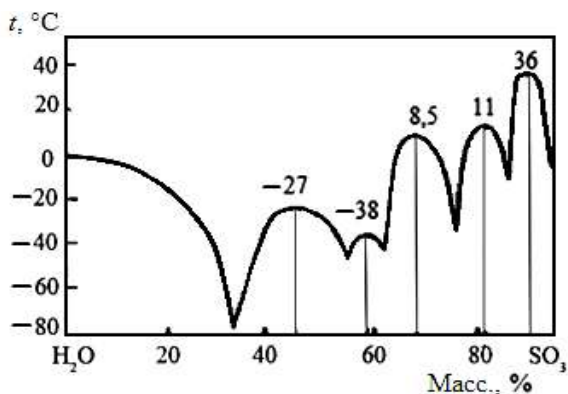


Рис. 17. Диаграмма плавкости для системы SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

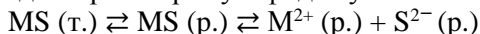
4. Укажите правила работы в лаборатории с сероводородом, сернистым и серным газами, концентрированной серной кислотой.

5. Почему тиосульфат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> называют «антихлором»? Подтвердите ответ уравнением химической реакции.

6. Какие из перечисленных веществ можно применять для осушки сероводорода и сернистого газа: NaOH (т.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (т.), CaCl<sub>2</sub> (б/в)?

7. Вычислите молярную концентрацию и моляльность раствора серной кислоты, содержащего 4,7 % (мас.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1,03 г/см<sup>3</sup>).

8. В насыщенном водном растворе сульфидов устанавливается равновесие:

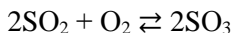


Исходя из этого гетерогенного равновесия и величин произведения растворимости сульфидов (приложение 3), объясните:

а) почему  $MnS$  растворяется в 0,3 моль/л растворе  $HCl$ , а  $CuS$  – нет;

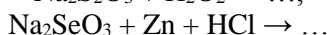
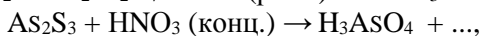
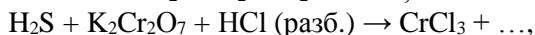
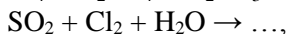
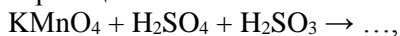
б) почему  $MnS$  растворяется в растворе соляной кислоты, но не растворяется в растворах уксусной кислоты.

9. Известны исходные концентрации  $SO_2$  и  $O_2$  (0,03 и 0,015 моль/л соответственно) в системе



К моменту наступления равновесия концентрация  $SO_2$  стала равной 0,01 моль/л. Вычислите равновесные концентрации кислорода и серного ангидрида.

10. Запишите продукты реакций, протекающих в растворах, подберите коэффициенты в уравнениях реакций:



11. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

#### 4.3.4. Образец теста

1. Химические формулы молекул серы, которые преимущественно существуют в интервале температур  $650 < t < 900$  °C:

1)  $S_8$  (г.); 2)  $S_6$  (г.); 3)  $S_4$  (г.); 4)  $S_2$  (г.); 5)  $S$  (г.).

2. Над стрелками подпишите реагенты и укажите условия для осуществления превращений:



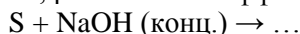
3. Установите соответствие между названием и формулой кислоты:

- |                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| а) тиосерная кислота;     | 1) $H_2S_2O_7$ ; |
| б) пероксoserная кислота; | 2) $H_2S_2O_6$ ; |
| в) дитионовая кислота;    | 3) $H_2SO_5$ ;   |
| г) дисерная кислота.      | 4) $H_2S_2O_3$ . |

4. При нагревании водного раствора  $Na_2S_2O_5$  в растворе образуется:

- а)  $Na_2S_2O_3$ ; б)  $Na_2SO_3$ ; в)  $NaHSO_3$ ; г)  $H_2S_2O_5$ .

5. Допишите продукты ОВР, расставьте коэффициенты:



#### 4.3.5. Лабораторная работа 4. Сера, соединения серы

Все опыты с элементарной серой, ее соединениями следует проводить в вытяжном шкафу.



### ***Свойства серы***

1. *Растворимость ромбической серы.* Кусочек черенковой серы величиной с горошину поместите в сухую пробирку и прилейте около 2 мл хлороформа. Пробирку встряхивайте до тех пор, пока значительная часть серы не перейдет в раствор. Полученный раствор слейте на часовое стекло, дайте растворителю испариться. При помощи микроскопа рассмотрите полученные на стекле кристаллы, зарисуйте их в журнале.

2. *Окисление меди парами серы.* Поместите кусочек серы величиной с горошину в пробирку, закрепите пробирку в зажиме штатива и нагрейте серу до кипения. Когда пары кипящей серы заполнят всю пробирку доверху, внесите в нее пинцетом, не убирая горелки, кусочек тонкой медной проволоочки. Отметьте энергичную реакцию горения меди в парах серы. Запишите наблюдаемое, уравнение реакции и укажите окислитель и восстановитель.

3. *Окисление серы азотной кислотой.* В пробирку внесите небольшой кусочек серы и 5–6 капель концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>). Осторожно нагрейте пробирку. Отметьте выделение газа. Полученный раствор (2–3 капли) перенесите пипеткой в пробирку с раствором хлорида бария (5–6 капель). Отметьте появление осадка и его цвет. На существование какого иона в растворе указывает образование осадка? Напишите уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой, укажите окислитель и восстановитель.

4. *Реакция диспропорционирования серы в щелочном растворе.* В маленький тигель поместите порошок серы, прилейте концентрированный раствор щелочи. Смесь осторожно нагрейте и кипятите 10 мин. На смоченный раствором ацетата свинца кусочек бумаги нанесите 1–2 капли полученного раствора. Что наблюдается? Какой ион присутствует в растворе? В оставшийся раствор прилейте несколько капель раствора нитрата стронция для обнаружения в растворе сульфит-ионов. Напишите уравнения проведенных реакций. Укажите роль серы в реакции со щелочью.

### ***Изучение свойств сероводорода***

Сероводород является очень токсичным веществом. Все опыты с сероводородной водой, полученной лаборантами, следует проводить в вытяжном шкафу.

5. *Определение кислотности среды в водном растворе сероводорода (опыт выполняется двумя студентами).* Несколько капель сероводородной воды, приготовленной лаборантами, внесите в пробирку с раствором лакмуса. Отметьте и объясните изменение цвета лакмуса. Напишите уравнение диссоциации сероводородной кислоты и выражение ступенчатых констант ее диссоциации. Укажите силу этого электролита.

6. *Восстановление сероводородом марганца(VII), хрома(VI) и железа(III) (опыт выполняется двумя студентами).* В три пробирки внесите следующие растворы: в первую – 5 капель перманганата калия и 2 капли 1 моль/л раствора серной кислоты; во вторую – 5 капель бихромата калия и 2 капли 1 моль/л раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; в третью – 5 капель хлорида железа(III). В каждую из пробирок

добавьте по каплям сероводородную воду до изменения окраски растворов и их помутнения вследствие выделения серы. Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что марганец(VII) и железо(III) переходят в двухвалентное состояние, а хром(VI) – в трехвалентное.

### ***Получение сульфидов металлов и их свойства***

7. *Получение сульфидов металлов (групповой опыт), отношение их к сильной кислоте.* В шесть пробирок внесите по 3–5 капель растворов солей цинка, кадмия, меди(II), марганца(II), железа(II) и сурьмы(III). В каждый раствор добавьте по 2–3 капли раствора сернистого натрия (или аммония). Отметьте появление осадков, укажите их цвета. После отстаивания (центрифугирования) смесей пипеткой удалите раствор, а к осадкам прибавьте по 3–5 капель 2 моль/л раствора соляной кислоты. Пользуясь величинами произведения растворимости, объясните, почему сульфиды данных металлов по-разному взаимодействуют с соляной кислотой. Сульфиды каких металлов не растворяются в соляной кислоте? В чем их можно растворить? В молекулярной и ионной формах напишите уравнения реакций образования и растворения сульфидов.

### ***Получение полисульфидов, их разложение***

8. *Получение полисульфида натрия и полисульфана (работа выполняется двумя студентами).* Небольшое количество серы смочите этиловым спиртом и в закрытом сосуде встряхивайте с 10 %-ным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  продолжительное время. Непрореагировавшую серу отфильтруйте, к фильтрату добавьте по каплям 2 моль/л раствор  $\text{HCl}$  до кислой реакции. Объясните помутнение раствора. Напишите уравнения реакций получения полисульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}_n$ , полисульфана  $\text{H}_2\text{S}_n$  и его разложения в кислой среде. Сравните кислотные свойства пар:  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}_2$ . Дайте пояснения.

### ***Получение сернистого ангидрида и сернистой кислоты, изучение их свойств и свойств сульфитов***

9. *Получение сернистого газа, растворение его в воде (групповой опыт).* В пробирку поместите 0,2 г сульфита натрия, добавьте 3–5 мл 2 моль/л раствора серной кислоты и быстро закройте пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ пропустите через находящуюся в пробирке дистиллированную воду (5 мл). Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку подогрейте слабым пламенем горелки. Несколько капель полученного раствора внесите в пробирку с раствором нейтрального лакмуса. Объясните изменение цвета лакмуса. Приведите схему равновесий в водном растворе сернистого газа. Существуют ли в растворе молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ? На чем основано белящее действие сернистой кислоты?

10. *Восстановительные свойства сульфит-аниона в кислой среде.* В три пробирки поместите по 5–8 капель 0,5 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , подкислите его 2–3 каплями 5 моль/л раствора уксусной кислоты, проведите реакции с несколькими каплями растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  (0,02 моль/л),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,2 моль/л)

соответственно. Объясните наблюдаемое, составьте уравнения реакций, коэффициенты подберите методом полуреакций.

11. *Окислительные свойства сульфит-аниона в кислой среде.* Несколько кристалликов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  растворите в пробирке с водой, подкислите 1–2 каплями 2 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и быстро внесите в смесь несколько капель сероводородной воды. Что наблюдается? Укажите свойства, проявляемые сульфит-анионом и сероводородом в этой реакции. Подтвердите свои рассуждения величинами соответствующих стандартных электродных потенциалов пар  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$  (т.),  $\text{S}$  (т.)/ $\text{H}_2\text{S}$  (приложение 2).

12. *Получение тиосульфата натрия.* Насыпьте в фарфоровую чашку  $\sim 0,1$  г порошка серы, смоченного спиртом, прилейте 3–4 мл концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , нагрейте на слабом огне, помешивая стеклянной палочкой, до растворения большей части серы. Нерастворившуюся серу отфильтруйте. Изучите взаимодействие полученного раствора с растворами иода, соляной кислоты. Напишите уравнения реакций.

### ***Серная кислота и ее свойства. Соли серной кислоты***

13. *Взаимодействие металлов с разбавленной серной кислотой.* В три пробирки внесите по 5–8 капель 1 моль/л раствора серной кислоты и по 2–3 кусочка металлов: в первую – цинка, во вторую – железа, в третью – меди. Если реакция протекает медленно, то слегка подогрейте пробирку небольшим пламенем горелки. Опишите наблюдаемое. Объясните, почему реакция идет не во всех случаях.

14. *Взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой.* В тигель поместите 1–2 кусочка медной стружки и прилейте 5–10 капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тигель нагрейте небольшим пламенем горелки. Поднесите влажную синюю лакмусовую бумажку к отверстию тигля. Отметьте изменение ее окраски, укажите, какой газ выделяется. Объясните, в чем различие действия концентрированной и разбавленной серной кислоты на металлы. Чем объясняется большая сила и устойчивость серной кислоты по сравнению с сернистой кислотой?

15. *Взаимодействие неметаллов с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .* В две пробирки налейте по 1–2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , внесите в одну из них небольшой кусочек серы, в другую – угля, пробирки осторожно нагрейте (*тяга!*). Что наблюдается?

16. *Вытеснение серной кислотой слабой кислоты из раствора ее соли.* В пробирку с насыщенным раствором молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (5–6 капель) прилейте осторожно по каплям конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до выпадения осадка молибденовой кислоты. Осадок отцентрифугируйте или дайте ему отстояться и прилейте к осадку конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до его растворения с образованием сульфата диоксимолибденила(VI)  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$ . Напишите уравнения реакций. Какими свойствами обладает молибденовая кислота?

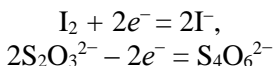
17. *Получение труднорастворимых сульфатов.* На три часовых или предметных стекла поместите по 1 капле 1 моль/л раствора серной кислоты и добавьте по 1 капле растворов солей бария, свинца и стронция. Отметьте образование осадков, сравните значения их ПР.

### ***Свойства тиосульфата натрия***

18. *Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.* Внесите в пробирку 5–6 капель раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 3–4 капли 1 моль/л раствора серной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции взаимодействия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по ступеням и в общем виде.

19. *Взаимодействие тиосульфата натрия с хлорной водой.* К раствору тиосульфата натрия (5–6 капель) прилейте по каплям хлорную воду до появления осадка свободной серы. Отфильтруйте серу, к раствору прибавьте несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$ . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции окисления тиосульфата натрия хлором в присутствии воды.

20. *Взаимодействие тиосульфата натрия с иодной водой.* В пробирку с иодной водой (5–6 капель) прибавьте по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания иодной воды. Напишите в молекулярной форме уравнение этой окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что в результате ее образуется тетрагидрат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ :



### ***Окислительные свойства персульфатов***

21. *Окисление иодид-иона персульфатом аммония.* В пробирку с раствором иодида калия (3–4 капли), подкисленного серной кислотой, прибавьте 3–4 капли раствора персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Наблюдайте медленное изменение окраски раствора. В раствор внесите 1–2 капли раствора крахмала. Напишите уравнение реакции, методом полуреакций подберите в нем коэффициенты.

22. *Окисление хрома(III) персульфатом аммония.* Пробирку с растворами соли хрома(III) (3–4 капли), серной кислоты (2–3 капли) и нитрата серебра (1–2 капли) нагрейте на слабом пламени горелки. В горячий раствор внесите 2–3 кристаллика персульфата калия или аммония и снова нагрейте смесь до изменения окраски. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции, подберите в нем коэффициенты методом полуреакций. Какова роль нитрата серебра в этой реакции?

### **4.3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания**

1. Какая среда – щелочная или кислотная – в растворе сероводорода (так называемой «сероводородной воде»)? Этот вопрос достался на экзамене студенту первого курса. И вот его ответ: «В растворе сероводород сначала диссоциирует:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ , а потом подвергается протолизу:  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ . Получаются гидроксид-ионы, так что среда... щелочная!» Почему такой ответ не понравился экзаменатору?

2. Желая получить как можно более концентрированную серную кислоту, студент стал добавлять к ней порциями твердый триоксид серы и обнаружил, что с каждой порцией  $\text{SO}_3$  смесь становилась все более вязкой, а потом даже задымилась. Интересно, получилась ли в итоге концентрированная серная кислота?

3. Купоросы – одно из самых древних, постепенно вымирающих названий группы веществ, которые были известны людям еще до нашей эры. У алхимиков символом купороса была звезда. В делах русского Аптекарского приказа за 1644 г. встречается название «купорос зеленый». Учебник химии, изданный в 1782 г., дает такое определение купоросов: «Купорос есть минералическая соль и в самом основании своем не что иное, как серный спирт, одетый в металлическое или минералическое тело». А в одной из московских торговых книг 1725 г. было записано о покупке «турецкого купороса – один фунт за гривну». От современных строителей-отделочников и мастеров, ведущих ремонт жилых помещений, можно услышать, что они собираются «купоросить» потолки. Какие же вещества до сих пор называют купоросами? Приведите формулы упоминаемых купоросов.

4. Чем можно объяснить неприятные запахи, которые возникают при гниении трупов животных?

5. Каков принцип работы селеновых фотоэлементов, которые устанавливаются в метро на турникетах, в больших супермаркетах на входе, на космических кораблях?

6. Если в организм человека попадет всего 0,015 г теллура, то запах (от пота и дыхания) будет ощущаться на протяжении полугода; запах не очень приятный – как от чеснока или лука. Образованием какого соединения обусловлен такой запах?

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

Elementary sulfur was once obtained from salt domes, where it sometimes occurs in an almost pure form, but that extraction technique of brimstone is outdated since the end of the 20<sup>th</sup> century. Nowadays almost all elementary sulfur is obtained as a by-product of refining natural gas and oil. The element is commercially used in fertilizers and preparation of the sulfuric acid – the primary reagent in chemical industry. Other well-known use of elementary sulfur is the matches, insecticides and fungicides. Many of the sulfur compounds have odor: the odor of the natural gas, skunk poison, grapefruit or garlic.

#### 4.3.7. Дополнительные опыты

1. *Получение пластической серы.* Наполните микропробирку наполовину кусочками серы и, держа ее при помощи зажима, медленно нагревайте на пламени горелки до плавления, все время встряхивая. Наклоните слегка пробирку, наблюдайте, как подвижная янтарная жидкость течет по ее стенке. При дальнейшем нагревании наблюдайте изменение цвета жидкости и увеличение ее вязкости (из опрокинутой вверх дном пробирки жидкость при температуре ~ 200 °С не выливается). При нагревании вплоть до температуры кипения сера темнеет и вновь становится подвижной. Кипящую серу вылейте тонкой струей в кристаллизатор с холодной водой. При выливании расплавленной серы в холодную воду происходит как бы «замораживание» равновесия между осколками

молекул ромбической серы ( $S_6$ ,  $S_4$  и др.). Выделенная из воды твердая сера пластична, тянется, имеет волокнистую структуру. Волокна серы состоят из свернутых в спираль цепей атомов серы, состав этой модификации выражается формулой  $S_x$ . Полученную массу выньте из воды и высушите между листами фильтровальной бумаги. Испытайте пластичность серы и ее растворимость в сероуглероде.

2. *Определение температуры плавления тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .* В водяную баню поместите широкую пробирку, заполненную на  $\frac{1}{3}$  тиосульфатом натрия, пробирку закрепите в штативе. В соль опустите термометр. Включив нагрев бани, секундомер, записывайте показания термометра через каждые 30 с до полного перехода твердой фазы в жидкую. Построив зависимость температура–время, объясните ход кривой, определите температуру плавления  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , сравните полученное значение с литературным.

Для определения температуры плавления ( $< 100^\circ C$ ) можно собрать прибор, изображенный на рис. 18.

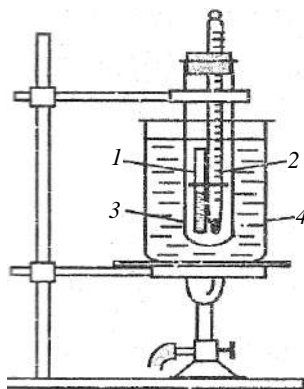


Рис. 18. Прибор для определения температуры плавления веществ

Стеклянный капилляр 1 заполните мелкими кристаллами исследуемого вещества, закрепите капилляр у ртути термометра 2 резиновым кольцом. Опустите термометр с капилляром в пробирку-воздушник 3, находящийся в стакане с водой 4. Медленно нагревайте воду в стакане и наблюдайте за плавлением соли (можно воспользоваться для наблюдения лупой). В момент расплавления соли (появления мениска) отметьте температуру. Опыт повторите два раза и найдите среднюю величину температуры плавления.

#### 4.3.8. Синтезы соединений серы

1. *Синтез тиосульфата натрия.* В колбу, снабженную обратным холодильником (рис. 19), поместите 2,5 г мелко измельченной черенковой серы, смочите ее этиловым спиртом, а затем добавьте раствор 3,5 г  $Na_2SO_3$  в 50 мл воды. После предварительной обработки спиртом сера хорошо смачивается раствором и

не всплывает на его поверхность. Смесь кипятите до тех пор, пока проба раствора не покажет нейтральную или слабощелочную реакцию. Горячий раствор отфильтруйте от избытка серы и упарьте на водяной бане до начала кристаллизации. Смесь охладите, образовавшиеся кристаллы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите при комнатной температуре. Взвесьте полученную соль и определите процент выхода. Тиосульфат натрия образует прозрачные моноклинные кристаллы, легко растворимые в воде. При температуре выше  $48,5^\circ\text{C}$  они начинают плавиться в кристаллизационной воде, а при  $100^\circ\text{C}$  – обезвоживаются. Проведите качественный анализ на обнаружение тиосульфат-ионов, используя раствор иода и крахмала, а также разбавленные растворы серной или соляной кислот. Определите температуру плавления полученных кристаллов.

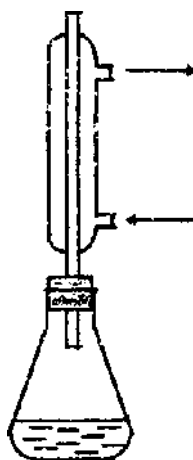
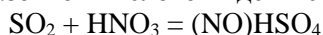


Рис. 19. Прибор для получения тиосульфата натрия

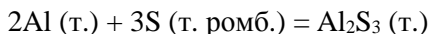
2. *Синтез нитрозилгидросульфата.* В колбу, помещенную в охлаждающую смесь, налейте 10 мл концентрированной азотной кислоты ( $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$ ) и после ее охлаждения по трубке, опущенной в кислоту, пропустите ток очищенного оксида серы(IV). Температура в колбе не должна подниматься выше  $5^\circ\text{C}$ . Реакция взаимодействия  $\text{SO}_2$  с азотной кислотой идет в соответствии с уравнением



После того как выделится бесцветная кристаллическая масса, отфильтруйте ее через стеклянный фильтр и промойте ледяной уксусной кислотой, четыреххлористым углеродом, затем высушите в фарфоровой чашке в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Нитрозилгидросульфат под действием влаги воздуха подвергается гидролизу, поэтому вещество следует хранить в запаянной ампуле. Нитрозилгидросульфат плавится с разложением при  $73,5^\circ\text{C}$ . В отчете по синтезу приведите структурную формулу  $(\text{NO})\text{HSO}_4$ .

Нитрозилгидросульфат может быть также получен в реакции взаимодействия  $\text{N}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. *Синтез сульфида алюминия.* Оцените возможность самопроизвольного протекания реакции при 298 К:



При каких допущениях можно использовать полученные данные для оценки возможности протекания реакции при более высоких температурах?

*Получение сульфида алюминия необходимо проводить осторожно, в очках и перчатках, в вытяжном шкафу.* Смесь 1 в. ч. крупнозернистого порошка алюминия и 2 в. ч. «серного цвета» поместите в объемный тигель, смесь зажгите с помощью магниевой ленты, при бурном протекании реакции тигель закройте крышкой, подождите окончания реакции. Еще расплавленную массу вылейте на железный лист, охладите, раздробите на кусочки, внесите в плотно закрывающуюся склянку. Полученный таким образом сульфид содержит примеси алюминия и серы. Продукт синтеза представляет собой желто-серую массу с запахом сероводорода,  $t_{\text{пл}} = 1100^\circ\text{C}$ . С помощью микрошпателя внесите две порции  $\text{Al}_2\text{S}_3$  в сухую пробирку, прилейте 5 мл горячей воды, убедитесь в образовании  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Al(OH)}_3$ .

4. *Получение сжиженного сернистого газа.* В вытяжном шкафу соберите прибор (рис. 20), состоящий из колбы Вюрца 1, капельной воронки 2, склянки Тищенко 3 с концентрированной серной кислотой, сухой пробирки 4, опущенной в стакан 5 с охлаждающей смесью, и склянки Тищенко 6 с дистиллированной водой. В колбу 1 насыпьте сульфит натрия, а в капельную воронку 2 налейте концентрированную серную кислоту. Стакан 5 заполните охлаждающей смесью, состоящей из 2 частей льда и 1 части поваренной соли (следите, чтобы смесь не попала в пробирку 4). Температура охлаждающей смеси должна быть на  $5\text{--}6^\circ\text{C}$  ниже температуры сжижения сернистого газа (чему она равна?). Пробирку 4 плотно закройте пробкой с двумя газоотводными трубками (как показано на рис. 20), соединенными со склянками Тищенко 3 и 6.

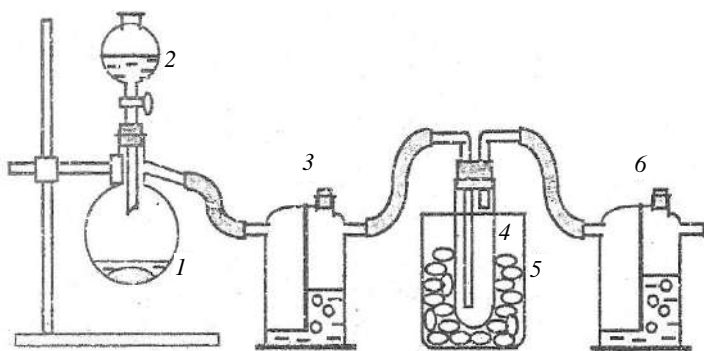


Рис. 20. Прибор для сжижения сернистого газа

Осторожно открывая кран капельной воронки, по каплям приливайте кислоту к сульфиту. Наблюдайте сжижение сернистого газа в пробирке 4. После того как вся кислота и сульфит прореагируют, закройте кран у капельной воронки,



осторожно отсоедините склянки Тищенко 3 и 6. Тотчас же проделайте с полученным жидким сернистым газом следующие опыты. Взяв пробирку специальным держателем, снимите с нее пробку и часть жидкого сернистого газа перелейте в маленький стакан с небольшим количеством воды (вода должна лишь покрывать дно стаканчика). Что получается в стаканчике? В оставшийся в пробирке жидкий сернистый газ осторожно опустите несколько стружек магния. Для сравнения бросьте кусочек магния в водный раствор сернистого газа, полученный в стаканчике. Объясните наблюдаемое, запишите уравнения реакций.

#### 4.4. Задания для самостоятельной работы

1. Приведены длины связей O–O в различных соединениях и ионах кислорода:

Частица	$O_2^+$	$O_2$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
$l, \text{Å}$	1,123	1,207	1,30	1,49

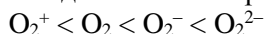
Укажите, какой заряд (положительный или отрицательный) имеет группа  $O_2$  в соединениях  $KO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $O_2[PtF_6]$ ,  $[V(O_2)_4]^{3-}$ , если длины связей O–O в них равны соответственно 1,28; 1,49; 1,17; 1,40 Å.

2. В рамках теории валентных связей дайте описание электронного строения иона гидроксония  $H_3O^+$  (покажите перекрывание атомных орбиталей, тип гибридизации центрального атома и форму иона).

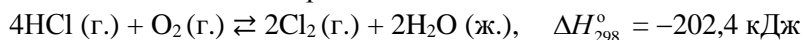
3. Объясните причину того, что дипольный момент молекулы  $H_2O$  (1,85 D) намного больше, чем у молекулы  $F_2O$  (0,297 D), хотя валентные углы в обеих молекулах близки.

4. Изобразите структурные формулы следующих молекул:  $Cl_2O_7$ ,  $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ,  $ClO_3F$ .

5. Назовите нейтральную молекулу, изоэлектронную молекулярному иону  $O_2^{2-}$ . Объясните факт возрастания длины связи в ряду



6. Как повлияет на выход хлора в системе



- а) повышение температуры в реакционном объеме;
- б) уменьшение общего объема смеси;
- в) уменьшение концентрации кислорода;
- г) увеличение объема реактора;
- д) введение катализатора?

7. Укажите геометрию газообразных молекул и вероятный тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома соединений: диоксид серы, триоксид серы, хлористый тионил, хлористый сульфурил, четыреххлористый теллур.

8. Углы между связями в газообразных молекулах гидридов элементов VIA группы равны:  $H_2O - 105^\circ$ ;  $H_2S - 92^\circ$ ;  $H_2Se - 91^\circ$ ;  $H_2Te - 89,5^\circ$ . Объясните величины углов между связями и причины их изменения при переходе вниз по подгруппе.

9. Методами микроволновой спектроскопии установлена длина связи в молекуле  $\text{SO}_2$ , равная  $1,432 \text{ \AA}$ , угол между связями равен  $119,5^\circ$ , а электрический дипольный момент молекулы составляет  $1,589 \text{ D}$ . Вычислите электрические заряды на атомах (предположите, что они сосредоточены на ядрах атомов).

10. Чему равна степень диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$  по первой ступени ( $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ),  $[\text{H}^+]$  и pH в насыщенном растворе сероводорода ( $0,1 \text{ моль/л H}_2\text{S}$ )?

11. Соль  $\text{PbSO}_4$  значительно менее растворима в воде, чем  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ . Объясните этот факт.

12. С чем связана способность серы растворяться в концентрированных растворах сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов?

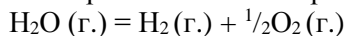
13. Используя данные по стандартным электродным потенциалам, укажите, в каком направлении пойдут реакции при сливании раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ : а) с бромной водой, б) с сероводородной водой.

14. Используя значения стандартных электродных потенциалов, покажите, будут ли протекать реакции при приливании сероводородной воды к раствору концентрированной азотной кислоты, кислому раствору  $\text{KMnO}_4$ , хлорной воде. Напишите уравнения реакций.

15. Составьте таблицу, иллюстрирующую зависимость типа оксида от положения элемента в периодической системе и его степени окисления.

16. Исходя из электронного строения атомов, обоснуйте возможность  $p\pi-d\pi$ -связывания в  $\text{SO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ .

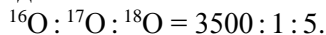
17. Водяной пар разлагается при высокой температуре по уравнению



Используя справочные данные, оцените температуру, при которой константа равновесия указанной реакции  $K = 1$ . Для этого пренебрегите зависимостью энтальпии и энтропии от температуры ( $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_T^\circ \approx \Delta S_{298}^\circ$ ), тогда зависимость  $\Delta G_{\text{реак}}^\circ$  от температуры будет иметь вид:  $\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$ .

18. Для реакций получения  $\text{NaAlO}_2$  (т.),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (т.),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (т.) из оксидов вычислите  $\Delta G_{\text{реак}}^\circ$  в расчете на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  и сделайте заключение о характере изменения кислотно-основных свойств оксидов в ряду алюминий–кремний–фосфор.

19. В природном кислороде атомное отношение изотопов



Какова атомная масса природного кислорода?

## Тема 5. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ ПЯТОЙ ГРУППЫ

### 5.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы

Атомы элементов главной подгруппы пятой группы N, P, As, Sb, Bi в основном состоянии имеют электронные конфигурации и характеристики атомов, приведенные в табл. 12, число валентных электронов  $ns^2np^3$  ( $n$  принимает значения от 2 до 6) нечетное, в связи с чем для указанных элементов характерны степени окисления  $-3, +3, +5$ .

Таблица 12

Характеристики атомов элементов  
главной подгруппы пятой группы

Атом	Электронная конфигурация	$r_a$ , Å	$E_{и1}$ , кДж/моль	ЭО (по Полингу)	$E_{EA}$ , кДж/моль	СО
N	[He] $2s^22p^3$	0,70	1402	3,0	4,6	$-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5$
P	[Ne] $3s^23p^3$	1,10	1012	2,1	75,3	$-3, +1, +3, +5$
As	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$	1,18	947	2,0	78	$-3, +3, +5$
Sb	[Kr] $4d^{10}5s^25p^3$	1,36	834	1,9	101	$-3, +3, +4, +5$
Bi	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	1,46	703	1,9	91	$+3, +5$

В подгруппе при переходе сверху вниз увеличиваются радиус атома элемента, его координационное число, например по кислороду ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ ); уменьшаются энергия ионизации, электроотрицательность, способность атомов к образованию  $\pi$ -связей и проявлению высшей степени окисления: фосфор чаще всего имеет степень окисления  $+5$ , мышьяк  $+5$  или  $+3$ , для сурьмы характерна степень окисления  $+3$  (редко  $+4$ ), для висмута чаще всего  $+3$ . Соединения пятиявалентного висмута являются сильными окислителями.

В силу вышеуказанного изменения свойств атомов элементов в главной подгруппе пятой группы при переходе сверху вниз ослабевают неметаллические свойства элементов:

– азот, фосфор – типичные неметаллы с островными молекулами  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_4$ , образующими молекулярную решетку; висмут образует металлические кристаллы с координационным числом (КЧ), равным 6;

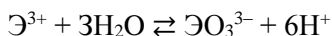
– уменьшается термодинамическая стабильность соединений с водородом  $\text{ЭН}_3$  – в молекулах увеличивается длина связи, уменьшается энергия связи, увеличивается энтальпия образования (табл. 13).

Таблица 13

Характеристики гидридов элементов главной подгруппы

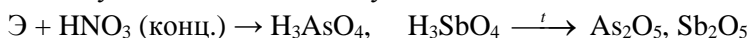
$\text{ЭН}_3$	$l(\text{Э}-\text{H})$ , Å	Дипольный момент, $D$	$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	$E_{\text{связи}}(\text{Э}-\text{H})$ , кДж/моль
$\text{NH}_3$	1,02	1,48	$-46,2$	391
$\text{PH}_3$	1,44	0,55	5,4	321
$\text{AsH}_3$	1,52	0,17	66,4	297
$\text{SbH}_3$	1,71	0,04	145,0	257

– равновесие



в кислой среде сдвинуто влево для висмута и сурьмы; для мышьяка, как наиболее электроотрицательного элемента в подгруппе мышьяка, даже в степени окисления +3 соли неизвестны, а для сурьмы и особенно висмута такие соли существуют (в  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  эти элементы образуют катионы, в слабокислых растворах  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{BiCl}_3$  гидролизуются с образованием  $\text{ЭOCl}$ ); для азота(III) и фосфора(III) указанное равновесие сдвинуто вправо в силу их неметаллического характера и способности образовывать анионы;

– оксиды и гидроксиды трехвалентных элементов изменяют свой характер от кислотного ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ) до основного ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ); у оксидов и гидроксидов пятивалентных элементов преобладает кислотный характер, но если оксид фосфора(V) получается прямым взаимодействием фосфора с избытком кислорода, то  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  получаются косвенным путем по схеме:



Изучение химических свойств элементов подгруппы мышьяка показывает, что они, особенно мышьяк и сурьма, сходны с фосфором. Подобно фосфору, эти элементы проявляют аллотропию: образуют мягкие, желтые с неметаллическим блеском простые вещества, состоящие из тетраэдрических молекул  $\text{As}_4$ ,  $\text{Sb}_4$ ; серые формы мышьяка и сурьмы состоят не из молекул, а из атомных слоев, и в большей мере проявляют металлические свойства. Висмут следует считать скорее металлом, чем неметаллом. В табл. 14 приведены температуры плавления и кипения простых веществ элементов главной подгруппы пятой группы.

Таблица 14

**Физические свойства простых веществ элементов  
главной подгруппы пятой группы**

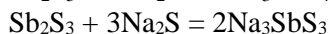
Элемент	N	P	As	Sb	Bi
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	–210	44,2 (белый)	817 (серый, 38 атм.)	630	271,5
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	–196	280 (белый)	615 (возг.)	1637	1559

Элементы подгруппы мышьяка – мышьяк, сурьма и висмут – имеют во внешнем квантовом слое атомов такое же число электронов, как азот и фосфор. Однако они отличаются строением предпоследнего квантового уровня, который содержит 18 электронов ( $s^2p^6d^{10}$ ). Этим объясняется значительное различие в свойствах соединений азота и фосфора, с одной стороны, и элементов подгруппы мышьяка – с другой: азот и фосфор являются неметаллами, мышьяк и сурьма проявляют свойства как металла, так и неметалла, а висмут является металлом. Отличие азота и фосфора от элементов подгруппы мышьяка видно уже из того, в виде каких соединений эти элементы находятся в природе. В земной коре азот встречается в виде  $\text{NaNO}_3$  – чилийская селитра,  $\text{KNO}_3$  – индийская селитра; фосфор – в виде апатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ), фосфорита  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , поскольку гипотетические жесткие катионы – двухэлектронный  $\text{N}^{5+}$  и восьмиэлектронный  $\text{P}^{5+}$  – имеют родство к жесткому донорному атому кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ).

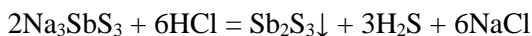
Мягкие  $(18 + 2)$ -электронные катионы  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  имеют сродство к мягкому донорному атому серы и в природе встречаются в виде сульфидов ( $\text{As}_2\text{S}_3$  – аурипигмент;  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – сурьмяный блеск, антимонит;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  – висмутовый блеск, висмутин).

Молекулы известных пентагалогенидов элементов главной подгруппы пятой группы имеют форму тригональной бипирамиды, что обусловлено гибридизацией ( $sp^3d$ ) с участием вакантных  $d$ -орбиталей центрального атома. Это объединяет элементы подгруппы мышьяка с фосфором и отличает их от азота. Высшую валентность азот проявляет в  $\text{NO}_2\text{F}$ , но  $\text{NF}_5$  не получен, пентафторид азота не может существовать из-за пространственных затруднений. Обладающие большими атомными радиусами фосфор и элементы подгруппы мышьяка образуют пентафториды ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ), но  $\text{BiF}_5$  неустойчив и является сильным окислителем в связи с малой устойчивостью характеристической  $\text{CO}$  висмута +5.

Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута окрашены, их часто используют в качественном анализе указанных элементов. При взаимодействии мышьяка с серой образуются сульфиды состава  $\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Из солянокислых растворов мышьяка(III) и мышьяка(V) действием  $\text{H}_2\text{S}$  осаждаются сульфиды  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$  соответственно. Сульфид сурьмы(III)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  можно получить непосредственным взаимодействием сурьмы с серой при нагревании. Из растворов соединений трехвалентной сурьмы ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ), пятивалентной сурьмы ( $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ ) сероводород осаждаёт сульфиды  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  – малорастворимые оранжево-красные вещества. Так, произведение растворимости  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  приблизительно равно  $10^{-93}$ . Сульфиды мышьяка(V) и сурьмы(V) проявляют кислотный характер, подобно их оксидам, растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония, образуя тиосоли:



Тиосоли мышьяка и сурьмы хорошо растворимы в воде и, как соли слабых кислот, разрушаются сильными кислотами:

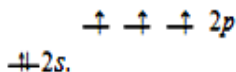


Сульфид  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  обладает основным характером, как и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## 5.2. Химия азота

### 5.2.1. Теоретическая часть

Структура внешнего электронного слоя атома азота в основном состоянии имеет вид



Три неспаренных электрона на  $2p$ -орбитали, прежде всего, ответственны за трехвалентность азота ( $\text{NH}_3$ ). Максимальная ковалентность азота равна четырем. При этом три ковалентные связи могут быть образованы по обменному механизму, как у  $\text{NH}_3$ , а одна – по донорно-акцепторному ( $\text{NH}_4^+$ ). Четыре валентные

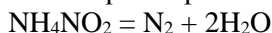
орбитали атома азота могут находиться в состоянии  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизации; координационное число атома азота может принимать значения 2, 3, 4. Не исключается, что у атома азота за счет перехода  $2s$ -электрона в третий квантовый слой ( $n = 3$ ) может образоваться пять неспаренных электронов и, соответственно, пять ковалентных связей (осуществлен синтез  $\text{NOF}_3$ ).

Азот проявляет большое разнообразие степеней окисления:  $-3$ ,  $-2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$  и  $+5$ . Наиболее часто встречаются производные от степеней окисления  $-3$ ,  $+5$  и  $+3$  ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ ). В отличие от других элементов подгруппы (P, As, Sb, Bi) азот легко образует кратные связи. Если другие элементы главной подгруппы образуют молекулы  $\text{P}_4$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{Sb}_4$  с  $\sigma$ -связями, то для азота характерна двухатомная молекула  $\text{:N}\equiv\text{N:}$  с  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями. Для азота (в отличие от углерода) не характерно образование гомоцепей, так как связь  $\text{N}-\text{N}$  является слабой. Кратные связи образует азот с углеродом ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), кислородом  $\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$  (неспаренный электрон расположен на разрыхляющей МО).

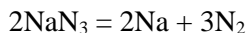
**Нахождение азота в природе, получение азота, применение молекулярного азота и соединений азота.** Название азота происходит от латинского слова «нитрогениум», что значит «рождающий селитру». Хотя в переводе с греческого  $\text{ázōos}$  – «безжизненный», этот элемент входит в состав всех живых организмов и необходим для существования живой клетки. Азот в форме сложных органических производных входит в состав белков, аминокислот, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина и др. Основные источники азота в природе – молекулярный азот воздуха ( $\text{N}_2$ ) и месторождения селитры (чилийская  $\text{NaNO}_3$ , индийская  $\text{KNO}_3$ , норвежская  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Азота в земной коре в виде соединений около 0,01 % (мас.), атмосфера более чем на 75 % состоит из газообразного азота.

В технике молекулярный азот в больших количествах – миллионы тонн – в наши дни получают фракционной перегонкой предварительно сжиженного воздуха, при которой в первую очередь отгоняются наиболее летучие вещества – азот и благородные газы. От оставшегося кислорода азот освобождают, пропуская его через систему с нагретой медью (кислород связывается в  $\text{CuO}$ ). Азот можно получить окислением соединений, где атом азота поляризован отрицательно ( $\text{NH}_3$ ), восстановлением соединений, где азот поляризован положительно ( $\text{NaNO}_3$ ), за счет внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса в соединении при нагревании ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ). В лаборатории азот получают:

– разложением нитрита аммония при нагревании:



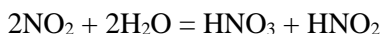
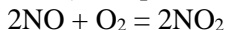
– спектроскопически чистый азот получается при термическом разложении азидов металлов:



Основными способами связывания атмосферного молекулярного азота являются:

– биологическая фиксация азота микроорганизмами почвы (клубеньковыми бактериями), содержащими фермент нитрогеназу, бактерии связывают азот и превращают его в аммиак;

– связывание в атмосфере:



– связывание при синтезе аммиака:



– связывание азота воздуха при высокотемпературном горении ( $> 2000^\circ\text{C}$ ) порошкообразных алюминия, титана, циркония, хрома, бора и кремния в воздухе (образование нитридов);

– сжигание в воздухе смесей оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) с нанопорошком алюминия приводит к связыванию азота воздуха с образованием нитридов ( $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$ );

– применение плазмы для связывания азота; если в цилиндр-реактор плазмотрона поступает струя воздуха, нагретого до  $5000^\circ\text{C}$ , то происходит распад газовых молекул на более активные атомы (атомарный азот химически активнее молекулярного  $\text{N}_2$ ). В этой смеси происходят столкновения атомов азота и кислорода с образованием  $\text{NO}$ . Однако из-за огромного расхода электроэнергии на создание плазмы этот метод связывания азота пока не имеет преимуществ по сравнению с аммиачным;

– применение пучка электронов для связывания азота. В нашей стране были проведены работы по связыванию азота в ускорителях электронов высоких энергий. Для этого пучок электронов с кинетической энергией в 1–2 млн эВ направляется на азотнокислородную смесь, процесс образования оксидов азота в такой плазме идет с выделением тепла, но выход  $\text{NO}$  невелик;

– химическая фиксация азота: чтобы из атмосферного азота получить аммиак или его производные при нормальных условиях, молекулу азота необходимо предварительно активировать за счет образования, например, комплексного соединения молекулярного азота с ионами переходных металлов. Известно, что при отсутствии в почве молибдена процесс фиксации азота микроорганизмами полностью прекращается.

В современной химической науке одной из важнейших проблем является проблема связывания молекулярного азота различными комплексными соединениями рутения, родия, палладия, иногда железа, титана, кобальта и др. Делается попытка воспроизвести существующий в природе процесс, в результате которого на некоторых белковых катализаторах (фермент нитрогеназа), входящих в состав ряда растений и бактерий, атмосферный молекулярный азот превращается в производные аммиака, гидразина и азотистой кислоты. Получение катализатора, с помощью которого можно было бы осуществлять, например, синтез аммиака непосредственно из азота воздуха при обычных температуре и давлении, решило бы проблему производства аммиака, азотной кислоты, удобрений и др. Молекула азота  $\text{:N}\equiv\text{N:}$  может выступать в качестве лиганда, образуя при нормальных условиях комплексы, например состава  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ . Пока такой связанный в нитрогенильные комплексы, и тем

самым активированный, азот не удалось заставить прореагировать, например, с водородом и образовать аммиак. Однако подобные реакции изучаются. Реакция Вольпина–Шура показала возможности восстановления  $N_2$  в апротонных средах (эфиры, углеводороды) в мягких условиях в присутствии комплексов переходных металлов. Среди переходных металлов активностью в реакции с  $N_2$  обладают соединения молибдена(III), титана(IV), железа(III), марганца(II) и др. В качестве восстановителей используются  $AlR_3$ ,  $RLi$ ,  $LiAlH_4$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $K$  и  $Al$  ( $R$  – радикал). Обнаружены реакции восстановления азота до гидразина и аммиака в водных или водно-спиртовых средах:



Итак, комплексы  $N_2$  с соединениями переходных металлов участвуют в активации молекулы азота в апротонных и протонных средах, и в присутствии восстановителей азот восстанавливается до гидразина или аммиака.

Область применения азота велика – производство удобрений (аммиачная селитра, мочевины, аммиак, натриевая селитра), взрывчатых веществ. Жидкий азот широко используется в технике и лабораторной практике для создания низких температур. Аммиак используется для получения азотной кислоты, нитратов, мочевины, синильной кислоты, соды по аммиачному методу. Жидкий аммиак, имеющий большую теплоту испарения, служит рабочим веществом холодильных машин; его водные растворы применяют как жидкие удобрения.

**Свойства молекулярного азота, соединения азота.** Свободный азот – одно из самых устойчивых химических веществ. Азот – газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде и органических растворителях. В свободном состоянии существует в форме двухатомных молекул  $N_2$ . Строение молекулы  $N_2$  с позиций метода молекулярных орбиталей представлено на рис. 21.

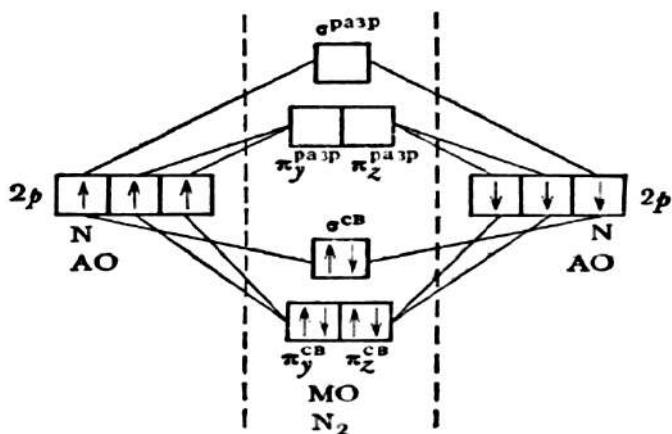
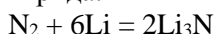


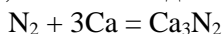
Рис. 21. Строение молекулы азота



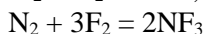
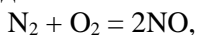
На МО размещено шесть *p*-электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все разрыхляющие МО остаются незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле равно шести, что соответствует образованию тройной связи между атомами азота:  $\text{N}\equiv\text{N}$  (длина связи 1,097 Å). Вследствие этого молекула крайне прочна, энергия связи составляет 946 кДж/моль. Причиной исключительной инертности молекулярного азота являются особенности его электронного строения. Энергия отрыва электрона (энергия ионизации) с  $\sigma^{\text{CB}}$ -МО молекулы  $\text{N}_2$  очень высока, близка к потенциалу ионизации инертного газа аргона – 15,6 эВ. Из-за слабых электронодонорных свойств  $\text{N}_2$  только очень сильные акцепторы в газовой фазе ( $\text{BF}_3$ ) взаимодействуют с этой молекулой (образуется  $\text{F}_3\text{B}(\text{N}_2)$ ). Молекула азота является к тому же и плохим акцептором электронов (мало сродство к электрону). Поэтому только очень сильные восстановители (например, Li) участвуют в одноэлектронном восстановлении  $\text{N}_2$  с последующим образованием нитрида:



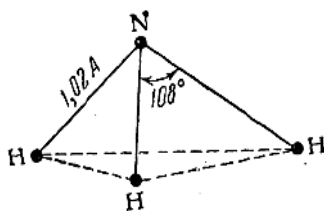
При комнатной температуре азот взаимодействует только с литием; с другими металлами, например кальцием, азот взаимодействует при нагревании:



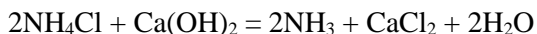
В реакциях взаимодействия азота с металлами, водородом азот проявляет окислительные свойства, при взаимодействии с неметаллами – восстановительные:



Основным водородным соединением азота является аммиак. Молекула аммиака имеет форму правильной тригональной пирамиды с атомом азота в вершине; углы между связями  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  составляют  $108^\circ$ :



В лабораторных условиях аммиак может быть получен вытеснением его сильными щелочами из аммониевых солей:



Основной способ промышленного получения аммиака – синтез из простых веществ ( $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ), предложенный в 1908 г. немецким химиком Ф. Габером:

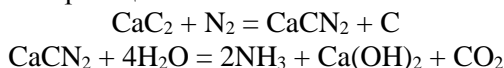


Азот для этого синтеза выделяют из атмосферного воздуха, ресурсы атмосферного азота огромны. Сырьем для получения водорода служит природный газ, запасами которого богата наша страна. По мере истощения мировых запасов газа и нефти все большее значение будет приобретать каменный уголь, запасы которого значительно превышают запасы нефти. Водород можно получить

коксованием каменного угля, нагревая его до 1000 °С без доступа воздуха. Основными продуктами коксования являются кокс (96–98 % углерода) и каменно-угольная смола; коксовый газ содержит 60 % водорода, 25 % метана, 7 % монооксида углерода и др.

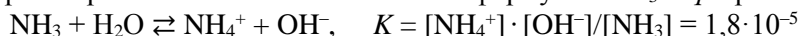
Реакция синтеза аммиака протекает с выделением теплоты и уменьшением объема. Исходя из принципа Ле-Шателье, реакцию следует проводить при возможно низких температурах и высоких давлениях, тогда равновесие будет смещено вправо. Но скорость реакции при низких температурах ничтожно мала, а при высоких – увеличивается скорость обратной реакции. Проведение реакции при очень высоких давлениях требует создания специального оборудования. Кроме того, равновесие реакции даже при 700 °С устанавливается слишком медленно. Применение катализатора (губчатое железо с примесями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) позволяет проводить процесс при давлении выше 300 атм и при температурах 450–500 °С. Во избежание распада молекул аммиака, как только смесь газов проходит через губчатое железо, образовавшийся аммиак сразу охлаждают. При сильном охлаждении аммиак превращается в жидкость.

В начале XX в. (1904–1920 гг.) применялся цианамидный способ получения аммиака, основанный на реакциях

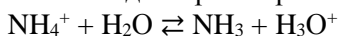


В настоящее время этот способ получения аммиака не рассматривается.

Аммиак – реакционноспособное соединение. При растворении аммиака в воде идет присоединение молекулы воды с образованием слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Водный раствор аммиака может быть описан формулой  $\text{NH}_3 \cdot aq$  и равновесием

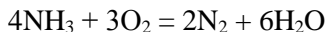


Соли аммония и сильных кислот в водном растворе имеют слабокислую реакцию

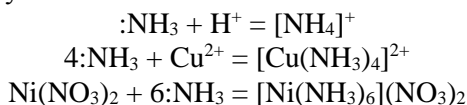


Так, в 1 моль/л растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{pH} \sim 4,7$ .

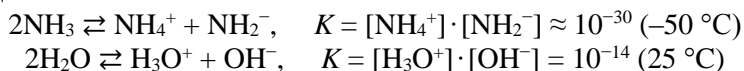
Кроме основных и восстановительных свойств



аммиак за счет неподеленной пары азота является донором для протона, катионов *d*-металлов, образуя с ними ион аммония и аммиакаты:

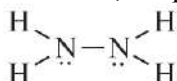


Для аммиака также характерны реакции замещения: щелочные и щелочноземельные металлы с жидким и газообразным аммиаком образуют, в зависимости от условий, нитриды ( $\text{Na}_3\text{N}$ ) или амиды ( $\text{NaNH}_2$ ). Во многих отношениях схожи между собой жидкие аммиак и вода; например, аналогичны их реакции самоионизации

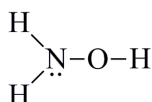


Аналогичны и реакции взаимодействия с электроположительными металлами (NaOH, NaNH<sub>2</sub> – продукты взаимодействия воды, жидкого и газообразного аммиака с щелочными металлами). Схожи также производные аммиака и воды: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> имеют кислотный характер; Na<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>, Mg<sub>3</sub><sup>2+</sup>N<sub>2</sub><sup>3-</sup>, Li<sub>2</sub><sup>+</sup>NH<sup>2-</sup>, Li<sub>2</sub><sup>+</sup>O<sup>2-</sup> – основной характер. Амид-, имид- и нитрид-ионы существуют в виде свободных ионов только в солях наиболее электроположительных металлов.

Известно большое число соединений, которые можно рассматривать как производные аммиака, получаемые замещением атомов водорода органическими или неорганическими радикалами. Так, гидразин

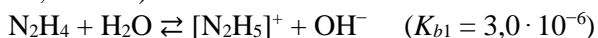


и гидроксилламин

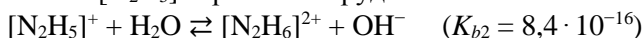


можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в NH<sub>3</sub> на изоэлектронные группы –NH<sub>2</sub> и –OH соответственно.

Гидразин представляет собой бесцветную, легко испаряемую токсичную жидкость. Благодаря наличию двух неподеленных пар электронов у атомов азота, гидразин в водных растворах способен к присоединению одного или двух ионов водорода, образуя соответственно ионы N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> и N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>2+</sup>. Водные растворы гидразина обладают основными свойствами, но его основность меньше, чем у аммиака (для аммиака  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$ ):

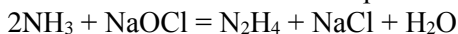


Протонирование иона [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> протекает труднее:



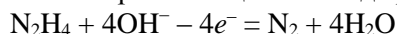
Известны соли гидразина – хлорид гидразиния(1+) N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, сульфат гидразиния(2+) N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>4</sub> и т.д. Иногда их формулы записывают как N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·HCl, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и называют, например, гидрохлоридом гидразина (солянокислый гидразин). Большинство таких солей растворимо в воде.

Для получения гидразина в промышленных масштабах сейчас используют в основном два способа – окисление мочевины гипохлоритом натрия в щелочной среде или осторожное окисление аммиака гипохлоритом натрия:



Видоизмененным этот же способ используют и для получения важнейшего из производных гидразина – несимметричного диметилгидразина (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–NH<sub>2</sub> (НДМГ, гептил), который входит в состав многих жидких ракетных топлив. Гидразин в комбинации с окислителем оксидом азота(IV) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является самовоспламеняющимся ракетным топливом. Начинают использоваться высокоэффективные и надежные гидразин-воздушные и гидразин-кислородные топливные элементы как химические источники тока, в которых из сравнительно ток-

сичного гидразина образуются вода и азот. В таких элементах электрическая энергия вырабатывается за счет протекающей на аноде реакции



При восстановлении раствора азотной кислоты атомарным водородом получается гидроксилламин:

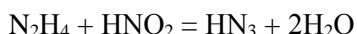


Гидроксилламин – бесцветные кристаллы; основная функция гидроксилламина слабее, чем у аммиака и гидразина

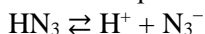


С кислотами  $\text{NH}_2\text{OH}$  дает соли гидроксилламмония (хлорид гидроксилламмония  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ , солянокислый гидроксилламин). Поскольку атом азота в гидроксилламине имеет степень окисления  $-1$ , он может функционировать и как окислитель, и как восстановитель. Гидразину, гидроксилламину, как и аммиаку, присущи восстановительные свойства. Уменьшение константы диссоциации  $K_{b1}$  в ряду  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $1,78 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-9}$  соответственно) можно объяснить затруднением присоединения протона воды молекулами указанного ряда в водном растворе из-за увеличения  $\text{CO}$  атома азота ( $-3$ ,  $-2$ ,  $-1$ ).

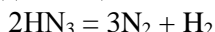
Азидоводород  $\text{HN}_3$  может быть получен окислением гидразина азотистой кислотой:



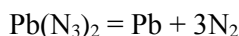
Вещество  $\text{HN}_3$  представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. В соединении  $\text{HN}_3$  при различной ковалентности атомов азота ( $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ ) его степень окисления равна  $-\frac{1}{3}$ . Водный раствор  $\text{HN}_3$  называется азидоводородной кислотой, которая диссоциирует с образованием протона и азид-аниона:



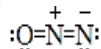
Азидоводородная кислота  $\text{HN}_3$  проявляет свойства слабой кислоты ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), по силе приближается к уксусной. В безводном состоянии может взрываться не только при нагревании, но и от детонации:



Соли азидоводородной кислоты – азиды – по растворимости в воде похожи на галогениды. Так, азиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде, а  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  и  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  – малорастворимы. Азиды тяжелых металлов легко взрываются при ударе и служат основой капсулей-детонаторов:

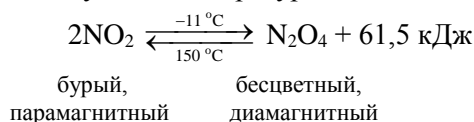


Кислородные соединения азота представлены оксидами, кислородосодержащими кислотами и их солями. В оксидах азот проявляет положительные степени окисления от  $+1$  до  $+5$ . Газообразный оксид азота(I)

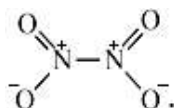


при комнатной температуре сравнительно нереакционноспособен и может служить для анестезии («веселящий газ»). Молекулы оксидов азота(II)  $\text{NO}$  и азота(IV)  $\text{NO}_2$  содержат по неспаренному электрону, но монооксид не ассоции-

рован и бесцветен, а  $\text{NO}_2$  обнаруживает характерную для парамагнитных молекул ассоциацию, зависящую от температуры:



В твердом состоянии диоксид азота образован молекулами  $\text{N}_2\text{O}_4$ , имеющими плоское строение

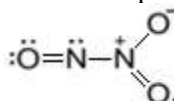


Оксид азота(II)  $\text{NO}$  мгновенно окисляется кислородом до  $\text{NO}_2$ ; с  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  образует нитрозилгалогениды  $\text{NOX}$ . Молекулы  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  довольно легко теряют неспаренный электрон (потенциал ионизации 9,50 и 9,91 эВ соответственно), образуя ионы нитрозония  $\text{NO}^+$  и нитрония  $\text{NO}_2^+$ .

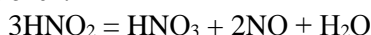
Оксид азота(III)  $\text{N}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре – малоустойчивое вещество, уже при  $-10^\circ\text{C}$  образует  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ :



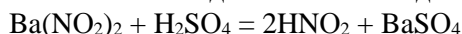
При  $-30^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}_3$  представляет собой синюю жидкость, при  $-100^\circ\text{C}$  – синие кристаллы; образующие их молекулы имеют строение:



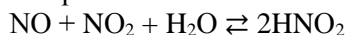
При пониженных температурах  $\text{N}_2\text{O}_3$  в воде образует азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ , которая в свободном состоянии не получена, водные растворы ее неустойчивы и при нагревании разлагаются:



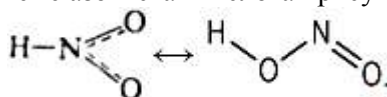
Растворы азотистой кислоты готовят подкислением холодных растворов нитритов:



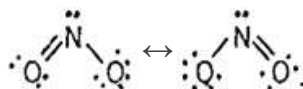
В газовой фазе имеет место равновесие:



В такой равновесной системе азотистая кислота присутствует в двух формах:



Ион  $\text{NO}_2^-$  в методе валентных связей можно рассматривать как резонансные гибриды:

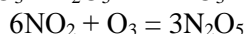
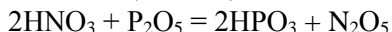


Поскольку в азотистой кислоте атом азота имеет промежуточную степень окисления (+3), то кислота и ее соли – нитриты – могут быть как восстановителями, так и окислителями.

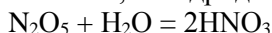
Оксид азота(V) имеет молекулярную структуру только в газовой фазе:



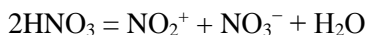
Твердый  $\text{N}_2\text{O}_5$  представляет собой нитрат нитрония  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ , т.е. в твердой фазе  $\text{N}_2\text{O}_5$  состоит из ионов  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , причем при возгонке кристаллов  $\text{N}_2\text{O}_5$  ионы  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{NO}_3^-$  объединяются в молекулы. Получают оксид азота(+5) дегидратацией азотной кислоты с помощью  $\text{P}_2\text{O}_5$  или окислением  $\text{NO}_2$  озоном:



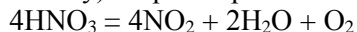
Оксид азота(+5) является окислителем, ангидридом азотной кислоты



Азотная кислота – сильная кислота; безводная кислота представляет собой бесцветную летучую жидкость, которая подвергается самоионизации с образованием иона нитрония:

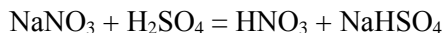


При хранении (особенно на свету) и при нагревании частично разлагается



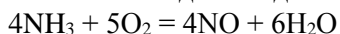
«Дымящая» азотная кислота красного цвета представляет собой раствор диоксида азота в концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

В лаборатории  $\text{HNO}_3$  получают при слабом нагревании нитрата натрия с серной кислотой:

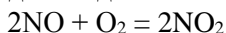


В промышленности азотную кислоту получают окислением аммиака, при этом используются катализаторы на основе платиновых металлов ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Pt-Rh}$ - и  $\text{Pt-Pd-Rh}$ -сплавы с содержанием платины 81–92 %). Выпускают азотную кислоту двух видов: разбавленную с содержанием 50–60 %  $\text{HNO}_3$  и концентрированную, содержащую 96–98 %  $\text{HNO}_3$ . Разбавленная кислота используется в основном для производства азотсодержащих минеральных удобрений, крепкая азотная кислота – для производства взрывчатых веществ, красителей, пластических масс, нитролаков, киноплёнки и др. Процесс производства разбавленной азотной кислоты состоит из трех стадий:

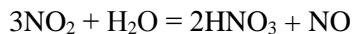
– каталитическое окисление аммиака до оксида азота:



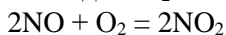
– окисление оксида азота до диоксида азота:



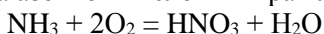
– поглощение диоксида азота водой с образованием азотной и азотистой кислот, последняя нестабильна и распадается на азотную кислоту, оксид азота(II) и воду, поэтому суммарную реакцию взаимодействия  $\text{NO}_2$  с водой можно представить уравнением



Образующийся  $\text{NO}$  снова окисляется до  $\text{NO}_2$ :

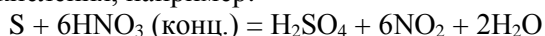


Суммарная реакция синтеза азотной кислоты выражается уравнением



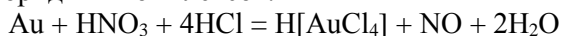
Концентрирование азотной кислоты проводят с помощью водоотнимающих веществ. Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно, при ее кипении и перегонке можно получить раствор, содержащий 68,4 %  $\text{HNO}_3$  (azeотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменяется. В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98 %-ная  $\text{HNO}_3$ .

Азотная кислота окисляет почти все металлы и неметаллы, как правило, до высшей степени окисления, например:



Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал и вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы (например, железо, алюминий, хром) пассивируются концентрированной азотной кислотой за счет образования плотной оксидной пленки.

Окислительными свойствами обладают и водные растворы азотной кислоты. Обычно при восстановлении  $\text{HNO}_3$  получается смесь различных продуктов восстановления, природа которых, относительное содержание в смеси зависят от силы восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. Более сильным окислителем является смесь концентрированных азотной и соляной кислот – «царская водка», которая растворяет даже золото и платину. Ее окислительная активность обусловлена снижением редокс-потенциала растворяющихся металлов, т.е. усилением их восстановительных свойств за счет образования прочных хлоридных комплексов:



Соли азотной кислоты (нитраты) известны почти для всех металлов. Большинство из них бесцветны и хорошо растворяются в воде. В кислых водных растворах нитраты проявляют слабые окислительные свойства, в нейтральной среде вообще не проявляют их, сильными окислителями являются в расплавах (происходит разложение с выделением кислорода). В комплексных ионах нитрат-ион может выступать в качестве моно- или бидентатного лиганда:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ .

### 5.2.2. Семинар 6. Получение, свойства азота и соединений азота

1. Получение и свойства молекулярного азота. Проблема связанного азота.
2. Аммиак и его производные: гидразин, гидроксиламин; получение, сравнение строения и свойств, применение; соли.
3. Азотная кислота, ее соли, получение и свойства. Азотные удобрения.

### Упражнения

1. Постройте энергетические диаграммы МО, запишите электронные конфигурации основного состояния молекулы  $N_2$ , молекулярных ионов  $N_2^+$  и  $N_2^-$ . Определите кратность связи в указанных частицах и сравните их стабильность.

2. Почему для азота, в отличие от фосфора, мышьяка и сурьмы, не характерна аллотропия?

3. В каком случае можно получить водород при взаимодействии металла с азотной кислотой? Приведите примеры, дайте объяснения.

4. Объясните падение термической устойчивости в ряду безводных нитратов: нитраты щелочных металлов (575–675 °C); нитраты щелочноземельных металлов (560–575 °C); нитраты двухвалентных кобальта, никеля, меди, цинка (270–350 °C) и бериллия (125° C); нитрат водорода  $HNO_3$  разлагается при обычных условиях на свету.

5. Какие свойства гидразина обуславливают возможность применения его в качестве ракетного топлива?

6. Как получается нитроний-ион и какова его роль в реакциях нитрования ароматических углеводородов?

7. Расположите соединения  $N_2H_4$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2OH$ ,  $HN_3$  в ряд по ослаблению основных свойств в водном растворе. Дайте объяснения. Разбавленный раствор какого из указанных веществ с одинаковой молярной концентрацией имеет наименьшее значение pH?

### 5.2.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Напишите уравнения реакций термического разложения солей аммония:  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4NO_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ . Укажите, реакции разложения каких из перечисленных солей протекают обратимо, а каких – практически необратимо.

2. Как отличить оксид азота от кислорода?

3. Что называется «царской водкой», каково ее действие на золото, платину? Приведите уравнения реакций.

4. В каких случаях водный раствор аммиака нельзя использовать для осаждения малорастворимых гидроксидов металлов? Приведите примеры, дайте объяснения.

5. Напишите уравнения реакций для трех различных способов получения NO.

6. Почему нельзя путем упаривания увеличить концентрацию 70 %-ного раствора азотной кислоты? Как это можно сделать?

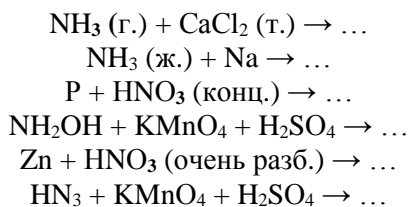
7. Вычислите pH 0,2 моль/л раствора аммиака ( $K_b = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ).

8. Какие вещества следует использовать в качестве осушителей газообразного аммиака? Какие меры безопасности следует соблюдать при работе с аммиаком?

9. Какую среду имеют водные растворы солей  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4CH_3COO$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ?

10. Допишите продукты, расставьте коэффициенты в уравнениях реакций:





11. Используя закон эквивалентов, определите массу  $\text{HNO}_3$ , необходимую для нейтрализации 50,0 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

12. Все оксиды азота реагируют с раскаленной медью, образуя оксид меди(II) и свободный азот. Какова формула взятого оксида азота, если масса полученного  $\text{CuO}$  составляет 0,7105 г и объем азота равен 200 мл (н. у.)?

13. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

#### 5.2.4. Образец теста

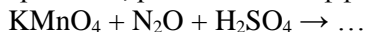
1. Наибольшее число  $\pi$ -связей содержится в молекуле:

а)  $\text{N}_2$ ; б)  $\text{O}_2$ ; в)  $\text{P}_4$ .

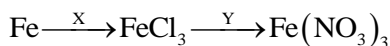
2. «Веселящим газом» из приведенных соединений азота называют:

а)  $\text{NO}$ , б)  $\text{N}_2\text{O}_5$ , в)  $\text{N}_2\text{O}_4$ , г)  $\text{NO}_2$ , д)  $\text{N}_2\text{O}$ .

3. Закончите уравнение реакции, расставьте коэффициенты:



4. В схеме превращений



веществами X и Y являются:

а)  $\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{AgNO}_3$ ; в)  $\text{HCl}$ ; г)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

5. В растворе содержится 0,1 моль соединения  $\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . Реагируя с  $\text{AgNO}_3$ , оно образует 0,1 моль осадка  $\text{AgCl}$ . Формула комплексного соединения:

а)  $[\text{PdCl}_2](\text{NH}_3)_3$ ; б)  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_3]$ ;  
в)  $[\text{PdCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ; г)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$ .

#### 5.2.5. Лабораторная работа 5. Получение, свойства азота и его водородных, кислородных соединений

1. *Получение азота разложением нитрита аммония.* Соберите прибор (рис. 22), проверьте его на герметичность. В пробирку 1 внесите 3 мл насыщенного раствора  $\text{NaNO}_2$ , из капельной воронки 2 влейте 2–3 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Нагрейте смесь до 70–80 °С, соберите газ в пробирку 3 вытеснением воды, опустите в пробирку горящую лучинку. Что наблюдается? Составьте уравнения протекающих реакций. Покажите перемещение электронов в  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  при нагревании.

2. *Получение азота окислением аммиака (групповой опыт).* В пробирку 1 (рис. 22) внесите 1,5–2 г хлорной извести, из капельной воронки 2 по каплям

прилейте 4–5 мл концентрированного раствора аммиака. Выделяющийся газ соберите в пробирку 3 над водой, проверьте, поддерживает ли он горение. Запишите свои наблюдения. В уравнении реакции подберите коэффициенты методом полуреакций, укажите окислитель и восстановитель.

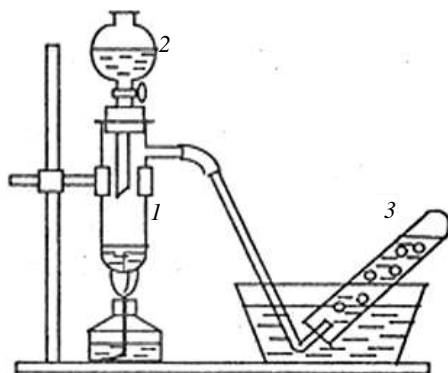


Рис. 22. Прибор для получения азота

3. *Получение азота восстановлением нитрата (опыт выполняется двумя студентами).* Поместите в сухую пробирку с помощью микрошпателя 1–2 порции порошкообразного железа и 2–3 порции  $\text{KNO}_3$ , смесь перемешайте. Пробирку закройте пробкой с загнутой сверху газоотводной трубкой, укрепите в штативе (рис. 23) и слегка нагрейте. В собранный над водой газ внесите зажженную лучинку, запишите наблюдения и уравнение реакции.

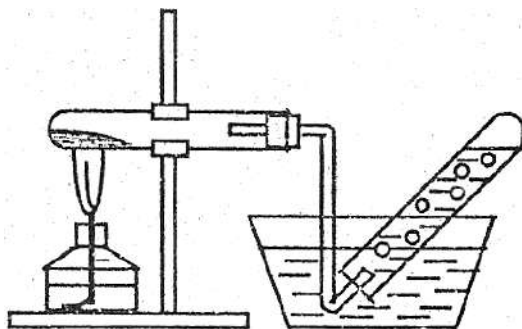


Рис. 23. Прибор для получения азота восстановлением нитрата

### **Получение аммиака, его свойства. Соли аммония**

4. *Получение аммиака вытеснением из солей аммония сильным основанием при нагревании (опыт проводится двумя студентами).* В сухую пробирку 1 (рис. 24) всыпьте тщательно перемешанную смесь из 1–2 г хлорида аммония и 1–1,5 г гидроксида кальция, закройте смесь тампоном из стекловаты, часть пространства пробирки заполните небольшими кусочками оксида кальция (для чего?), закройте пробирку пробкой с загнутой сверху газоотводной трубкой и

укрепите в штативе. На газоотводную трубку наденьте сухую пробирку 2 для сбора аммиака, смесь осторожно нагрейте. После заполнения пробирки аммиаком, не переворачивая, снимите ее с трубки и, закрыв пробкой, сохраните содержимое пробирки для последующих опытов. Поднесите к концу отводной трубки лакмусовую бумажку, смоченную водой, затем стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Запишите наблюдаемые явления и объясните их.

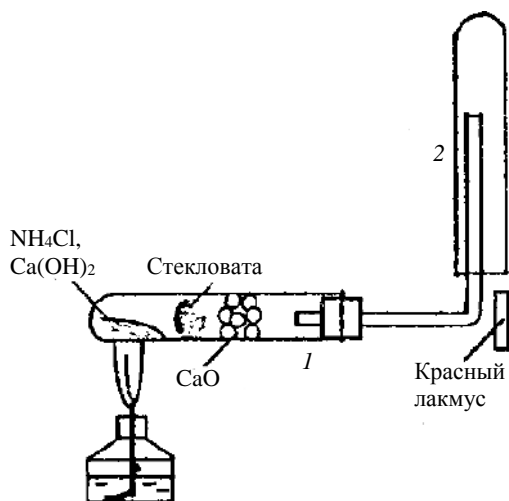


Рис. 24. Прибор для получения аммиака

5. *Смещение равновесия в системе аммиак–вода.* Полученный в предыдущем опыте аммиак растворите в воде, раствор разлейте в три пробирки. В две из них добавьте по одной капле фенолфталеина; отметьте окраску растворов и укажите характер среды. Первую пробирку нагрейте, а во вторую внесите с помощью микрошпателя 3–4 порции  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перемешайте раствор, отметьте изменение интенсивности окраски индикатора в обеих пробирках. К раствору аммиака в третьей пробирке по каплям прибавляйте раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  до исчезновения запаха аммиака. Что наблюдается в третьей пробирке? Укажите, в каком направлении и почему сдвигается равновесие в водном растворе аммиака при нагревании; при добавлении хлорида аммония или сульфата алюминия; при добавлении раствора  $\text{HCl}$ :



6. *Восстановительные свойства аммиака.* В две пробирки внесите отдельно по 5–6 капель растворов перманганата калия и бихромата калия. В каждую из пробирок добавьте по 5–6 капель 25 %-ного раствора аммиака, растворы слегка подогрейте до изменения их окраски. Напишите уравнения соответствующих реакций, подберите коэффициенты в них по методу полуреакций. Учтите, что аммиак в каждом случае окисляется до свободного азота,  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ , а  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – до  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

7. *Донорные свойства аммиака, получение аммиаката никеля(II).* К 1–2 мл раствора  $\text{NiSO}_4$  по каплям приливайте разбавленный раствор аммиака до изменения окраски раствора. Каковы состав, окраска аммиакатного комплекса никеля в растворе? Запишите выражение общей константы устойчивости комплексного катиона.

8. *Получение солей аммония.* Смочите дно и стенки стакана несколькими каплями концентрированной соляной кислоты. Стаканом накройте тигель, содержащий 5–6 капель концентрированного раствора аммиака. Что наблюдается?

9. *Гидролиз солей аммония.* В три пробирки внесите по 2–3 мл воды, по 1–2 капли нейтрального раствора лакмуса и добавьте в них с помощью микрошпателя по 2–3 порции кристаллов хлорида, нитрата и ацетата аммония, растворы перемешайте. Отметьте изменение окраски лакмуса в каждом случае. Напишите соответствующие уравнения реакций гидролиза солей аммония в молекулярном и ионном виде, укажите среду растворов.

10. *Отношение к нагреванию солей аммония (опыт проводится двумя студентами).* В четыре сухие пробирки поместите с помощью микрошпателя по 3–4 порции кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  соответственно. Закрепите поочередно пробирки в штативе и нагрейте. Обратите внимание на образование белого налета на холодных стенках верхней части первой пробирки. Установите, какой газ выделяется при нагревании солей во второй и третьей пробирках. Объясните бурное протекание реакции в четвертой пробирке. Как влияет природа аниона на характер термического разложения солей аммония? Какие соли аммония возгоняются?

### ***Свойства гидразина и гидроксилamina***

11. *Кислотно-основные свойства гидразина.* С помощью рН-метра или универсального индикатора определите рН разбавленного раствора гидразингидрата, запишите уравнение его диссоциации в растворе. Сравните среду растворов  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и способы образования их солей.

12. *Восстановительные свойства гидразина.* В пробирку внесите несколько капель подкисленного 1 моль/л раствором серной кислоты раствора  $\text{KMnO}_4$  и по каплям приливайте раствор сульфата гидразиния. Что наблюдается? Проверьте, поддерживает ли выделяющийся газ горение. В другую пробирку внесите несколько капель растворов соли меди(II),  $\text{NaOH}$  и сульфата гидразиния, осторожно нагрейте смесь. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

13. *Окислительно-восстановительные свойства гидроксилamina.* К подкисленным растворам  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  и к водному раствору иода прибавьте по каплям раствор солянокислого или сернокислого гидроксилamina. Объясните изменение окраски растворов, напишите уравнения реакций, подобрав в них коэффициенты методом полуреакций. Какие свойства проявляет гидроксилamin в указанных реакциях?

### ***Оксид азота(І) и его свойства***

14. *Получение и свойства оксида азота(І) (групповой опыт).* Соберите прибор (см. рис. 23). Поместите в тугоплавкую пробирку 1–2 г нитрата аммония и осторожно нагрейте. Соберите над водой выделяющийся газ в три пробирки. Убедитесь, что полученный газ не окрашивается в бурый цвет на воздухе в отличие от NO. В одну из пробирок внесите разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$ , подкисленный 1 моль/л раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , встряхните раствор с газом, если не произошло обесцвечивание смеси, пропустите в нее еще  $\text{N}_2\text{O}$ . В другую пробирку внесите тлеющую лучинку, убедитесь, что закись азота при нагревании теряет кислород. В третью пробирку внесите ложечку с горящим фосфором. Что наблюдается? Какие свойства проявляет закись азота в проделанных реакциях?

### ***Получение и свойства азотистой кислоты***

15. *Получение азотистой кислоты в растворе.* Растворите ~ 1 г нитрита калия в 2–3 мл воды, охладите раствор снегом и прибавьте к нему 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Что наблюдается? Объясните большую термическую стабильность азотной кислоты по сравнению с азотистой при 0 ... +5 °С.

16. *Окислительно-восстановительные свойства нитрит-иона.* К 2–3 мл растворов  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{KI}$  (с 1–2 каплями раствора крахмала) прибавьте по 2–3 капли 1 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и приливайте по каплям раствор нитрита калия до изменения окраски растворов. Подберите коэффициенты в уравнении реакции методом полуреакций, указав роль азотистой кислоты.

### ***Свойства азотной кислоты и ее солей***

Опыты с концентрированной азотной кислотой необходимо проводить в вытяжном шкафу, створки которого должны быть приспущены. При необходимости надеть очки и перчатки.

17. *Окислительные свойства азотной кислоты (групповой опыт).* В четыре пробирки налейте приблизительно по 1–1,5 мл концентрированной азотной кислоты, в две пробирки – разбавленной (2 моль/л  $\text{HNO}_3$ ). Поочередно закрепляя пробирки вертикально в лапке штатива, выполните следующие операции. В первую пробирку внесите кусочек серы, пробирку осторожно нагрейте, после окончания реакции охладите и вылейте в воду содержимое пробирки, обнаружьте ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Во вторую пробирку внесите с помощью микрошпателя одну порцию кристаллов сульфида меди, подогрейте пробирку, наблюдайте растворение сульфида, проверьте раствор на присутствие иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . В третью и четвертую пробирки внесите по маленькому кусочку медной стружки и магниевой ленты соответственно. Что наблюдается? Эти же металлы внесите в пробирки с разбавленным раствором  $\text{HNO}_3$ , пробирку с медной стружкой слегка подогрейте. В пробирке с магнием в 2 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  докажете образование ионов аммония. Как это сделать? Напишите уравнения реакций, укажите, как влияют активность металла и концентрация азотной кислоты на характер восстановления последней.

18. *Получение царской водки (групповой опыт)*. В пробирку внесите 3 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 9 капель концентрированной  $\text{HCl}$  (объемное соотношение  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$ ). Смесь слегка нагрейте, к отверстию пробирки поднесите фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $\text{KI}$ . Что наблюдается? С каким продуктом царской водки взаимодействует  $\text{KI}$ ?

19. *Окислительное и комплексообразующее действие царской водки (групповой опыт)*. В фарфоровой чашечке приготовьте 4 мл царской водки ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$ ). В другую фарфоровую чашечку влейте 4 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . В обе чашечки осторожно внесите микрошпателем по одной порции киновари (сульфида ртути), поставьте их на песчаную баню и нагрейте. Что наблюдается? Пользуясь величинами произведения растворимости сульфида ртути(II), общих констант устойчивости хлоридных комплексов ртути(II), объясните лучшую растворимость сульфида ртути(II) в царской водке.

20. *Окислительные свойства нитрат-иона в щелочной среде*. В тигель поместите по 5–10 капель 0,5 моль/л раствора  $\text{KNO}_3$  и концентрированного раствора щелочи. К смеси с помощью микрошпателя добавьте 1–2 порции порошка алюминия или магния, тигель осторожно нагрейте на плитке, не доводя смесь до кипения. С помощью влажной лакмусовой бумажки убедитесь в выделении аммиака из реакционной смеси. При написании уравнений реакций учтите, что алюминий окисляется с образованием иона  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . В виде какого соединения в данном случае будет находиться магний? Дайте объяснения.

21. *Термическое разложение нитратов (групповой опыт)*. Поместите в три сухие тугоплавкие пробирки соответственно несколько кристалликов нитрата калия, нитрата свинца(II), нитрата серебра. Пробирки поочередно укрепите вертикально в штативе над чашкой с песком и нагрейте. В первую пробирку с расплавленной натриевой селитрой осторожно внесите кусочек раскаленного угля. Что наблюдается? Какой газ выделяется? Отметьте окраску газообразных продуктов и твердых остатков при разложении нитратов свинца и серебра. Объясните, почему разложение взятых солей проходит до разных продуктов: нитрита натрия, оксида свинца и металлического серебра соответственно.

### 5.2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. С какой целью многие металлы и сплавы выдерживают в нагретом состоянии в атмосфере азота, как называется этот процесс?

2. При нарушении контакта между трамвайной дугой и проводами появляется бурое облачко над дугой. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

3. Теннисные мячи не надувают, а вводят в них специальные вещества – «вздуватели». В теннисные мячи (заготовки которых в виде двух полусфер изготовлены предварительно и смазаны клеем) кладут таблетки, содержащие смесь нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Склеенные половинки мяча помещают в форму для вулканизации и нагревают. Происходит химическая реакция. Напишите уравнение протекающей реакции и объясните эффект «вздутия» мяча.

4. Американский химик Джеймс Вудхауз в 1800 г. изучал взаимодействие серы с нагретым раствором нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  в формамиде  $\text{HCONH}_2$ . Внезапно началась бурная реакция с выделением газа со слабым приятным запахом. Вудхаузу вдруг стало весело, и он пустился в пляс, распевая песни. На другой день, вернувшись в лабораторию, он обнаружил в колбе, где шел опыт, кристаллы тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Почти в то же самое время английский химик Гемфри Дэви проводил термическое разложение нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Как потом он вспоминал, помощник слишком близко наклонился к установке и несколько раз вдохнул газ с приятным запахом. Вдруг помощник разразился беспричинным смехом, а потом свалился в углу комнаты и тут же заснул. Какой один и тот же газ получили ученые? Напишите уравнения реакций, проделанных ими.

5. В 1921 г. в г. Оппау (Германия) произошел взрыв на заводе, выпускавшем удобрения – смесь сульфата и нитрата аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Эти соли долго хранились на складе, слежались, и их решили раздробить небольшими взрывами. Это вызвало детонацию во всей массе вещества. Взрыв привел к гибели 560 человек и большому числу раненых и пострадавших, полностью были разрушены не только город Оппау, но и некоторые дома в 6 км от места взрыва. Еще раньше, в 1917 г., на химическом заводе в Галифаксе (Канада) произошел чудовищный взрыв из-за саморазложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , стоивший жизни 3000 человек. Нитрат аммония опасен в обращении, является взрывчатым веществом. Напишите уравнения реакций разложения нитрата аммония при нагревании до  $260^\circ\text{C}$  и при более высокой температуре.

6. Аммиак, полученный при разложении карбоната аммония, может быть использован для дегазации обмундирования, зараженного отравляющими веществами нервно-паралитического действия – зарин, зоман, табуном, циклозарином и др. Какая реакция протекает между аммиаком и зарин  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_2\text{P}$  (изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты)? Определите объем аммиака (н. у.), который можно получить при разложении 240 г карбоната аммония.

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

The compounds of nitrogen are immensely used in chemistry; it is barely possible even to list all the branches of industry where they find their application, among them the industry of fertilizers, explosives, dyes, medicaments, and others. Although the vast amounts of nitrogen are available literally “from the air”, due to the high stability of the molecule of nitrogen  $\text{N}_2$  the problem of obtaining it from the air has been unsolved for a long time; the majority of the nitrogen compounds was obtained from its minerals, such as Chilean nitrate. However, the decrease in the natural amount of those minerals as well as the increase in the demand for the nitrogen compounds forced the works towards the methods of industrial binding of atmospheric nitrogen.

8. К каким видам ожогов относится ожог азотной кислотой? Какие меры нужно предпринимать при ожоге азотной кислотой и почему?

9. Объясните способность молекулы азота входить в состав комплексных соединений в виде лиганда (например,  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$ ). Почему к этим соединениям проявляется особый интерес?

10. Почему эффективные заряды на атомах азота ( $-0,45$ ) и водорода ( $+0,15$ ) в молекуле аммиака сильно отличаются от степеней окисления этих атомов?

### 5.2.7. Дополнительные опыты

1. *Взаимодействие оксида азота(II) с сульфатом железа(II).* Этой реакцией пользуются для собирания и очистки оксида азота(II). *Опыт следует проводить под тягой!* Подействуйте разбавленной азотной кислотой ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) на медные стружки, помещенные в микроколбочку с газоотводной трубкой. Содержимое микроколбочки слегка нагрейте. Выходящий оксид азота(II) пропускайте до насыщения в свежеприготовленный раствор  $\text{FeSO}_4$ . Наблюдайте сильное изменение окраски раствора за счет образования нитрозосернокислой соли железа(II)  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ . Полученным раствором наполните пробирку доверху и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, предварительно заполненной водой (трубка должна оканчиваться у нижней поверхности пробки). Нагрейте пробирку и выделяющийся бесцветный газ соберите над водой в приготовленную пробирку. Закрыв отверстие пробирки с газом пальцем, выньте ее из ванны, поместите на фоне белой бумаги, переверните и уберите палец. Объясните наблюдаемое.

2. *Термическое разложение нитратов.* *Опыт следует проводить под тягой!* В пробирку 1 внесите с помощью микрошпателя несколько порций кристаллов нитрата меди(II) или нитрата свинца(II), растертого в ступке с равным объемом сухого песка, и подсоедините пробирку к прибору, изображенному на рис. 25.

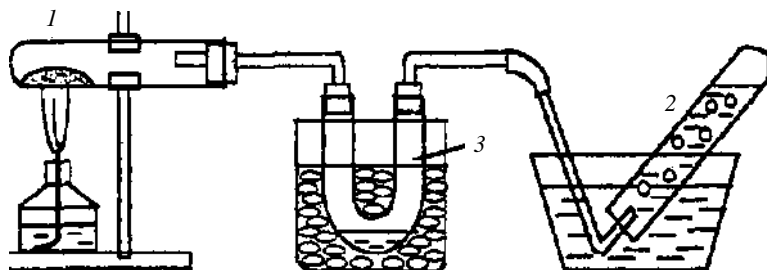


Рис. 25. Прибор для термического разложения нитратов

Осторожно нагревайте нитрат меди(II), а если отсутствуют признаки разложения вещества (изменение цвета, выделение газа), то нагревайте сильнее. По окончании разложения выньте газоотводную трубку из воды, проведите пробу газа, собранного в пробирке 2, с помощью тлеющей лучинки. Отметьте цвет остатка в пробирке 1. Какое вещество собрано в U-образной трубке 3? Для чего U-образная трубка помещается в смесь льда с солью?



### 5.2.8. Синтезы соединений азота, получение молекулярного азота

1. *Получение оксида азота(III)*. Соберите прибор (рис. 26). В маленькую колбу Вюрца 1 поместите 1–2 г крахмала, в капельную воронку налейте 5 мл 50 %-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . В U-образную трубку 2 внесите  $\text{P}_2\text{O}_5$ , нанесенный на стеклянную вату, а U-образную трубку 3 поместите в охлаждающую смесь со льдом и солью.

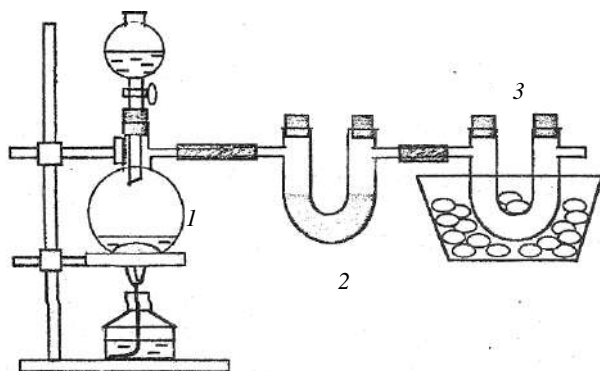


Рис. 26. Прибор для получения оксида азота(III)

По каплям приливайте азотную кислоту к крахмалу в колбе Вюрца, наблюдайте сжижение  $\text{N}_2\text{O}_3$  в охлажденной трубке, отметьте его цвет. Если реакция протекает слабо, осторожно подогрейте колбу Вюрца. Отсоедините приемник 3, вылейте жидкость в стакан с охлажденной водой ( $0^\circ\text{C}$ ), отметьте выделение газа, получающегося за счет реакции диспропорционирования  $\text{N}_2\text{O}_3$ . С помощью растворов крахмала и  $\text{KI}$  докажете присутствие в растворе иона  $\text{NO}_2^-$ . Вместо приемника 3 присоедините U-образную трубку с раствором щелочи, пропустите через нее ток  $\text{N}_2\text{O}_3$ , докажете присутствие иона  $\text{NO}_2^-$  в растворе. Напишите уравнения реакций.

2. *Получение и свойства оксида азота(IV)*. В колбу Вюрца положите 2–3 г медных стружек, из капельной воронки влейте концентрированную  $\text{HNO}_3$ , покрыв стружки кислотой. Выделяющийся газ пропустите в пробирку с водой, определите с помощью индикатора или pH-метра характер среды. Используя очень разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{KI}$ , определите присутствие иона  $\text{NO}_2^-$ , полученного за счет реакции диспропорционирования  $\text{NO}_2$  в воде. Пропустите  $\text{NO}_2$  в разбавленный раствор щелочи в течение 1–2 мин, прибавьте по каплям разбавленный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакции по индикатору и определите наличие иона  $\text{NO}_2^-$ , как указано выше. Набрав газообразный  $\text{NO}_2$  в две пробирки (как это сделать?), определите, горят ли в газе тлеющая лучина и зажженный красный фосфор. Напишите уравнения прореагировавших веществ.

3. *Получение дымящей азотной кислоты*. Соберите в вытяжном шкафу прибор (рис. 27). В реторту 1 поместите 5 г нитрата натрия, соедините реторту

с приемником 2, который опустите в ванну 3, где приемник может охлаждаться проточной водой или снегом. Через тубус 4 прилейте 5 мл 96 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем закройте тубус асбестовой пробкой. Необходимо очень осторожно нагревать реторту, так как при нагревании наблюдается вспенивание реакционной массы. Азотная кислота отгоняется при нагревании смеси до 110–120 °С. Когда в приемнике 2 соберется несколько миллилитров азотной кислоты, прекратите нагревание реторты, отсоедините приемник, закройте его пробкой. Полученная дымящая азотная кислота представляет собой красно-бурую прозрачную жидкость (плотность 1,56 г/см<sup>3</sup>), сильно дымящую на воздухе и притягивающую влагу; при –40 °С застывает в красную массу. При продолжительном пропускании воздуха или  $\text{CO}_2$  через дымящую азотную кислоту оксиды азота улетучиваются и остается  $\text{HNO}_3$ .

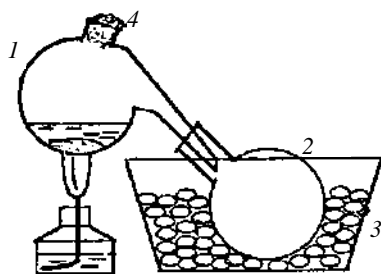


Рис. 27. Прибор для получения дымящей азотной кислоты

Приведите значения плотности, температуры кипения и плавления чистой  $\text{HNO}_3$ , состав и температуру кипения азеотропной смеси азотной кислоты и воды.

4. *Получение нитрида магния.* Соберите прибор (рис. 28). В цилиндрическую пробирку 1 насыпьте смесь измельченных кристаллов бихромата калия (~ 4 г) и сульфата аммония (~ 2 г).

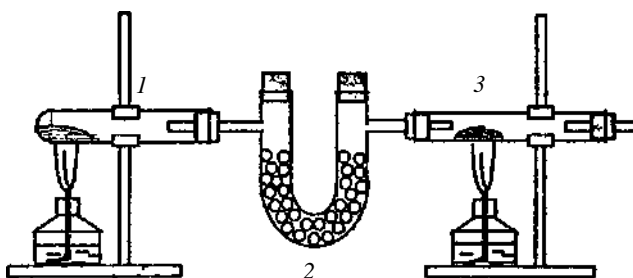


Рис. 28. Прибор для получения нитрида магния

Трубку 2 наполните безводным просушенным  $\text{CaCl}_2$ , в тугоплавкую трубку 3 поместите порошок магния (~ 0,5 г). Пробирку 1 осторожно нагрейте на маленьком пламени горелки. Одновременно другой горелкой сначала осторожно, а затем сильнее в течение 5–7 мин нагревайте в токе азота порошок магния в трубке 3. После этого трубку охладите, отсоедините ее от прибора и извлеките

полученный нитрид магния в пробирку, в которую внесите затем несколько капель воды. Определите по запаху выделение аммиака, подержите над пробиркой влажную лакмусовую бумажку. Запишите наблюдаемое и уравнения реакций. Какие свойства проявляет азот в реакции с магнием? Какую степень окисления имеет атом азота в нитриде магния  $Mg_2N_3$ ? Какой реакцией подтверждается это?

5. *Получение азота из воздуха.* Соберите прибор, изображенный на рис. 29. Цилиндр 1 заполните водой и, накрыв его стеклянной пластинкой, опрокиньте в ванну 2 с водой так, чтобы в него не попал воздух. Цилиндр закрепите в лапке штатива. В капельную воронку 3, укрепленную в пробке заполненного воздухом цилиндра 4, налейте воду. Отводную трубку 5 соедините со стеклянной трубкой 6, в которой происходит реакция. Другой конец трубки 6 закройте пробкой с газоотводной трубкой 7, конец которой опустите в ванну с водой. Все резиновые пробки должны быть хорошо притерты. Перед проведением опыта среднюю часть трубки 6 заполните медными стружками. Рядом с прибором поставьте стакан с водой.

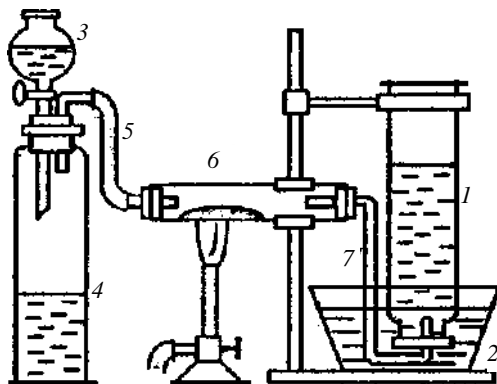


Рис. 29. Прибор для получения азота из воздуха

*Выполнение опыта.* Нагрейте медные стружки сначала осторожно, затем сильнее, до красного каления, начиная нагревание с левого конца. Выделяющиеся пузырьки газа еще не следует собирать в цилиндр 1. Почему? Цилиндр 1 поместите над концом газоотводной трубки 7 только тогда, когда пузырьки газа перестанут выделяться. После этого, продолжая нагревание трубки 6, приступайте к приливанию воды в цилиндр 4, сначала медленно, затем несколько быстрее, так, чтобы в течение 20–25 мин прилить 250 мл воды (приблизительно 1 капля в секунду). Следите за тем, чтобы в воронке 3 постоянно была вода, и приливайте ее из стоящего около прибора стакана. В цилиндре 1 начинает собираться газ. Какой? После приливания 250 мл воды закройте кран воронки, не отнимая горелки от трубки 6, приподнимите, не вытаскивая из воды, цилиндр 1, быстро выньте газоотводную трубку 7 из ванны и только тогда отставьте горелку. Обратите внимание на цвет продукта в трубке 6. Сравните объемы прилитой воды и собранного в цилиндре газа. Объясните, почему эти объемы не одинаковы.

Какая реакция протекала в реакционной трубке б? Исследуйте полученный газ при помощи горящей лучинки.

6. *Получение и свойства оксида азота(II)*. Соберите прибор (рис. 30). В колбу Вюрца 1 поместите 2–3 г медных стружек и прилейте из капельной воронки 2 15 мл 33 %-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . Если реакция будет идти слабо, следует немного подогреть колбу. Чем объяснить появление окраски в колбе?

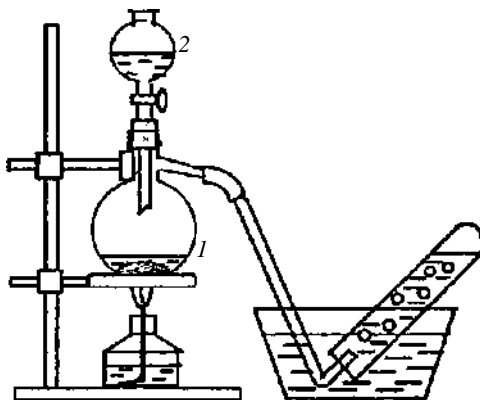


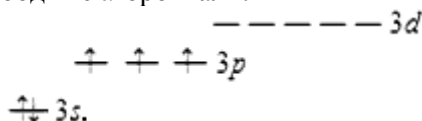
Рис. 30. Прибор для получения оксида азота(II)

В две пробирки соберите оксид азота(II) методом вытеснения воды. Испытайте, горят ли тлеющая лучинка и зажженная сера или уголь в нем. Пропустите ток оксида азота(II) в пробирку с раствором  $\text{NaOH}$ , проверьте среду раствора. Растворяется ли  $\text{NO}$  в воде и в растворе щелочи? Какие свойства проявляет  $\text{NO}$  в проведенных реакциях?

## 5.3. Химия фосфора

### 5.3.1. Теоретическая часть

Фосфор (от греч. phosphoros – светоносный, лат. Phosphorus), P, химический элемент главной подгруппы V группы периодической системы Д.И. Менделеева. Валентные возможности атома фосфора ( $3s^2 3p^3 3d^0$ ) шире, чем у атома азота, так как у него имеются свободные  $d$ -орбитали:



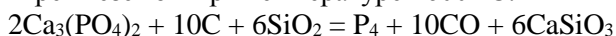
Поэтому может произойти распаривание  $3s^2$ -электронов, тогда один из электронов перейдет на  $3d$ -орбиталь, и фосфор проявит валентность, равную пяти.

Отличия азота и фосфора связаны прежде всего с увеличением размера и числа участвующих в связи валентных орбиталей атома фосфора. Поэтому если для атома азота характерно  $p_\pi-p_\pi$ -связывание ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ), то для фосфора важны

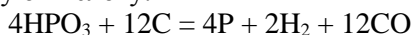
$p\pi-d\pi$ -связи. Используя вакантные  $d$ -орбитали, фосфор образует соединения не только с КЧ 4 ( $sp^3$ -гибридное состояние, например, в ионах  $[\text{PH}_4]^+$ ,  $[\text{PCl}_4]^+$ ), но и с КЧ 6 ( $sp^3d^2$ -гибридизация, например, в ионах  $[\text{PF}_6]^-$  и  $[\text{PCl}_6]^-$ ). Из возможных степеней окисления фосфора (+5, +4, +3, +1, 0, -3) наиболее характерной является +5. Образуемые фосфором связи в основном ковалентные. Наличие свободных валентных  $d$ -орбиталей и неподеленных электронных пар у фосфора создает возможность возникновения между атомами фосфора не только  $\sigma$ -связи, но и дативной связи, что повышает прочность связи  $\text{P}-\text{P}$  по сравнению со связью  $\text{N}-\text{N}$ . Это находит отражение, в частности, в образовании различных аллотропических модификаций фосфора: белого фосфора  $\text{P}_4$ , высокомолекулярных модификаций красного и черного фосфора.

**Нахождение фосфора в природе, получение фосфора, применение фосфора и соединений фосфора.** Среднее содержание фосфора в земной коре  $-9,3 \cdot 10^{-2} \%$  по массе. Главнейшие минералы фосфора – фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и апатиты: фторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , гидроксоапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Известно около 180 минералов фосфора, в основном это различные фосфаты, из которых наиболее распространены фосфаты кальция. Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа  $^{31}\text{P}$ ; получен ряд искусственных радиоактивных изотопов:  $^{28}\text{P}$  ( $\tau_{1/2} = 6,27$  с);  $^{30}\text{P}$  ( $\tau_{1/2} = 2,55$  мин),  $^{32}\text{P}$  ( $\tau_{1/2} = 14,22$  сут) и др. Изотоп  $^{32}\text{P}$  обладает значительной энергией  $\beta$ -излучения и применяется в химических и биохимических исследованиях в качестве меченого атома.

Фосфор получают из апатитов или фосфоритов в результате их взаимодействия с коксом и кремнеземом при температуре  $1600^\circ\text{C}$ :



Образующиеся пары белого фосфора конденсируются в приемнике под водой. Вместо фосфоритов восстановлению можно подвергнуть и другие соединения, например метафосфорную кислоту:

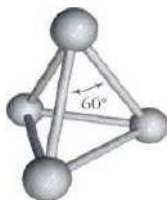


Фосфор и его соединения широко применяются. Основная масса производимого фосфора перерабатывается в фосфорную кислоту и получаемые на ее основе фосфорные удобрения:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – молотая «фосфоритная мука»; суперфосфат (смесь солей  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaSO}_4$ ); двойной суперфосфат ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ); преципитат ( $\text{CaHPO}_4$ ). Используется  $\text{H}_3\text{PO}_4$  также для получения кормовых фосфатов, синтетических моющих и водоумягчающих средств. Белый фосфор используется в зажигательных и дымовых снарядах, бомбах; красный фосфор – в спичечном производстве. Фосфор применяется в производстве сплавов цветных металлов как раскислитель. Фосфиды металлов, а также некоторых неметаллов (B, Si, As), используются при получении и легировании полупроводниковых материалов.

Фосфор – исключительно важный биогенный элемент, присутствует в живых клетках в виде производных орто- и пирофосфорной кислот, входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, коферментов, ферментов. Кости человека состоят из гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,

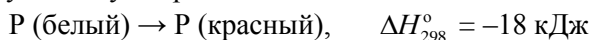
в состав зубной эмали входит фторapatит. Основную роль в превращениях соединений фосфора в организме человека и животных играет печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином D. Суточная потребность человека в фосфоре 800–1500 мг. При недостатке фосфора в организме развиваются различные заболевания костей.

**Свойства фосфора, соединения фосфора.** Фосфор существует в виде нескольких аллотропических модификаций, главные из которых – белая, красная и черная. Белый фосфор – воскообразное прозрачное вещество, образуется при конденсации паров белого фосфора; имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся молекулы  $P_4$ , каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами:



В образовании молекулы участвуют три  $p$ -орбитали атома фосфора, которые образуют три  $\sigma$ -связи. При объединении четырех атомов фосфора в молекулу угол между  $p$ -орбиталями уменьшается от 90 до 60°, поэтому связи в молекуле  $P_4$  можно сравнить со сжатой пружиной и этим объяснить высокую реакционную способность белого фосфора (легко окисляется и переходит в красный фосфор на свету, поэтому его хранят под водой и в темноте). В кристаллической решетке молекулы белого фосфора связаны слабыми межмолекулярными силами (силы Ван-дер-Ваальса), поэтому при нагревании и в растворителях белый фосфор легко распадается на молекулы (имеет высокую летучесть, большую растворимость в неполярных растворителях, например в  $CS_2$ ). В жидком, твердом виде и в парах ниже 800 °С белый фосфор состоит из молекул  $P_4$ , при температурах выше 800 °С молекулы  $P_4$  диссоциируют на молекулы  $P_2$ , которые, в свою очередь, распадаются на атомы при температуре выше 2000 °С. Фосфор, медленно окисляясь, светится (окисление фосфора обычно сопровождается хемилюминесценцией). Его способность светиться в темноте была использована представителями религиозных культов. Белый фосфор – огнеопасное и чрезвычайно ядовитое вещество.

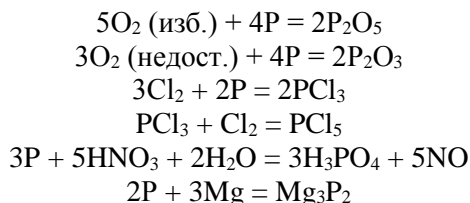
Красный фосфор – высокополимерное вещество, построен из молекул  $P_4$ , соединенных в бесконечные цепи. Красный фосфор получают нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при 250–300 °С в течение нескольких часов:



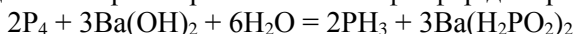
Этот переход экзотермичен и ускоряется ультрафиолетовыми лучами. Красный фосфор аморфен, имеет цвет от темно-коричневого до фиолетового; при температуре возгонки (423 °С) превращается в пар, при охлаждении которого образуется в основном белый фосфор. При длительном нагревании белого фосфора при 400 °С в присутствии ртути образуется черный фосфор, его кристалличе-

ская структура – графитоподобная, состоит из слабо связанных между собой гофрированных слоев; полупроводник, нерастворим в большинстве растворителей, химически малоактивен.

В химических реакциях фосфор может выступать как восстановитель и как окислитель:

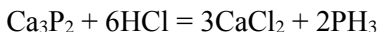


В растворах щелочей при нагревании белый фосфор диспропорционирует:

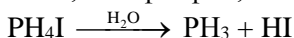


При сплавлении фосфора с серой выше 100 °С происходит экзотермическая реакция образования кристаллических сульфидов  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_5$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ . Из соединений фосфора с азотом известны нитриды  $\text{PN}$ ,  $\text{P}_2\text{N}_3$ ,  $\text{P}_3\text{N}_5$  – твердые, химически устойчивые вещества, получают их при воздействии электрической дуги на смесь азота с парами фосфора. При температурах выше 2000 °С фосфор реагирует с углеродом с образованием химически инертного карбида  $\text{PC}_3$ .

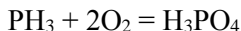
Фосфор по сравнению с азотом менее способен к образованию соединений с водородом. Фосфин  $\text{PH}_3$  и дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$  могут быть получены только косвенным путем:



Фосфин незначительно растворяется в воде, не проявляя при этом ни кислотных, ни основных свойств (константы диссоциации по кислотному и основному типам очень низки,  $\sim 10^{-29}$  и  $10^{-26}$  соответственно). При растворении в воде соли фосфина – иодида фосфония  $\text{PH}_4\text{I}$  – наблюдается выделение  $\text{PH}_3$ , так как амфолит вода как более сильное основание, чем фосфин, вытесняет фосфин из его соли:

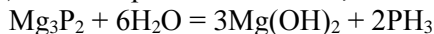


Фосфин и соли фосфония являются сильными восстановителями. На воздухе фосфин сгорает до фосфорной кислоты



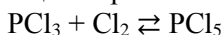
Газообразный фосфористый водород легко воспламеняется на воздухе, его поджигает самовоспламеняющийся жидкий фосфористый водород, который образуется обычно вместе с газообразным. Это свойство фосфористого водорода объясняет появление болотных, блуждающих или могильных огней. При гниении отмерших растительных и животных организмов фосфорные соединения, входящие в их состав, разлагаются под действием грунтовых вод с образованием фосфористого водорода.

Фосфи́ды – соединения фосфора с металлами и менее электроотрицательными неметаллами (Na, Ca, Fe, B, Si, As, Se). Фосфи́ды электроположительных металлов ( $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{P}$ ) – солеобразные вещества, легко гидролизуются водой:



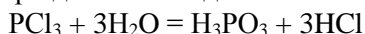
Фосфи́ды переходных металлов часто имеют нестехиометрический состав, тверды, электропроводны, термически устойчивы, химически инертны, большинство из них проявляет полупроводниковые свойства (фосфи́ды индия, галлия, алюминия, бора).

С галогенами фосфор образует три- и пентагалогениды, которые известны для всех галогенов (кроме  $\text{PI}_5$ ), но практически важны соединения хлора. Методы получения трихлорида фосфора (жидкость) основаны на хлорировании сухого красного фосфора. При пропускании хлора в трихлорид фосфора получается хлорид фосфора(V), эта реакция обратима:

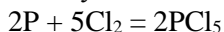


Учитывая различия в свойствах хлоридов фосфора ( $\text{PCl}_3$  – бесцветная дымящая жидкость с температурой кипения  $76^\circ\text{C}$ ,  $\text{PCl}_5$  – желтовато-белое вещество с температурой возгонки  $159\text{--}162^\circ\text{C}$ ), при хлорировании красного фосфора можно создать условия преимущественного выхода  $\text{PCl}_3$  или  $\text{PCl}_5$ .

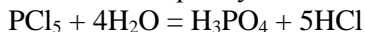
Все тригалогениды ( $\text{PF}_3$  – бесцветный газ,  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PBr}_3$  – бесцветные жидкости, а  $\text{PI}_3$  – красные кристаллы) в твердом состоянии образуют кристаллы с молекулярной структурой. Галогениды фосфора(III), в отличие от взрывоопасных, эндотермичных галогенидов азота (за исключением  $\text{NF}_3$ ), экзотермичны, термодинамически стабильны; при действии воды сильно гидролизуются:



Галогениды фосфора относят не к солям, а к галогенангидридам. Галогенангидриды неорганических кислот, например хлорид фосфора(III)  $\text{PCl}_3$ , хлорид фосфора(V)  $\text{PCl}_5$ , трихлорид бора  $\text{BCl}_3$ , хлористый тионил  $\text{SOCl}_2$ , хлористый сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , являются производными кислот, в которых гидроксильные группы замещены атомами галогенов. В данном случае это хлорангидриды фосфористой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ( $\text{P}(\text{OH})_3$ ), фосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{P}(\text{OH})_5$ ), борной  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ), сернистой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $\text{SO}(\text{OH})_2$ ), серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ) кислот соответственно. Получают галогенангидриды взаимодействием галогенов с простыми веществами или оксидами соответствующих элементов:



Галогенангидриды обладают большой реакционной способностью: атом галогена в них может быть замещен на другие группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ), во влажном воздухе гидролизуются, образуя кислородсодержащую кислоту соответствующего элемента и галогеноводородную кислоту:

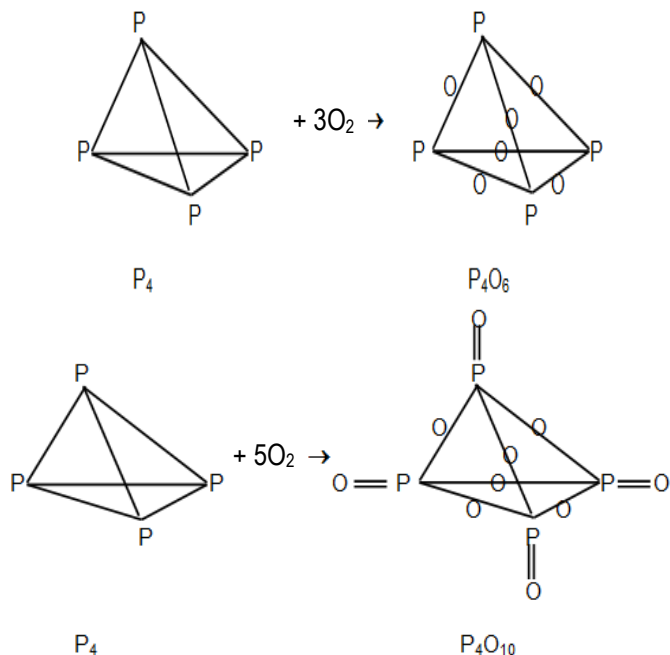


Галогенангидриды большинства неорганических кислот – жидкости с крайне резким запахом, применяются в качестве галогенирующих, сульфохлорирующих реагентов в органическом синтезе, для получения фосфорорганических соединений, инсектицидов, красителей и др.

Окисление белого фосфора кислородом протекает по механизму цепных реакций. Написание формул оксидов фосфора связано со строением этих оксидов,



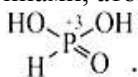
которое следует от тетраэдрической молекулы белого фосфора  $P_4$  с непрочными связями P–P:



Фосфористый ангидрид  $P_4O_6$  представляет собой белые кристаллы, которые при  $23,8^\circ C$  переходят в подвижную жидкость. На воздухе оксид фосфора(III) быстро окисляется, он растворим в диэтиловом эфире, бензоле, сероуглероде; ядовит. Оксид фосфора(III) имеет кислотный характер,  $P_4O_6$  медленно взаимодействует с холодной водой, образуя фосфористую кислоту



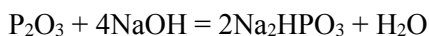
Фосфористая кислота – бесцветные, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде кристаллы. По строению ее молекула представляет собой искаженный тетраэдр, в центре которого находится атом фосфора с  $sp^3$ -гибридными орбиталями, а вершины заняты двумя гидроксогруппами, атомами водорода и кислорода:



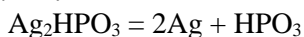
Атом водорода, непосредственно связанный с фосфором, не способен к замещению, а потому фосфористая кислота двухосновна и нередко ее изображают формулой  $H_2[HPO_3]$ . При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:



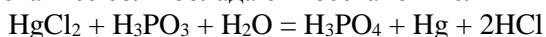
Это кислота средней силы ( $K_{a1} = 5,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 1,8 \cdot 10^{-7}$ ), образует два ряда солей – фосфиты и гидрофосфиты. Фосфиты получают взаимодействием  $P_2O_3$  со щелочами



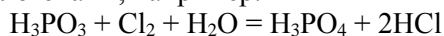
Фосфиты щелочных металлов и кальция легко растворимы в воде, фосфиты других металлов малорастворимы. Соли переходных металлов разлагаются уже при незначительном нагревании:



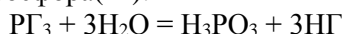
Фосфористая кислота и ее соли обладают восстановительными свойствами:



Кислота окисляется галогенами, например:

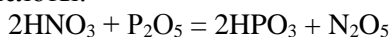


Получают фосфористую кислоту растворением  $\text{P}_4\text{O}_6$  в холодной воде или гидролизом галогенидов фосфора(III):

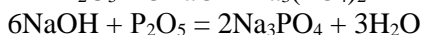
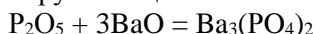


Соединения фосфора со степенью окисления +5 наиболее устойчивы и не проявляют окислительных свойств. Отсутствие окислительных свойств в растворах фосфорных кислот, в отличие от кислот азота, может быть связано с меньшей электроотрицательностью фосфора. Кроме того, имеется более полная экранизация атома фосфора ( $KЧ = 4$ ) во всех его кислородных соединениях, в том числе и в оксидах. Азот в его оксидах, которые в обычных условиях не являются полимерами, более стерически доступен для восстановителя.

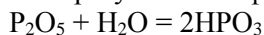
Фосфорный ангидрид – белая рыхлая масса,  $t_{\text{пл}} = 563^\circ\text{C}$  (под давлением); при атмосферном давлении возгоняется при  $347^\circ\text{C}$ ; является сильно полимеризованным веществом, в интервале температур  $670\text{--}1100^\circ\text{C}$  его молекулярная масса отвечает формуле  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Ангидрид жадно поглощает воду, так как давление водяного пара над ним очень низко, яркий пример этого – получение с его участием ангидрида азотной кислоты:



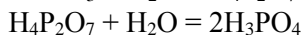
Как кислотный оксид он реагирует со щелочными агентами



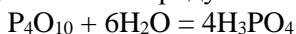
При гидратации  $\text{P}_2\text{O}_5$  сначала образуется метафосфорная кислота:



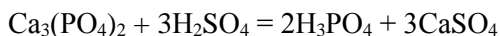
Дальнейшая гидратация  $\text{HPO}_3$  последовательно приводит к пирофосфорной и ортофосфорной кислотам:



В промышленности  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получают термическим и экстракционным способами. Основные стадии термического способа: сжигание (окисление) элементарного фосфора в избытке воздуха, гидратация полученного  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , конденсация фосфорной кислоты. Гидратация оксида протекает через стадии образования полифосфорных кислот, конечным продуктом является фосфорная кислота:

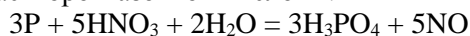


Более экономичный экстракционный метод получения  $\text{H}_3\text{PO}_4$  основан на разложении природных фосфатов кислотами (в основном серной). Для этого природные фосфаты обрабатывают серной кислотой:

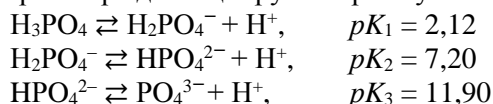


После этого фильтруют полученную пульпу для отделения  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от осадка сульфата кальция. При низком содержании фосфорной кислоты в растворе его упаривают. Термическая  $\text{H}_3\text{PO}_4$  выпускается 85–86 %-ная по  $\text{P}_2\text{O}_5$ , экстракционная – в виде 40 %-ных водных растворов (содержит примеси).

В лабораторных условиях фосфорную кислоту легко получить окислением фосфора 32 %-ным раствором азотной кислоты:

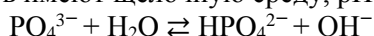


Ортофосфорная кислота – бесцветные, легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. Фосфорная кислота дает три ряда солей, например  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфат кальция,  $\text{CaHPO}_4$  – гидрофосфат кальция,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – дигидрофосфат кальция. Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в водном растворе диссоциирует в три ступени:

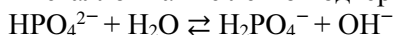


Из величин констант диссоциации видно, что диссоциация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по первой ступени является главным источником протонов в растворе кислоты, а вторая и третья ступени диссоциации идут в меньшей степени, так как образующиеся в результате первой реакции ионы  $\text{H}^+$  сдвигают равновесие второй и третьей реакций диссоциации влево.

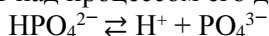
Фосфаты и гидрофосфаты подвергаются гидролизу. Растворы средних фосфатов щелочных металлов имеют щелочную среду, pH около 12:



Гидрофосфаты щелочных металлов также легко подвергаются гидролизу:



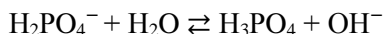
Растворы гидрофосфатов имеют pH около 9, так как указанный процесс гидролиза иона  $\text{HPO}_4^{2-}$  преобладает над процессом его диссоциации



Водные же растворы дигидрофосфатов щелочных металлов имеют слабокислую реакцию (pH 4–5) за счет преобладания процесса диссоциации

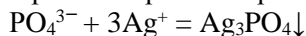


Процесс гидролиза проявляется слабее:



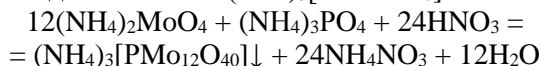
В воде растворимы все фосфаты щелочных металлов и дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Малорастворимые в воде средние и кислые фосфаты металлов хорошо растворяются в минеральных кислотах, большинство из них растворяется и в уксусной кислоте (за исключением  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Качественной реакцией на ортофосфат-ион является реакция получения ярко-желтого осадка фосфата серебра в нейтральном растворе:



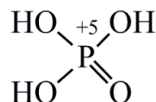
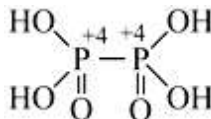
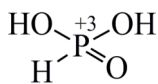
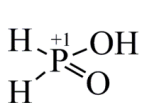
В присутствии ацетатного буфера можно получить и осадок  $\text{FePO}_4$ . Применяемая для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей «молибденовая жидкость»,

содержащая молибдат аммония и  $\text{HNO}_3$ , образует с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  ярко-желтый осадок фосформолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



Количественное определение фосфатов и магния можно осуществить осаждением  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Во всех оксокислотах фосфора атом водорода связей  $\text{P}-\text{OH}$  способен к диссоциации, а атомы водорода связей  $\text{P}-\text{H}$  не диссоциируют:



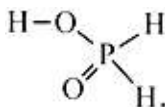
Фосфорноватистая  
кислота,  
 $pK_1 = 1,2$

Фосфористая  
кислота,  
 $pK_1 = 1,8$ ,  
 $pK_2 = 6,2$

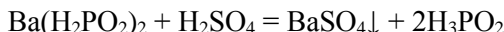
Фосфорноватая  
кислота

Фосфорная кислота,  
 $pK_1 = 2,12$ ,  
 $pK_2 = 7,20$ ,  
 $pK_3 = 11,90$

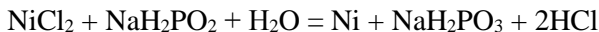
Наименьшая положительная степень окисления атома фосфора +1 в фосфорноватистой кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , а ковалентность фосфора равна 5, как и во всех оксокислотах фосфора



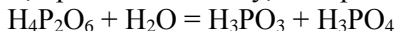
Фосфорноватистую кислоту можно получить в свободном состоянии вытеснением из солей – гипофосфитов (последние получают при растворении фосфора в щелочах) сильной кислотой:



Фосфорноватистая кислота – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, кислота сильная. Кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и ее соли гипофосфиты являются сильнейшими восстановителями:

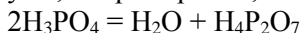


У фосфорноватой кислоты  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  степень окисления фосфора +4 и имеется связь  $\text{P}-\text{P}$ , в отличие от полифосфорных кислот. Это кислота средней силы, все ее четыре атома водорода могут быть замещены на металл. При нагревании ее водных растворов кислота, присоединяя воду, диспропорционирует:

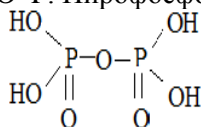


В воде хорошо растворимы лишь гипофосфаты щелочных металлов.

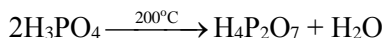
При растворении в воде  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  кроме ортофосфорной кислоты образуется смесь различных конденсированных фосфорных кислот (полифосфорных кислот). Способность вступать в реакции конденсации является одним из характерных свойств фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При реакции конденсации происходит связывание двух или нескольких молекул с образованием более крупных молекул, а небольшие молекулы, например  $\text{H}_2\text{O}$ , отщепляются:



К первому классу полифосфорных кислот (соли – полифосфаты) относят кислоты с открытыми цепочечными анионами из 2–10 атомов фосфора ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ) со связями  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Пирофосфорная (дифосфорная) кислота



является представителем этого ряда. Эта сильная по двум первым ступеням диссоциации четырехосновная кислота ( $pK_1 = 1,0$ ;  $pK_2 = 1,9$ ;  $pK_3 = 6,6$ ;  $pK_4 = 9,6$ ) может быть получена в качестве одного из продуктов растворения  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в воде или конденсацией молекул ортофосфорной кислоты:

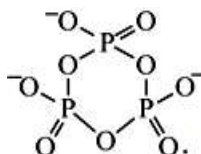


Пирофосфаты можно получить нагреванием гидрофосфатов:



Раствор пирофосфата не коагулирует свежеприготовленный раствор яичного белка (свертывание белка идет лишь в присутствии полифосфатов с большим размером цепи), образует белый осадок  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , нерастворимый в уксусной кислоте, и белый  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , растворимый в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_3$ .

Ко второму классу полифосфорных кислот относятся метафосфорные кислоты  $(\text{HPO}_3)_n$ , где  $n = 3, 4, 6$ ; их анионы  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ,  $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$  имеют циклическое строение, например:

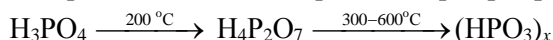


триметафосфат-анион

Фосфаты с бесконечно открытой цепью являются полиметафосфатами  $(\text{PO}_3)_\infty$



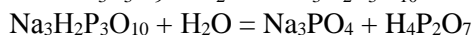
Полиметафосфорные кислоты образуются в водных растворах  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  или в реакции конденсации при постепенном нагревании ортофосфорной кислоты:



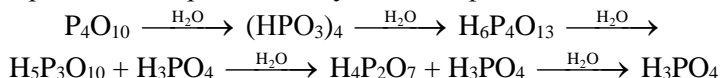
Три-, гексафосфаты можно получить нагреванием дигидрофосфатов:



Метафосфаты хорошо растворимы в воде; с ионами серебра дают белый осадок  $\text{AgPO}_3$ . Циклические метафосфаты гидролизуются с образованием полифосфатов, конечным продуктом гидролиза является монофосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$ :



Подобно протекает гидратация летучей модификации  $P_4O_{10}$ :



Переход полифосфорных кислот в ортофосфорную ускоряется кипячением раствора, а также в присутствии сильных кислот.

### 5.3.2. Семинар 7. Соединения фосфора, элементов подгруппы мышьяка

1. Сравнительная характеристика элементов главной подгруппы пятой группы; закономерности в изменении кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств в ряду однотипных соединений пятивалентных  $p$ -элементов пятой группы ( $HNO_3$ ,  $HPO_3$ ,  $HAsO_3$ ); в гидролизе соединений  $ЭГ_3$ ,  $NaЭО_2$ ;  $ЭГ_5$ ,  $Na_3ЭО_4$  ( $Э - N, P, As, Sb, Bi$ ).

2. Фосфорная кислота, свойства, получение в промышленности. Полифосфорные кислоты, полифосфаты, получение, свойства, применение.

3. Сульфиды трех- и пятивалентных элементов подгруппы мышьяка. Получение, свойства.

#### Упражнения

1. Проанализируйте изменение величины атомного радиуса, энергий ионизации  $E_{и1}$ ,  $E_{и2}$ ,  $E_{и3}$ , электроотрицательности в ряду элементов  $N-P-As-Sb-Bi$  (приложения 4, 6, 7).

2. На примере реакций взаимодействия простых веществ с концентрированной и разбавленной  $HNO_3$  проиллюстрируйте нарастание металлических свойств в ряду фосфор–висмут.

3. Чем объяснить, что получены соединения  $PCl_5$ ,  $SbCl_5$  и не получены  $NCl_5$ ,  $AsCl_5$  (синтез  $AsCl_5$  осуществлен лишь в матрице)?

4. Укажите на сходства и отличия в химии фосфора и мышьяка. Приведите примеры изоморфизма у соединений указанных элементов.

5. Как изменяется термодинамическая стабильность в ряду  $NH_3-PH_3-AsH_3-SbH_3-BiH_3$ ? Укажите также, как изменяется в указанном ряду сродство к протону в водном растворе.

6. Объясните, как изменяется степень гидролиза в ряду  $PCl_3-AsCl_3-SbCl_3-BiCl_3$ , и сделайте вывод о характере изменения кислотно-основных свойств соединений указанных  $p$ -элементов. Как изменяется восстановительная способность элементов в указанном ряду?

7. Сравните температуры плавления и кипения, термодинамическую устойчивость, восстановительные и электронодонорные свойства аммиака и фосфина. Дайте объяснения.

8. Почему  $\text{NCl}_3$  является неустойчивым взрывчатым веществом (взрывается при температуре  $\sim 90^\circ\text{C}$ ), а  $\text{PCl}_3$  устойчиво? Дайте объяснения. Напишите уравнения реакций гидролиза указанных соединений.

9. Каково значение эфиров фосфорной кислоты в биологических системах? Как протекает их гидролиз?

10. Объясните, почему азотная кислота является сильной кислотой, а фосфорная – кислотой средней силы.

### 5.3.3. Подготовка к лабораторной работе

1. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с белым и красным фосфором? Как обезвредить посуду после работы с фосфором? Почему нельзя смешивать (особенно растирать) красный фосфор с  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Сколько моль эквивалентов содержится в 1 моле  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , если:

а) кислота реагирует с  $\text{NaOH}$  с образованием  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;

б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  восстанавливается до  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ?

3. При температуре  $800^\circ\text{C}$  плотность паров фосфора по отношению к воздуху составляет 4,27, а при  $1500^\circ\text{C}$  она уменьшается вдвое. Из какого числа атомов состоит молекула фосфора в обоих случаях? Какой процесс происходит в интервале указанных температур?

4. Как определить, фосфорная или фосфористая кислота находится в растворе?

5. Приведите примеры реакций окисления, восстановления и диспропорционирования фосфора. Объясните, почему галогены, сера и фосфор диспропорционируют при взаимодействии со щелочами.

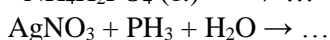
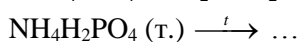
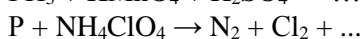
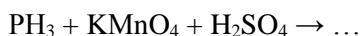
6. Как можно объяснить свечение белого фосфора?

7. Сколько килограммов 70 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нужно взять для получения фосфорной кислоты из 200 кг фосфорита, содержащего 70 % трехзамещенного фосфата кальция?

8. Охарактеризуйте термическую устойчивость, летучесть, окислительную способность  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

9. Какими качественными реакциями можно различить мета-, орто-, пиррофосфорную кислоты и их соли? Напишите уравнения реакций.

10. Напишите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



11. Составьте план выполнения лабораторной работы.

### 5.3.4. Образец теста

1. Основной составной частью минерала апатита является химическое соединение:

- |                     |                      |                      |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| а) $P_2O_5$ ;       | б) $Ca(H_2PO_4)_2$ ; | в) $CaHPO_4$ ;       |
| г) $Ca_3(PO_4)_2$ ; | д) $NaH_2PO_4$ ;     | е) $(NH_4)_2HPO_4$ . |

2. Фосфор в промышленности получается восстановлением:

- |                  |               |                     |
|------------------|---------------|---------------------|
| а) $P_4O_{10}$ ; | б) $P_4O_6$ ; | в) $Ca_3P_2$ ;      |
| г) $PCl_3$ ;     | д) $PCl_5$ ;  | е) $Ca_3(PO_4)_2$ . |

3. Причины хорошей растворимости белого фосфора в неполярных растворителях это:

- а) молекула фосфора полярна;
- б) молекула фосфора неполярна;
- в) молекулярная кристаллическая решетка;
- г) атомная кристаллическая решетка;
- д) высокая химическая активность;
- е) низкая химическая активность.

4. Расположите химические формулы в следующем порядке: гипофосфит, метафосфат, пирофосфат, ортофосфат, фосфит:

- |                  |                 |              |                |                 |
|------------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|
| а) $K_4P_2O_7$ ; | б) $KH_2PO_2$ ; | в) $KPO_3$ ; | г) $K_3PO_4$ ; | д) $K_2HPO_3$ . |
|------------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|

5. Продуктами химической реакции  $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$  являются:

- |                |                 |                |             |
|----------------|-----------------|----------------|-------------|
| а) $MnO_2$ ;   | б) $P_2O_5$ ;   | в) $MnSO_4$ ;  | г) $KOH$ ;  |
| д) $H_3PO_4$ ; | е) $K_2MnO_4$ ; | ж) $K_2SO_4$ ; | з) $H_2O$ . |

### 5.3.5. Лабораторная работа 6. Получение, свойства фосфора и соединений фосфора

Все опыты с фосфором выполняйте под тягой, посуду после работы обезвреживайте. Опыты 1–3 готовятся одним студентом и демонстрируются в группе.

1. *Растворимость красного фосфора в сероуглероде.* Необходимо помнить о том, что сероуглерод  $CS_2$  ядовит, легко воспламеняется, дает взрывчатые смеси с воздухом, при работе с ним под тягой горелки должны быть погашены. В сухую фарфоровую чашечку внесите 2–3 мл сероуглерода, поместите в нее немного красного фосфора. Что наблюдается? Держа щипцами небольшой кусочек фильтровальной бумаги, смочите ее раствором красного фосфора в сероуглероде. Что происходит с бумагой на воздухе? Запишите свои наблюдения.

2. *Получение белого фосфора из красного.* Положите немного сухого красного фосфора в пробирку, отверстие пробирки закройте ватой, закрепите пробирку в штативе в слегка наклоненном положении и нагрейте небольшим пламенем спиртовки, чтобы пары фосфора не загорелись при выходе из пробирки. Наблюдайте появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Объясните результаты опыта.



3. *Получение фосфина (групповой опыт).* В охлажденную пробирку с белым фосфором, полученным в предыдущем опыте, налейте раствор гидроксида натрия или калия и нагрейте содержимое пробирки до кипения. Пробирку держите вертикально. Наблюдайте вспышки  $\text{PH}_3$ . Напишите уравнения реакций получения фосфина и его горения.

### ***Соединения фосфора с галогенами***

4. *Гидролиз пентахлорида фосфора.* Внесите небольшое количество  $\text{PCl}_5$  в дистиллированную воду. Отметьте выделение газа. Поднесите к отверстию пробирки синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой. Что наблюдается? С помощью качественных реакций (каких?) определите присутствие в растворе ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ . Что получается при гидролизе  $\text{PCl}_5$ ?

### ***Получение и свойства оксокислот фосфора(V), их соли***

5. *Получение метафосфорной кислоты.* Растворите в воде 0,1 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ , испытайте действие полученного раствора на водный раствор белка. Что наблюдается? Дайте объяснения, указав, какие формы фосфорных кислот находятся в водном растворе  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

6. *Получение пиропосфорной кислоты.* Поместите в фарфоровую чашечку 2–3 мл концентрированной фосфорной кислоты, на песчаной бане доведите ее до сиропообразного состояния, затем нагрейте до  $240^\circ\text{C}$ . К одной части водного раствора полученного продукта, аккуратно нейтрализованной раствором  $\text{NaOH}$ , прибавьте раствор  $\text{AgNO}_3$ , ко второй части – раствор яичного белка. Запишите наблюдения и уравнения всех реакций.

7. *Получение ортофосфорной кислоты из фосфорного ангидрида.* В 3–4 мл дистиллированной воды внесите с помощью микрошпателя одну порцию  $\text{P}_2\text{O}_5$ , добавьте несколько капель разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и раствор прокипятите. В горячий раствор внесите по каплям «молибденовую жидкость» до появления желтого осадка. Какие формы фосфорных кислот имеются в водном растворе  $\text{P}_2\text{O}_5$  и как влияет нагревание и увеличение концентрации протонов на состав раствора? Напишите уравнения реакций получения ортофосфорной кислоты гидролизом других оксокислот фосфора(V).

8. *Получение ортофосфорной кислоты из фосфора.* В маленькую фарфоровую чашечку внесите 0,1 г красного фосфора, малыми порциями прилейте под тягой 10 мл концентрированной азотной кислоты. Чашечку поставьте на кипящую водяную баню под тягой, после окончания реакции и удаления избытка  $\text{HNO}_3$  упариванием докажите качественными реакциями с  $\text{AgNO}_3$ , «молибденовой жидкостью» присутствие иона  $\text{PO}_4^{3-}$ . При проведении качественной реакции с  $\text{AgNO}_3$  полученный раствор необходимо нейтрализовать гидроксидом натрия до нейтральной реакции. Выпавший осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  разделите на две части и испытайте его на растворимость в 1 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  и в растворе аммиака. Напишите уравнения проделанных реакций.

9. *Гидролиз растворимых солей ортофосфорной кислоты.* С помощью рН-метра или универсального индикатора определите рН растворов одно-, двух- и

трехзамещенного ортофосфата натрия. Объясните характер среды их растворов. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

10. *Получение, растворимость ортофосфатов кальция.* В три пробирки внесите по 0,5 мл раствора хлорида кальция, прибавьте в первую пробирку ~ 0,3 мл раствора аммиака. Затем в две первые пробирки прилейте по 0,5 мл раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , а в третью – 0,5 мл раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Что наблюдается в каждой пробирке? Испытайте растворимость осадков (после их отделения от раствора центрифугированием) в 2 моль/л растворах соляной и уксусной кислот, запишите уравнения всех выполненных реакций.

11. *Получение фосфатов железа(III) и алюминия.* В две пробирки внесите по 0,5 мл растворов солей  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  и добавьте в каждую из пробирок по ~ 0,3 мл растворов ацетата натрия и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Отметьте цвета выпавших средних фосфатов металлов, испытайте их отношение к 1 моль/л растворам соляной и уксусной кислот. Укажите роль ацетата натрия в реакции получения фосфатов железа и алюминия.

12. *Отношение ортофосфатов к нагреванию.* Прокалите в фарфоровой чашечке  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  до полного разложения соли (проба водного раствора части продукта разложения на отсутствие желтого осадка  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ). Продукт разложения охладите, растворите в воде, по качественным реакциям определите, соль какой фосфорной кислоты (мета-, пиро- или ортокислоты) образовалась в результате нагревания  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . То же самое проделайте с двухзамещенным фосфатом  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и определите продукт его термического разложения. Запишите уравнения всех реакций.

13. *Получение «фосфатных перлов».* На три предметных стекла положите кристаллы  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , растертый в порошок  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и порошок  $\text{CuO}$ . Пламенем горелки нагрейте платиновую проволочку с петлей на конце, коснитесь ею кристаллов двойного гидрофосфата, приставшие кристаллы нагрейте в пламени до их разложения и образования перла метафосфата натрия. Горячим перлом коснитесь соли кобальта, смесь нагрейте в окислительном пламени горелки. Отметьте цвет горячего и охлажденного перла. Очистив платиновую проволочку, повторите опыт, взяв вместо соли кобальта оксид меди(II). Напишите уравнения реакций разложения двойного гидрофосфата натрия и аммония, взаимодействия полученного метафосфата натрия с нитратом кобальта и оксидом меди с образованием двойных солей ортофосфорной кислоты.

### 5.3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Английский химик и физик Роберт Бойль в 1680 г. разработал новый метод получения «светящегося воска», как в то время называли белый фосфор. Название «фосфор» по-гречески означает «светоносец». Когда Бойль выходил из своей лаборатории поздно вечером, вся его одежда излучала голубоватое сияние из-за осевших на ней мельчайших частичек белого фосфора. Бойль установил, что после сжигания фосфора остается белая «зола», которая легко растворяется в воде. Когда ученый добавил к части полученного при этом раствора

несколько капель фиолетового настоя лакмусового лишайника, он стал красным. Оставшуюся часть раствора «зола» Бойль стал выпаривать, чтобы выделить новое вещество и в конце концов получил густую маслянистую жидкость, из которой через несколько суток стали выделяться прозрачные кристаллы. Кристаллы какого вещества выпали?

2. Два студента химико-технологического института заключили пари на крупную сумму. Один утверждал, что есть вещества, которые при сгорании на воздухе образуют два кислотных оксида, а другой возражал, что таких веществ в природе нет, и требовал доказательств их существования. Кто выиграл пари?

3. К трем предварительно подогретым безводным кислотам добавили оксид фосфора(V)  $P_4O_{10}$ , обладающий сильными водоотнимающими свойствами. И вот что произошло. В первой кислоте появились бесцветные кристаллы, вспыхнувшие с хлопком и образованием клубов красно-бурого газа. Во второй кислоте образовалась бесцветная маслянистая жидкость, которая тоже взорвалась, выделив кислород и желто-зеленый газ. Из третьей кислоты повалил белый дым, в среде которого влажная синяя лакмусовая бумажка покраснела. Во всех трех колбах, где проводились реакции, осталась бесцветная стекловидная масса тетраметафосфорной кислоты. Какие кислоты участвовали в опытах (напишите уравнения реакций) и какие оксиды получались?

4. Почему кислородные соединения фосфора в высшей степени окисления (соли) в растворах не проявляют окислительных свойств, даже если использовать сильные восстановители, а концентрированная фосфорная кислота при нагревании их проявляет?

5. Какие химические процессы протекают на открытом воздухе при горении белого фосфора, используемого в качестве дымообразователя для дымовых завес? Напишите уравнения соответствующих химических реакций. Как и почему дымовая завеса может навредить человеку, животным и технике?

6. Нередко ночью на кладбищах можно наблюдать как вспыхивают и гаснут огоньки на могилах. Чем вызвано появление блуждающих огней на старых кладбищах и болотах? Напишите уравнения химических реакций, сопровождающих это явление.

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

Phosphorus does not occur as a free element in nature because it is very chemically active in this form. That is why phosphorus was not discovered for a long time. The discovery of the isolated phosphorus was made by the alchemist Henning Brand in 1669. After a prolonged decomposition of a big amount of urea, Brand separated the liquid from the paste, heated the paste, then separated the forming salt and put the resulting substance in the cold water, thus obtaining the solid white phosphorus. Although he was able to prepare some pure elementary phosphorus by himself, Brand's experiment was not very effective. After that the experiment was upgraded by adding the sand, but the salt still had to be removed. Later, phosphorus was extracted from the remains of bones. In modern times the calcium phosphate and the coke are used instead.

### 5.3.7. Синтезы соединений фосфора

1. *Получение трихлорида и пентахлорида фосфора.* Соберите прибор (рис. 31). В сосуды 1 и 2 поместите по 0,2 г сухого красного фосфора. Из прибора сначала необходимо вытеснить воздух сухим углекислым газом, а затем заполнить его сухим хлором. Регулируя пламенем горелки нагревание фосфора в обеих пробирках и скорость поступления хлора с помощью зажима, получите в одном приемнике  $\text{PCl}_3$  (жидкое вещество), в другом –  $\text{PCl}_5$  (кристаллическое вещество). После того как в сосуде 1 появится 2–3 мл трихлорида фосфора, нагрейте его в пламени горелки и перегоните в сосуд 2.

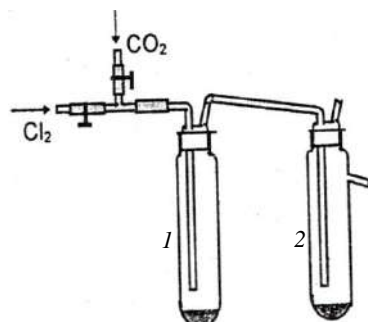


Рис. 31. Прибор для получения  $\text{PCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$

Снова соберите в сосуде 1 2–3 мл трихлорида фосфора, для уменьшения потери трихлорида вследствие испарения в сосуд 2 охладите сосуд 1 охлаждающей смесью, трубку сосуда 1 отсоедините, тут же закройте сосуд 1 пробкой или запаяйте  $\text{PCl}_3$  в пробирке. Если из трихлорида фосфора выкристаллизовывается вещество, значит, образовался пентахлорид фосфора, что обусловлено сильным потоком хлора через слой фосфора. Далее в сосуд 2 пропускайте хлор до полного перехода трихлорида в пентахлорид фосфора. Трубка, подводящая хлор, должна быть широкой, чтобы ее отверстие не забивалось кристаллами пентахлорида фосфора. После окончания реакции хлор из прибора вытесните углекислым газом, отсоедините сосуд 2 с  $\text{PCl}_5$  и плотно закройте его пробкой. Продукты сдайте преподавателю.

2. *Получение фосфорного ангидрида.* Соберите прибор (рис. 32). Все части прибора должны быть сухими.

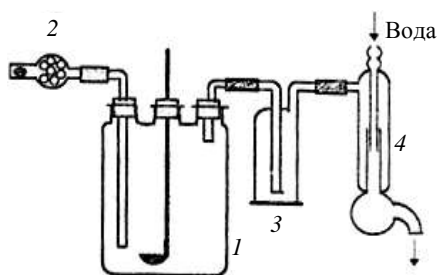


Рис. 32. Прибор для получения фосфорного ангидрида

К трехгорлой склянке 1 подсоедините хлоркальциевую трубку 2, заполненную безводным  $\text{CaCl}_2$ , и промывную склянку 3, соединенную с водоструйным насосом 4. В ложечку для сжигания положите красный фосфор, подожгите его пламенем горелки и внесите в трехгорлую склянку. Включите водоструйный насос. Осевшее в склянке вещество быстро соберите в сухой бюкс, закройте его

крышкой и поместите в кристаллизатор. Часть полученного  $P_4O_{10}$  растворите в воде и качественными реакциями (какими?) докажете присутствие фосфорной кислоты.

3. *Получение фосфористого ангидрида.* Соберите прибор (рис. 33).

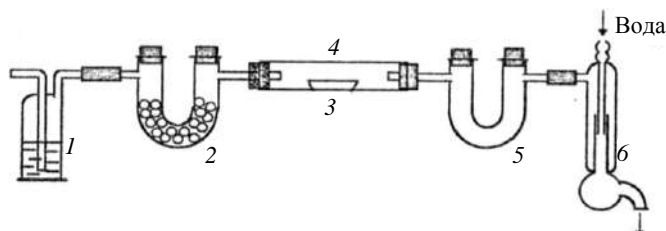


Рис. 33. Прибор для получения фосфористого ангидрида

В промывную склянку 1 налейте вазелиновое масло, в U-образную трубку 2 поместите кусочки высушенного хлорида кальция. В фарфоровую лодочку 3 положите кусочек белого фосфора величиной с маленькую горошину. Поместите лодочку в трубку 4 (из тугоплавкого стекла). Подсоедините приемник 5 к водоструйному насосу 6. Подожгите фосфор в лодочке прикосновением горячей стеклянной палочки, соедините трубку 4 с приемником 5 и включите водоструйный насос (очень слабо). Когда прореагирует  $\frac{4}{5}$  взятого фосфора (остаток фосфора необходим во избежание окисления продукта до  $P_2O_5$ ), отсоедините насос, соберите в сухой бюкс собравшийся в U-образной трубке фосфористый ангидрид, закройте бюкс крышкой и поместите в кристаллизатор. Растворите часть полученного фосфористого ангидрида в небольшом количестве дистиллированной воды, качественными реакциями (какими?) докажете присутствие в растворе фосфористой кислоты.

## 5.4. Элементы подгруппы мышьяка

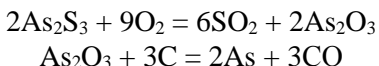
### 5.4.1. Теоретическая часть

**Мышьяк. Нахождение в природе, получение мышьяка и его применение, применение соединений мышьяка.** Мышьяк (лат. Arsenicum), As, русское название от слова «мышь» (препараты мышьяка применялись для истребления мышей и крыс). Алхимический символ мышьяка – винтом взвивающаяся вверх змея, мышьяк – коварное и убивающее вещество.



Содержание мышьяка в земной коре составляет 0,0005 % (мас.). Это рассеянный элемент, он редко встречается в самородном виде, в основном содержится в сульфидных рудах, сопутствуя многим металлам. Основные минералы:  $FeAsS$  (арсенопирит),  $As_4S_4$  (реальгар),  $NiAs$  (никелин). Получают

мышьяк, как сурьму и висмут, обжигом природных сульфидов с последующим восстановлением углем:

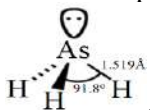


Мышьяк находит широкое применение. Он – компонент сплавов с медью, свинцом, оловом. Мышьяк особой чистоты (99,9999 %) используется для синтеза ряда ценных и важных полупроводниковых материалов – арсенидов и сложных алмазоподобных полупроводников. Сульфидные соединения мышьяка – аурипигмент и реальгар – используются в живописи в качестве красок и в кожевенной промышленности в качестве средств для удаления волос с кожи. Соединения мышьяка физиологически активны и ядовиты.

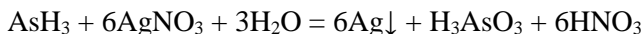
В калифорнийском озере Моно впервые найден живой организм, способный питаться мышьяком и заменять этим ядовитым элементом фосфор в ДНК.

**Свойства свободного мышьяка, соединения мышьяка.** Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. При нагревании на воздухе выше 400 °С мышьяк горит, образуя  $\text{As}_2\text{O}_3$ , непосредственно соединяется с галогенами, при нагревании с серой получают оранжево-красный  $\text{As}_4\text{S}_4$  и лимонно-желтый  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

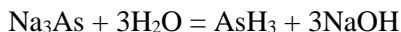
Арсин  $\text{AsH}_3$  – ядовитый бесцветный газ, молекула арсина имеет форму тригональной пирамиды с атомом мышьяка в вершине:



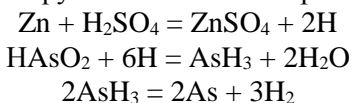
Арсин проявляет сильные восстановительные свойства:



В промышленности арсин получают восстановлением соединений мышьяка водородом в момент выделения, взаимодействием галогенидов мышьяка с  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  или другими гидридами, гидролизом арсенидов магния, цинка и др., например:



Применяется  $\text{AsH}_3$  для легирования полупроводниковых материалов мышьяком, а также для получения мышьяка высокой чистоты. Реакцию восстановления соединений мышьяка водородом в момент его выделения с последующим термическим разложением образовавшегося мышьяковистого водорода (реакция Марша) используют для обнаружения мышьяка в различных объектах:



Налеты мышьяка, которые образуются на стенках трубки, растворяются в свежеприготовленном растворе гипохлорита натрия:



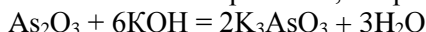
С кислородом мышьяк образует два оксида:  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Оксид  $\text{As}_2\text{O}_3$ , мышьяковистый ангидрид, получается при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковых руд; при растворении в воде он дает гидроксид мышьяка(III), или мышьяковистую кислоту:



Гидроксид мышьяка(III) амфотерен, но у него преобладают кислотные свойства. Ортомышьяковистая (или мышьяковистая) кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  в свободном состоянии не получена, известна лишь в водном растворе, в котором устанавливается равновесие:



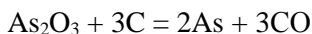
Это равновесие сильно смещено вправо, т.е. преобладающей формой является метамышьяковистая кислота  $\text{HAsO}_2$ , которая не выделена, но соли ее известны (например, метаарсенит натрия  $\text{NaAsO}_2$ ). При действии щелочей на  $\text{As}_2\text{O}_3$  получаются соли мышьяковистой кислоты – арсениты, например:



Соединения мышьяка(III) проявляют восстановительные свойства, при их окислении получают соединения мышьяка(V):



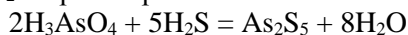
Но они могут быть и окислителями



Мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  при обычных условиях находится в твердом состоянии, хорошо растворима в воде. По силе мышьяковая кислота почти равна фосфорной. Соли ее, арсенаты, очень похожи на соответствующие фосфаты. Известны также мета- и двумышьяковая кислоты. При прокаливании мышьяковой кислоты (около  $200^\circ\text{C}$ ) получается оксид мышьяка(V), или мышьяковый ангидрид, в виде белой стеклообразной массы, около  $500^\circ\text{C}$  он разлагается на  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ . Кислотные свойства мышьяковой кислоты выражены значительно сильнее, чем у мышьяковистой. В этом проявляется общая закономерность, согласно которой с повышением степени окисления элемента кислотные свойства его гидроксидов усиливаются, а основные – ослабевают. Мышьяковая кислота образует средние (арсенаты) и кислые (гидро- и дигидроарсенаты) соли, например  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ . В кислой среде мышьяковая кислота и арсенаты проявляют окислительные свойства.

Галогениды мышьяка при обычных условиях представляют собой:  $\text{AsF}_5$  – газ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$  – бесцветные легколетучие жидкости;  $\text{AsI}_3$  – красные кристаллы. Трихлорид  $\text{AsCl}_3$  получают пропусканием сухого  $\text{HCl}$  над  $\text{As}_2\text{O}_3$  при  $180\text{--}200^\circ\text{C}$ .

Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, растворяются в царской водке. Сульфиды  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , проявляя кислотный характер подобно их оксидам, растворяются в сульфидах и полисульфидах аммония и щелочных металлов, образуя соли нестабильных тиомышьяковистой  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  и тиомышьяковой  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  кислот соответственно. Желтый сульфид  $\text{As}_2\text{S}_5$  осаждается при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  в раствор мышьяковой кислоты



**Сурьма. Нахождение сурьмы в природе, применение металлической сурьмы и соединений сурьмы.** Название antimonium дал сурьме Лавуазье, русское название этого элемента – сурьма – происходит от турецкого «сюрме», что переводится как «натирание» или «чернение бровей» (черная модификация трехсернистой сурьмы применялась как краска для бровей). Алхимики обнаружили, что в расплавленной сурьме растворяются почти все металлы. Сурьма – металл, пожирающий другие металлы, «химический хищник». Вероятно, поэтому алхимический символ сурьмы имеет вид фигуры волка с открытой пастью.



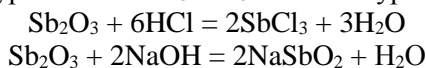
Известно более 120 минералов сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{PbCuSbS}_3$ ,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ,  $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$  и др.), в том числе самородная сурьма. Промышленное значение имеет минерал антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Металлическая сурьма из-за своей хрупкости применяется редко. Однако, поскольку сурьма увеличивает твердость других металлов (олова, свинца) и не окисляется при обычных условиях, нередко ее вводят в состав различных сплавов. Число сплавов, в которые входит сурьма, близко к двумстам. Наиболее известные сплавы сурьмы – типографский, подшипниковые сплавы. Чистую сурьму используют для получения антимонидов ( $\text{AlSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InSb}$ ). Интерметаллические соединения сурьмы с алюминием, галлием, индием обладают полупроводниковыми свойствами. Сурьма вводится в состав одного из самых важных полупроводников – германия, придавая ему электронную проводимость. Широкое применение нашли и соединения сурьмы: сульфиды сурьмы используются при производстве спичек и в резиновой промышленности; оксиды сурьмы – при производстве огнеупорных соединений, керамических эмалей, стекол, красок; ядовитый стибин, или сурьмянистый водород  $\text{SbH}_3$ , применяется в качестве фумиганта для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Известно, что сурьма образует связи с атомами серы (например, реагирует с SH-группами ферментов) в организме, что обуславливает ее высокую токсичность. Но, несмотря на это, некоторые ее соединения широко применяются в медицине, главным образом как отхаркивающие и рвотные. Одно из соединений сурьмы,  $\text{K}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , называется рвотным камнем.

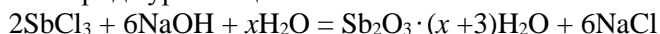
**Свойства сурьмы, соединения сурьмы.** Сурьма известна в кристаллической и трех аморфных формах. По внешнему виду кристаллическая, или серая, сурьма – типичный блестящий металл серебристо-белого цвета с легким синеватым оттенком. Серая сурьма имеет слоистую структуру, где каждый атом Sb пирамидально связан с тремя соседями по слою и имеет трех ближайших соседей в другом слое. При обычных условиях устойчива именно эта форма сурьмы. В отличие от большинства металлов, сурьма хрупка, легко раскалывается, истирается в порошок и не поддается ковке. Таким образом, металлические свойства у сурьмы выражены слабо, но и свойства неметалла присущи ей далеко не в полной мере. В обычных условиях чистая сурьма устойчива, на воздухе не окисляется и сохраняет свою блестящую поверхность даже в присутствии



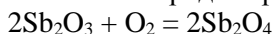
влаги. Соединения сурьмы с кислородом имеют состав  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Взаимодействуя с кислородом при температуре выше  $630^\circ\text{C}$ , сурьма образует оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Это типичный амфотерный оксид с некоторым преобладанием основных свойств, малорастворим, реагирует со щелочами и кислотами, в сильных кислотах оксид сурьмы(III) растворяется с образованием солей сурьмы(III), в щелочах – с образованием солей сурьмянистой  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  или метасурьмянистой  $\text{HSbO}_2$  кислот:



Соли невыделенной метасурьмянистой кислоты – метаантимониты – обладают восстановительными свойствами, антимонаты(III) щелочных металлов, в особенности калия, растворимы в воде, в отличие от остальных антимонитов. Гидроксид сурьмы(III) образуется в виде гидратированного оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при действии на хлорид сурьмы щелочью:

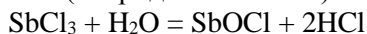


При нагревании  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  выше  $700^\circ\text{C}$  в кислороде образуется оксид состава  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ :



Он одновременно содержит атомы сурьмы в трех- и пятивалентном состоянии.

Сурьма легко растворяется в царской водке, с азотом не реагирует. Хорошо известно соединение сурьмы с водородом – сурьмянистый водород (стибин);  $\text{SbH}_3$  – бесцветный ядовитый газ, образующийся при действии раствора  $\text{HCl}$  на антимониды магния или цинка. Стибин медленно разлагается при комнатной температуре на сурьму и водород, используется для получения сурьмы высокой чистоты. С серой сурьма соединяется при сплавлении, известны два сульфида –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . С галогенами сурьма дает соединения типа  $\text{SbI}_3$  ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ) и  $\text{SbI}_5$  (пентабромидов и пентайодидов не образует). В ряде случаев сурьма образует химические соединения с металлами, например  $\text{Na}_3\text{Sb}$ ,  $\text{NaSb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{KSb}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{FeSb}_2$ ,  $\text{CuSb}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Sb}_3$ ,  $\text{NiSb}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ . Сурьма устойчива по отношению к воде и разбавленным кислотам. Концентрированные соляная и серная кислоты медленно растворяют сурьму с образованием хлорида  $\text{SbCl}_3$  и сульфата  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ . Последнее соединение получают растворением сурьмы в олеуме, нитрат сурьмы(III) также получают косвенным путем. В воде соли трехвалентной сурьмы гидролизуют с образованием полимерных оксо- и гидроксоформ. Осадку, образующемуся при гидролизе хлорида сурьмы(III), приписывают формулу  $\text{SbOCl}$  (хлорид антимонила):



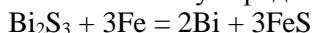
Но в слоистой структуре оксохлорида отсутствуют ионы  $\text{SbO}^+$ . С концентрированной азотной кислотой сурьма образует малорастворимую  $\beta$ -сурьмяную кислоту  $\text{HSbO}_3$ :



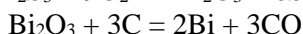
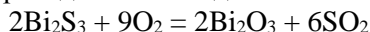
Фактически состав этого соединения можно выразить в виде гидратированного оксида  $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Имеются малорастворимые соли сурьмяной кислоты – антимонаты(V) ( $\text{MSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}$  –  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ), получающиеся при нагревании порошкообразной сурьмы с нитратами или хлоратами щелочных металлов.

Итак, свойства низшего оксида сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  говорят о том, что сурьма – металл. Однако высший оксид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  является оксидом с четко выраженными кислотными свойствами, что говорит в пользу того, что сурьма все же неметалл.

**Нахождение висмута в природе, получение металла, применение металлического висмута и соединений висмута.** Свое название элемент висмут, Bi, получил от древнегерманского слова «висмут», что значит «белый металл». Висмут известен с XV в., но его долго принимали за разновидность олова, свинца или сурьмы. Висмут – малораспространенный элемент; содержание его в земной коре всего  $2 \cdot 10^{-5} \%$  по массе. Источником его получения служат свинцовые, оловянные и другие руды, где он содержится как примесь. При промышленном получении висмута рудные концентраты перерабатывают гидрометаллургически, иногда их подвергают металлотермической обработке, используя в качестве восстановителей кальций или магний. Для очистки висмута применяют экстракцию, электрохимические методы. Высокое сродство к сере, способность существовать в свободном состоянии и склонность к образованию основных солей определяют важнейшие формы нахождения висмута в природе. В природе металл иногда встречается в свободном виде; основными минералами являются висмутин (висмутовый блеск)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , козалиит  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , бисмит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Висмут получают сплавлением его сульфида с железом:



Получают металл и при проведении последовательных процессов:

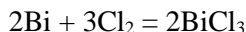


Висмут используют в качестве компонента легкоплавких сплавов (у известного сплава Вуда температура плавления ниже температуры кипения воды), при изготовлении легкоплавких предохранителей. Ферромагнитные сплавы висмута с марганцем идут на изготовление мощных постоянных магнитов. Соединения висмута (например,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) применяют в стекловарении и керамике, в фармацевтической промышленности, в качестве катализаторов. Органические соединения висмута (дерматол, ксероформ) применяются в виде мазей как обеззараживающие и высушивающие средства для лечения ран, труднозаживающих язв.

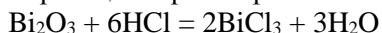
**Свойства металлического висмута, соединения висмута.** Висмут – серебристо-серый металл с розоватым оттенком. Природный висмут состоит из одного нуклида  $^{209}\text{Bi}$ . При обычных условиях существует только одна ромбоэдрическая модификация висмута; он хрупок, легко растирается в порошок, диамагнетик.

При взаимодействии висмута с металлами образуются висмутиды ( $\text{Na}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  и др.), при сплавлении с серой – сульфид  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , обладающий полупроводниковыми свойствами, малорастворимый в воде, разбавленных минеральных кислотах, сульфиде аммония, сульфидах и полисульфидах щелочных металлов. Получают его осаждением сероводородом из растворов солей трехвалентного висмута. Известны галогениды висмута состава  $\text{BiI}_3$ , пентафторид

$\text{BiF}_5$ , а также оксогалогениды состава  $\text{BiOГ}$  ( $\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Хлорид висмута получают прямым синтезом при  $200^\circ\text{C}$ :



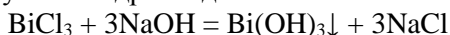
Можно получить  $\text{BiCl}_3$  и по реакции в растворе:



Газообразная молекула  $\text{BiCl}_3$  представляет собой тригональную пирамиду; находящийся в вершине атом висмута имеет неподеленную электронную пару.

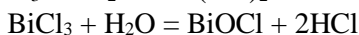
При действии кислот на сплав висмута с магнием образуется висмутин  $\text{BiH}_3$ , неустойчивый газ, который медленно разлагается даже при обычной температуре.

В сухом воздухе висмут не окисляется, во влажном – постепенно покрывается пленкой оксидов. При нагревании выше  $1000^\circ\text{C}$  сгорает с образованием основного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который растворяется в кислотах. Получены также оксиды состава  $\text{Bi}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_6\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_8\text{O}_{11}$ . При окислении хлором суспензии  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в водном растворе  $\text{KOH}$  при нагревании образуется  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Действием щелочей на растворы солей висмута(III) получают гидроксид:

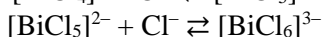
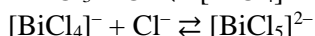
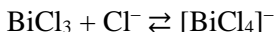


Осадок имеет переменный состав, вероятен и состав  $\text{BiOOH}$ . Гидроксид проявляет основные свойства, малорастворим в воде, концентрированных щелочах, ему соответствует ряд солей висмута(III).

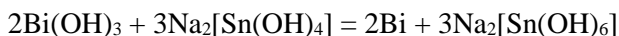
Поскольку в ряду напряжений висмут стоит правее водорода, то в разбавленной серной и соляной кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах сопровождается образованием солей висмута(III) и выделением  $\text{SO}_2$  и оксидов азота соответственно. При понижении кислотности растворов солей висмута(III) ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  и др.) при  $\text{pH} > 2$  ион  $\text{Bi}^{3+}$  (устойчив только в сильноокислых растворах) гидролизует с образованием многоядерных оксокаатионов (например,  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ ). Ранее считали, что гидроксосоли содержат ион  $\text{BiO}^+$  – висмутил-катион, но установлено, что в гидроксосолях содержатся октаэдрические катионы  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ ,  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ . В качестве продукта гидролиза хлорида висмута часто указывают гидроксохлорид или оксохлорид:



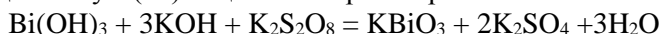
В солянокислых растворах  $\text{BiCl}_3$  более устойчив к гидролизу из-за склонности к образованию хлоридных комплексов:



Соединения висмута в низших степенях окисления имеют основной характер; для оксосоединений трехвалентного висмута присущи окислительные свойства:



Соединения пентавалентного висмута имеют кислотный характер, висмутовая кислота  $\text{HBiO}_3$  неизвестна, а висмутаты(V) можно получить окислением оксида или гидроксида висмута(III) в щелочном растворе:



Висмутаты являются сильными окислителями:



Растворимые соли висмута ядовиты.

#### 5.4.2. Подготовка к лабораторной работе

1. В чем причина того, что химические свойства фосфора во многом близки к свойствам мышьяка и резко отличаются от химических свойств азота?

2. Какие последовательные реакции нужно провести для получения  $\text{As}_2\text{S}_5$  из  $\text{NaAsO}_2$ ? Напишите уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Какими реакциями можно отделить  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  от  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ? Как можно разделить все три сульфида?

5. Углы между связями у гидридов элементов пятой группы изменяются в следующей последовательности:  $\text{NH}_3 - 107,3^\circ$ ;  $\text{PH}_3 - 93,3^\circ$ ;  $\text{AsH}_3 - 91,8^\circ$ ;  $\text{SbH}_3 - 91,3^\circ$ . Как объяснить резкое отличие в углах у молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{PH}_3$ ? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе?

6. Почему при хранении гидроарсената натрия  $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , применяемого в качестве фармакопейного препарата, важно помнить, что препарат является кристаллогидратом?

7. Каков состав «рвотного камня»?

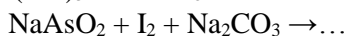
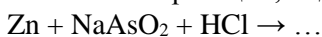
8. Запишите уравнения реакции Марша.

9. Как необходимо готовить водные растворы хлоридов и нитратов сурьмы(III) и висмута(III)? Дайте пояснения.

10. Сравните гидролизуемость  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ , запишите уравнения реакций гидролиза.

11. Как и сколько граммов сульфида мышьяка(III) можно получить из 100 мл раствора, содержащего 10 % (мас.) тиоарсенита натрия (плотность раствора  $1,12 \text{ г/см}^3$ )?

12. Напишите уравнения химических реакций, подберите коэффициенты:

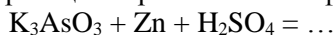


### 5.4.3. Образец теста

1. Для получения чистых веществ в промышленности оксиды мышьяка и сурьмы восстанавливают веществом:

- а) водородом;                      б) магнием;                      в) кальцием;  
г) углем;                      д) оксидом углерода(II).

2. Закончите уравнение реакции и расставьте коэффициенты:



3. Укажите свойства, по которым можно отличить мышьяковое зеркало и сурьмяное зеркало, образующиеся при проведении реакции Марша.

4. В ряду висмут(III), сурьма(III), мышьяк(III) наблюдается:

- а) усиление окислительных свойств;  
б) ослабление окислительных свойств;  
г) ослабление восстановительных свойств.

5. Все простые вещества подгруппы мышьяка (As, Sb, Bi) взаимодействуют с соединением:

- а) NaOH (сплавнение);                      б) HCl (конц.);                      в) HNO<sub>3</sub> (конц.).

### 5.4.4. Лабораторная работа 7. Свойства металлических сурьмы и висмута, соединения элементов

#### *Сурьма.*

#### *Свойства металлической сурьмы*

1. *Взаимодействие сурьмы с хлором.* В пробирке, закрытой резиновой пробкой с газоотводной трубкой, получите хлор по реакции взаимодействия  $\text{MnO}_2$  с концентрированной соляной кислотой. Наполните хлором сухую пробирку и с кончика шпателя стряхните в нее небольшое количество порошкообразной сурьмы. Наблюдайте вспышку при протекании реакции сурьмы с хлором. Напишите уравнения реакций, учитывая, что при хлорировании сурьмы (как и фосфора) в зависимости от температуры и скорости пропускания хлора получается та или иная смесь  $\text{SbCl}_5$  и  $\text{SbCl}_3$ .

2. *Взаимодействие металлической сурьмы с азотной кислотой.* В пробирку внесите 5–6 крупинок металлической сурьмы и 5–6 капель  $\text{HNO}_3$  (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>). Закрепите пробирку в штативе и нагревайте слабым пламенем горелки до начала выделения газа. Нагревание прекратите, отметьте окраску полученного вещества. При написании уравнения реакции считайте условно, что сурьма окисляется до ортосурьмяной кислоты  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ . Содержимое пробирки оставьте для следующего опыта.

#### *Свойства гидроксида сурьмы(V)*

3. *Отношение гидроксида сурьмы(V) к кислотам и щелочам.* Полученный в предыдущем опыте белый осадок  $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  промойте водой 2–3 раза, отцентрифугируйте, пипеткой уберите раствор. К промытому осадку прибавьте

7–8 капель дистиллированной воды, размешайте стеклянной палочкой и разделите суспензию пополам в две пробирки. В одну пробирку по каплям прибавляйте концентрированную  $\text{HCl}$ , в другую – 2 моль/л раствор щелочи до растворения осадков с образованием  $\text{H[SbCl}_6\text{]}$  и  $\text{Na[Sb(OH)}_6\text{]}$  соответственно. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида сурьмы(V).

### ***Получение и свойства соединений сурьмы(III)***

4. *Получение гидроксида сурьмы(III), отношение его к кислотам и щелочам.* В пробирку внесите 5–6 капель раствора  $\text{SbCl}_3$ , по каплям прибавляйте 2 моль/л раствор  $\text{NaOH}$  до выделения обильного осадка. Отметьте цвет осадка, разделите его на две части. К одной части осадка прибавьте несколько капель 2 моль/л раствора  $\text{HCl}$ , к другой – 2 моль/л раствора  $\text{NaOH}$  до растворения осадков. Сохраните щелочной раствор тетрагидроксоантимонита натрия  $\text{Na[Sb(OH)}_4\text{]}$  для последующего опыта. Приведите схему равновесия диссоциации гидроксида сурьмы(III). Объясните, как повлияет на это равновесие добавление избытка кислоты и щелочи. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида сурьмы(III).

5. *Восстановительные свойства гидроксиантимонита натрия.* К полученному в предыдущем опыте щелочному раствору гидроксиантимонита прибавьте несколько капель аммиачного раствора нитрата серебра, раствор слегка подогрейте. Наблюдайте выделение металлического серебра.

6. *Гидролиз соли трехвалентной сурьмы.* В пробирку внесите 3–4 капли насыщенного прозрачного раствора хлорида сурьмы(III) и, перемешивая стеклянной палочкой, прибавляйте по каплям дистиллированную воду до выпадения осадка оксохлорида сурьмы  $\text{SbOCl}$ . К осадку по каплям добавьте раствор  $\text{HCl}$ , наблюдайте растворение осадка. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакции гидролиза хлорида сурьмы(III), протекающего с образованием основного хлорида сурьмы  $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl}$ , затем превращающегося в осадок оксохлорида сурьмы  $\text{SbOCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Объясните, почему  $\text{SbOCl}$  растворяется в растворе  $\text{HCl}$ .

### ***Сульфиды и тиосоли сурьмы***

7. *Получение и свойства сульфида и тиосоли трехвалентной сурьмы.* В пробирку внесите 3–4 капли насыщенного раствора хлорида сурьмы(III) и прибавляйте по каплям сероводородную воду или разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  до образования осадка. Отметьте цвет образовавшегося осадка  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Промойте осадок дистиллированной водой, разделите его на две части. К части осадка добавляйте по каплям раствор сульфида аммония (или натрия) до растворения осадка. На какие свойства указывает способность  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  растворяться в избытке  $\text{Na}_2\text{S}$ ? К полученному раствору прибавляйте по каплям 2 моль/л раствор  $\text{HCl}$ , слегка нагрейте смесь, отметьте выпадение осадка сульфида сурьмы(III). Устойчива ли тиосурьмянистая кислота?

8. *Получение и свойства сульфида и тиосоли пятивалентной сурьмы.* В пробирку с оставшейся частью осадка  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (полученного в предыдущем опыте) по каплям прибавляйте раствор полисульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ , пробирку осто-

можно нагрейте. Отметьте растворение осадка и помутнение раствора (выпадает сера). К полученному раствору тиосоли сурьмы(V) по каплям добавляйте 2 моль/л раствор HCl и слегка нагрейте смесь. Что наблюдается? При написании уравнения реакции полисульфид условно считайте дисульфидом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . Какие свойства проявляет ион  $\text{S}_2^{2-}$  в реакции с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ?

## **Висмут**

### **Получение металлического висмута и его свойства**

1. *Получение висмута восстановлением из его солей.* В пробирку внесите 3–4 капли раствора хлорида двухвалентного олова  $\text{SnCl}_2$  и по каплям 2 моль/л раствор NaOH до полного растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова. К полученному раствору тетрагидроксостаннита натрия  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  добавьте 3–4 капли раствора соли трехвалентного висмута, раствор слегка подогрейте. Отметьте выпадение черного осадка металлического висмута, который необходимо сохранить для следующего опыта.

2. *Взаимодействие металлического висмута с азотной кислотой.* Промойте водой полученный в предыдущем опыте висмут, к осадку прибавьте 5–6 капель концентрированной азотной кислоты. Пробирку слегка нагрейте и наблюдайте реакцию растворения висмута. Какой газ при этом выделяется?

### **Получение и свойства соединений висмута(III)**

3. *Получение гидроксида висмута(III), отношение его к кислотам и щелочам.* В пробирку внесите 4–6 капель раствора соли висмута и по каплям 2 моль/л раствор NaOH до выпадения осадка. Осадок разделите на две части. К одной части прибавьте по каплям 2 моль/л раствор  $\text{HNO}_3$  до полного растворения осадка, к другой – несколько капель 2 моль/л раствора NaOH. Отметьте наблюдаемое, сделайте вывод о свойствах гидроксида висмута(III), сравните его свойства со свойствами гидроксида сурьмы(III).

4. *Гидролиз соли висмута.* В пробирку внесите 4–5 капель насыщенного прозрачного раствора хлорида висмута и добавьте 10 капель дистиллированной воды. Стеклопалочкой потрите о стенку пробирки. Наблюдается помутнение раствора. Напишите в ионном и молекулярном виде уравнение реакции гидролиза  $\text{BiCl}_3$ , протекающего с образованием основной соли  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и дальнейшим разложением ее на  $\text{BiOCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

5. *Получение иодида висмута(III) и его комплексного соединения.* В пробирку внесите 2–3 капли раствора соли висмута и прибавляйте по каплям раствор иодида калия до выпадения черного осадка. К полученному осадку прибавляйте раствор KI до полного растворения  $\text{BiI}_3$  с образованием комплексного соединения  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ . К полученному раствору  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  добавляйте по каплям воду и наблюдайте вторичное выпадение  $\text{BiI}_3$  из-за разрушения комплексного соединения. Добавьте еще несколько капель воды и нагрейте содержимое пробирки. Отметьте образование оранжевого осадка  $\text{BiOI}$ , являющегося продуктом гидролиза  $\text{BiI}_3$ . Напишите уравнения всех проделанных реакций и выражение для

константы устойчивости комплексного иона  $[\text{BiI}_4]^-$ . Объясните, почему добавление воды способствует разрушению комплекса. Какие факторы повлияли на усиление процесса гидролиза иодида висмута?

6. *Получение и свойства сульфида висмута(III)*. К 5–7 каплям раствора соли висмута(III) добавьте по каплям сероводородную воду или раствор сульфида аммония или натрия. Отметьте выделение темно-коричневого осадка  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Осадок сульфида висмута промойте водой, разделите на две части. К одной части добавьте несколько капель сернистого аммония. Что наблюдается? Объясните различное отношение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  к избытку  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . К другой части сульфида висмута по каплям добавляйте конц.  $\text{HNO}_3$  до растворения осадка. Если осадок растворяется плохо, пробирку слегка подогрейте. Напишите уравнения реакций. Учтите, что при окислении  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  сульфид-ион окисляется до сульфат-иона, а азотная кислота восстанавливается до  $\text{NO}$ .

### ***Восстановительные свойства соединений сурьмы(III) и висмута(III)***

7. *Взаимодействие хлорида сурьмы(III) и нитрата висмута(III) с перманганатом калия*. В две пробирки поместите по 4–5 капель раствора перманганата калия и по 4 капли 2 моль/л раствора соляной кислоты. В одну из пробирок добавьте 3–5 капель раствора  $\text{SbCl}_3$ , в другую – столько же раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Отметьте обесцвечивание раствора в первой пробирке. Протекает ли аналогичная реакция во второй пробирке? Напишите уравнение реакции восстановления  $\text{KMnO}_4$  до  $\text{MnCl}_2$  и окисления  $\text{SbCl}_3$  до  $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ . Отметьте различную восстановительную способность ионов  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ .

### ***Соединения пятивалентного висмута***

8. *Окисление соединений трехвалентного висмута до пятивалентного состояния (опыт под тягой выполняется двумя студентами для всей группы в присутствии преподавателя)*. В маленький тигель внесите 4–5 капель раствора соли трехвалентного висмута, добавьте 0,5 мл 2 моль/л раствора щелочи и 4–6 капель бромной воды. Тигель поставьте на сетку и нагревайте на небольшом пламени горелки до образования светло-коричневого осадка, в основном состоящего из метависмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ . Напишите уравнение реакции, изобразите структурную формулу  $\text{NaBiO}_3$ .

9. *Окислительные свойства пятивалентного висмута*. В конической пробирке к 3–4 каплям раствора сульфата марганца(II) добавьте 2–3 капли концентрированной азотной кислоты и на кончике шпателя – порошок висмутата натрия. В случае необходимости добавьте немного воды и раствор отцентрифугируйте. Отметьте появление фиолетовой окраски марганцовой кислоты  $\text{HMnO}_4$ . Составьте уравнение реакции, используя метод полуреакций, укажите окислитель и восстановитель.



#### 5.4.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Объясните, за счет чего происходят последовательное увеличение координационного числа, появление металлического блеска, уменьшение хрупкости и возрастание электропроводности простых веществ в ряду элементов P–As–Sb–Bi.

2. Оксохлорид мышьяка(V)  $\text{AsOCl}_3$  удалось получить лишь в 2000 г. низкотемпературным окислением трихлорида мышьяка озоном. Как объяснить низкую устойчивость этого соединения по сравнению с оксохлоридами фосфора и сурьмы?

3. Отчего пошло другое название сурьмы – «антимониум», что означает «противомонашеский»?

4. Давление влияет на висмут иначе, чем на «нормальные» металлы. С ростом давления температура плавления висмута понижается, а у большинства металлов – растет. С какими физическими свойствами связано это явление?

5. Каков механизм противоспирохетозного действия соединений висмута? Спирохеты – возбудители сифилиса.

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

Arsenic is a chemical element with atomic symbol As, the atomic number 33 and the atomic weight of 74,92. Arsenic can be found in many minerals, usually in tandem with sulfur and metals, and it also occurs in the pure elementary crystalline form. It was firstly described by Albert the Great in 1250. Arsenic is a metalloid. It can occur in many allotropic modifications, but only the grey arsenic has an important application in industry. The primary application of metal arsenic is in the hardening of copper and lead alloys (for example, in car batteries). Arsenic is a *p*-type dopant in semiconductor electronic devices, and also in conjunctions of optoelectronic electronic devices; gallium arsenide is the most widespread compound in the production of semiconductors after the doped silicon. Arsenic and its compounds, especially arsenic anhydride, are used in the production of pesticides (for the wood products treatment), herbicides and insecticides. However, these applications are becoming less frequent. As it is known, arsenic is poisonous for the complex organisms, but some strains of bacteria can use its compounds as respiratory metabolites. The contamination of the underground waters with arsenic is a problem that affects millions of people all over the world.

#### 5.4.6. Синтезы соединений сурьмы и висмута

1. *Получение треххлористой сурьмы.* Под тягой соберите прибор (рис. 34). К колбе Вюрца присоедините изогнутую трубку типа аллонжа так, чтобы горизонтальная часть трубки была несколько наклонена к колбе. В трубку поместите кусочки сурьмы и закройте неплотно пробкой. Соберите прибор для получения хлора и через отводную трубку присоедините его к колбе Вюрца. Сухой хлор небольшими порциями пропускайте через собранный прибор.

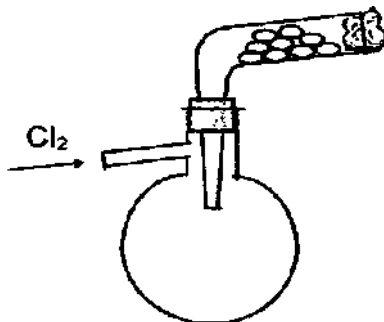


Рис. 34. Прибор для синтеза треххлористой сурьмы

Хлор взаимодействует с сурьмой, и образуется жидкая смесь  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ , которая стекает в колбу Вюрца. По окончании реакции выньте аллонж, отсоедините прибор для получения хлора, в колбу Вюрца со смесью хлоридов внесите несколько кусочков металлической сурьмы. Закройте колбу Вюрца пробкой и нагревайте 20–30 мин на водяной бане, затем насыпьте в колбу еще немного порошка сурьмы и нагревайте 10 мин до полного восстановления примеси  $\text{SbCl}_5$  в  $\text{SbCl}_3$ . Содержимое колбы перегоните, собирая фракцию с  $t_{\text{кип}} = 218\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ ; приемник должен быть защищен от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой.

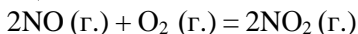
2. *Получение азотнокислого висмута.* Нитрат висмута можно получить растворением металлического висмута в азотной кислоте:



В фарфоровую чашку (под тягой) внесите 6 мл воды, 6 мл  $\text{HNO}_3$  (плотность  $1,40\text{ г/см}^3$ ) и нагрейте раствор до  $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем постепенно прибавляйте 5 г гранулированного висмута. Чашку закройте часовым стеклом. По окончании реакции смесь отфильтруйте, собирая фильтрат в колбу, которую предварительно сполосните раствором  $\text{HNO}_3$  (для предотвращения процесса гидролиза). К оставшемуся в чашке нерастворенному металлу добавьте еще 2 мл  $\text{HNO}_3$  и 2 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , нагрейте до  $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем смесь отфильтруйте в колбу с ранее полученным раствором. Раствор упарьте при температуре  $65\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$  до плотности, равной  $1,9\text{ г/см}^3$ , и охладите льдом при перемешивании. Выпавшие кристаллы  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  отфильтруйте на воронке Бюхнера и высушите при  $40\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ . Нитрат висмута представляет собой бесцветные кристаллы триклинной структуры в форме призм с плотностью  $2,83\text{ г/см}^3$ . При  $75,5\text{ }^\circ\text{C}$  соль плавится в кристаллизационной воде с образованием основной соли, при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  – разлагается с выделением  $\text{NO}_2$ .

## 5.5. Задания для самостоятельной работы

1. Установлено, что реакция



является реакцией третьего порядка. Напишите уравнение скорости реакции и рассчитайте, как изменится скорость реакции при увеличении общего давления смеси в два раза.

2. Какие продукты получаются, когда в жидкий аммиак вносят указанные вещества и затем испаряют растворитель: калий, кальций, сера, безводный  $\text{NiI}_2$ ?

3. Растворы аммиака разной концентрации имеют следующие значения pH:

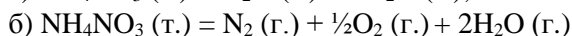
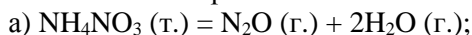
C, моль/л	1	0,1	0,001
pH	11,6	11,1	10,6

Какой это электролит – слабый или сильный? Докажите расчетами.

4. Фторид аммония является одним из немногих веществ, обладающих значительной растворимостью во льду, образуя с последним твердые растворы. Чем объясняется это явление?

5. Какое количество энергии освободится при взрыве  $\text{HN}_3$  ( $\Delta H_f^\circ = 294$  кДж/моль), если при этом образуются молекулярный водород и азот?

6. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:



Какая схема более вероятна? Покажите это расчетами. Как реакция зависит от условий?

7. В 0,1 моль/л растворе азотистой кислоты pH 2,167. Вычислите константу диссоциации кислоты.

8. Приведите примеры основных, амфотерных и кислотных нитридов, укажите их отношение к воде.

9. Сернистые соединения азота при гидролизе выделяют аммиак и образуют кислородные кислоты серы. Напротив, при гидролизе сульфидов фосфора наряду с кислородными кислотами фосфора образуется сероводород. Какие можно сделать выводы о распределении заряда на атомах азота и фосфора в этих соединениях?

10. Напишите уравнение самоионизации жидкого аммиака и укажите вещества, которые в жидком аммиаке играют роль кислот и оснований.

11. Укажите тип гибридизации орбиталей атома азота в нитриде хлора  $\text{Cl}_3\text{N}$ , фториде азота  $\text{NF}_3$  и форму их газообразных молекул. Как поляризован атом азота в указанных соединениях? Подтвердите это уравнениями гидролиза  $\text{Cl}_3\text{N}$  и  $\text{NF}_3$ .

12. Напишите уравнения реакций горения меди, серы в атмосфере  $\text{NO}_2$ , а также растворения  $\text{NO}_2$  в растворе  $\text{NaOH}$ .

13. Объясните различия в свойствах  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{PH}_4\text{F}$ : фторид аммония является устойчивым кристаллическим веществом, а фторид фосфония полностью диссоциирует на фосфин и фтороводород при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ .

14. Объясните образование химической связи в молекуле  $\text{PCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$ .

15. Найдите значение константы равновесия  $K_c$  реакции диссоциации  $\text{PCl}_5$  при 500 К, когда исходная концентрация  $\text{PCl}_5$ , равная 1 моль/л, уменьшилась до 0,46 моль/л:



16. Какова формула оксида азота, в котором массовая доля кислорода составляет 36,36 %?

17. Растворы фосфатов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , содержащие 1 % (мас.) соли, имеют следующие значения pH: 12,1; 8,9; 4,6. Дайте объяснения этому факту.

18. У какой из молекул,  $\text{NH}_3$  или  $\text{AsH}_3$ , дипольный момент больше? Дайте объяснения, найдите в справочной литературе величины дипольных моментов соответствующих молекул.

## Тема 6. ХИМИЯ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, БОРА

### 6.1. Теоретическая часть

**Сравнительная характеристика элементов.** Атомы элементов главной подгруппы четвертой группы C, Si, Ge, Sn, Pb в основном состоянии имеют электронные конфигурации и характеристики, приведенные в табл. 15, на внешнем электронном уровне у атомов имеется четыре валентных электрона  $ns^2np^2$ .

Таблица 15

**Характеристики атомов элементов  
главной подгруппы четвертой группы**

Атом	Электронная конфигурация	$r_a$ , Å (струк. алмаза)	$E_{и1}$ , кДж/моль	ЭО (по Полингу)	$E_{EA}$ , кДж/моль	СО
C	[He] $2s^22p^2$	0,77	1086	2,5	119,7	+4, +2, -4
Si	[Ne] $3s^23p^2$	1,17	786	1,8	138,1	+4, +2, -4
Ge	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$	1,22	762	1,8	116,0	+4, -4
Sn	[Kr] $4d^{10}5s^25p^2$	1,40	709	1,8	116,0	+4, +2, -4
Pb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	1,46	716	1,9	35,0	(+4), +2, -4

В подгруппе с ростом порядкового номера элемента уменьшается энергия ионизации атома, увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются: углерод и кремний – неметаллы, германий, олово, свинец – металлы. Элементы этой подгруппы проявляют как положительную, так и отрицательную степени окисления: -4, +2, +4; имеются оксиды общей формулы  $ЭО_2$  и  $ЭО$ , водородные соединения –  $ЭН_4$ . Гидроксиды углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидроксиды остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у гидроксида германия ( $H_2GeO_3$ ), а основные – у гидроксида свинца ( $Pb(OH)_4$ ). От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений  $ЭН_4$ : метан  $CH_4$  является прочным веществом, а плюмбан  $PbH_4$  в свободном виде не выделен.

Бор для третьей группы периодической системы является типическим элементом. В табл. 16 приведены электронные конфигурации и характеристики атомов элементов главной подгруппы третьей группы.

Таблица 16

**Характеристики атомов элементов  
главной подгруппы третьей группы**

Атом	Электронная конфигурация	$r_a$ , Å	$E_{и1}$ , кДж/моль	ЭО (по Полингу)	СО
B	[He] $2s^22p^1$	0,91	801	2,0	+3
Al	[Ne] $3s^23p^1$	1,43	578	1,5	+3
Ga	[Ar] $3d^{10}4s^24p^1$	1,39	579	1,6	+ 1, +3
In	[Kr] $4d^{10}5s^25p^1$	1,66	558	1,7	+ 1, +2, +3
Tl	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	1,71	589	1,8	+ 1, +3

Хотя на внешнем электронном уровне у всех атомов элементов подгруппы одинаковое число валентных электронов  $ns^2np^1$ , но наличие предвнешней 2-, 8-электронной структуры типа благородного газа у В и Al и 18-электронной – у Ga, In и Tl приводит к различию их свойств. У более легких В и Al отличие в поведении валентных  $s$ - и  $p$ -электронов незначительно, и элементы проявляют одну стабильную степень окисления +3. С ростом атомного номера и, соответственно, размеров атома уменьшается возможность проявления высшей степени окисления; соединения таллия со степенью окисления +1 более устойчивы, чем со степенью окисления +3 (окислители). В главной подгруппе третьей группы происходит постепенный переход от неметаллических свойств (В) к металлическим (Tl). Элементы подгруппы IIIA со степенью окисления +3 образуют оксиды и гидроксиды, заметно отличающиеся по кислотно-основным свойствам с изменением атомного номера:  $B(OH)_3$  – кислотный гидроксид,  $Al(OH)_3$  проявляет амфотерные свойства, у остальных трех элементов гидроксиды проявляют основные свойства, а одновалентный таллий образует сильное основание  $TlOH$ .

Сравнительное рассмотрение химии углерода, кремния и бора дает возможность продемонстрировать закономерности периодической системы химических элементов. С этой целью приведем некоторые характеристики для атомов В, С и Si (табл. 17).

Таблица 17

Характеристики атомов В, С и Si

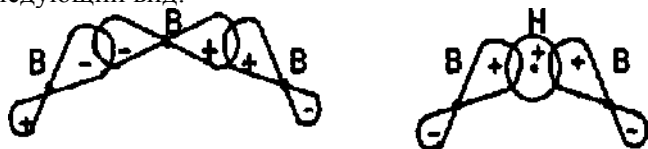
Элемент	В	С	Si
Ковалентный атомный радиус, А	0,88	0,77	1,17
Электроотрицательность по Полингу	2,0	2,5	1,8
Число валентных электронов	3	4	4
Число валентных атомных орбиталей	4	4	9
Возможный тип гибридизации атома	$sp^2$	$sp, sp^2, sp^3$	$sp^3, sp^3d^2$
Соотношение числа электронов и числа орбиталей, тип образуемых связей	Дефицит электронов, трехцентровые связи в соединениях с несколькими атомами	Совпадение, образование двухцентровых связей	Совпадение, образование двухцентровых связей, есть вакантные орбитали

Все отличия между химическими свойствами В, С и Si связаны, во-первых, с различным числом валентных электронов и, во-вторых, с числом электронов, заполняющих внутренние орбитали: бор и углерод имеют под валентной оболочкой два электрона, а кремний – 8. Большой размер атома кремния, отталкивание внутренних электронов не позволяют атомам кремния сблизиться настолько, чтобы образовалась  $\pi$ -связь между ними, тогда как атомы углерода могут быть связаны друг с другом и с другими атомами кратными связями.

Итак, возможности кремния, в отличие от углерода, ограничены невысокой прочностью связи Si–Si по сравнению со связью Si–О и его неспособностью

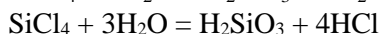
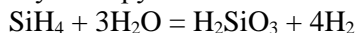
образовывать двойные связи. Более высокая прочность связи Si–O по сравнению со связью C–O объясняется тем, что между атомами кремния и кислорода не только образуется  $\sigma$ -связь, но и осуществляется еще и дативное взаимодействие: перекрываются  $p$ -орбитали атома кислорода, занятые неподеленными парами, с вакантными  $d$ -орбиталями кремния ( $p_{\pi}-d_{\pi}$  взаимодействие). Из атомов B, C и Si углерод обладает самым удачным сочетанием свойств: его небольшой атом имеет такое же число валентных электронов, как и число валентных атомных орбиталей; связи атомов углерода друг с другом настолько же прочны, как и связи с кислородом.

Атомы бора, хотя и обладают малыми размерами, не способны к  $\pi$ -связыванию в силу того, что электронодефицитность бора приводит к образованию трехцентровых связей и возникающее геометрическое расположение атомов не позволяет  $p$ -орбиталям соседних атомов ориентироваться для образования  $\pi$ -связи. Трехцентровые связывающие молекулярные орбитали в соединениях бора имеют следующий вид:

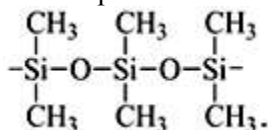


Бор и углерод, атомы которых отличаются на один валентный электрон (стоят рядом в периоде), имеют близкие и малые размеры. Это приводит к тому, что они не дают положительно и отрицательно заряженных ионов (такие гипотетические ионы обладали бы высокой поляризующей способностью) и в своих соединениях образуют ковалентные связи.

Углерод и кремний стоят рядом в главной подгруппе. Малые по размеру атомы углерода полимеризуются в цепи, давая органические соединения. Гомоцепи Si–Si имеются в водородных соединениях кремния – силанах – с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Эти соединения по составу аналогичны алканам, но цепи ограничены предельным значением  $n = 6$ . Простые соединения кремния обладают большей реакционной способностью по сравнению с аналогичными по составу соединениями углерода. Так, в отличие от соединений  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ , подобные соединения кремния взаимодействуют с водой (положительно поляризованный атом кремния атакуется группами  $\text{OH}^-$  молекул воды):

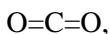


Кремний образует еще один класс полимерных соединений – силоксаны, в которых атомы кремния связаны через мостиковые атомы кислорода:



Поскольку связи Si–O очень прочны, силоксаны являются химически инертными веществами.

Как известно, *p*-элементы второго периода по свойствам отличаются от своих аналогов третьего периода за счет появления у последних свободного *d*-подуровня, способного участвовать в образовании химических связей. Поэтому в химии углерода и кремния больше различий, чем сходства. Многие соединения кремния, аналогичные по составу соединениям углерода, имеют совсем другое строение. Так, диоксид углерода – газообразный мономер с двойными связями между атомами С и О:



а диоксид кремния – кристаллический полимер со связями Si–O. Мономерность  $\text{CO}_2$  связана со способностью малого по размерам атома углерода реализовать свою максимальную ковалентность, равную четырем, образованием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Таким образом, различный тип ковалентных связей в указанных соединениях (кратные связи в  $\text{CO}_2$ , ординарные – в  $\text{SiO}_2$ ) обуславливает переход от молекулярного вещества  $\text{CO}_2$  к полимерному соединению  $\text{SiO}_2$ .

Поскольку бор и кремний расположены друг относительно друга по диагонали, то они должны проявлять близкие химические свойства (диагональное сходство обусловлено близостью радиусов атомов). Действительно, эти два элемента имеют сродство к донорным атомам кислорода и фтора; в природе встречаются в виде оксосоединений (бораты, силикаты); простые вещества (В, Si) имеют каркасную структуру; оксиды ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), гидроксиды ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) имеют кислотный характер; борная кислота, подобно кремниевой, обладает слабыми кислотными свойствами и растворяется в HF. Элементы образуют неустойчивые, реакционноспособные (сильные восстановители) гидриды ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ); дают летучие и гидролизующиеся галогениды (за исключением  $\text{BF}_3$ ), которые являются кислотами Льюиса; карбид бора схож с карбидом кремния и т.д. Из этих примеров видно, что бор больше похож на кремний и отличается от более металлического алюминия, находящегося в одной группе с бором (алюминий образует амфотерный с преобладающими основными свойствами гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Но, тем не менее, различия между бором и кремнием часто достаточно велики.

## 6.2. Семинар 8. Углерод. Соединения кремния и бора

1. Модификации свободного углерода: графит, алмаз, карбин; структура и свойства. Карбиды элементов.
2. Кремнийорганические соединения; получение, применение.
3. Сходство химии бора и кремния (диагональное сходство) на примере гидридов, галогенидов, оксидов, изополикислот и их солей, боридов, силицидов и др.

### Упражнения

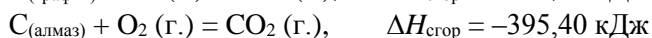
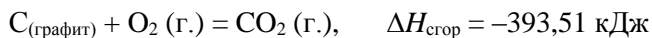
1. Проанализируйте графическую зависимость атомного, ионного ( $\text{Э}^{4+}$ ) радиусов, энергии ионизации  $E_{\text{и1}}$ , суммы четырех ступенчатых энергий ионизации и



электроотрицательности от порядкового номера элемента главной подгруппы четвертой группы (приложения 4, 5, 6, 7).

2. С помощью диаграммы  $\Delta G_f^\circ - T$  (приложение 13) назовите простые вещества, которые могут восстановить бор из его оксида.

3. Известны теплоты сгорания графита и алмаза:



Вычислите энтальпию перехода графита в алмаз, которую нельзя определить экспериментально.

4. Почему графит, в отличие от алмаза, является мягким веществом, хотя, подобно алмазу, обладает очень высокой температурой плавления? Почему графит электропроводен?

5. Приведите диаграммы МО и электронные конфигурации для CO и CN<sup>-</sup>. Используя диаграмму МО, покажите, чем обусловлена способность указанных молекулы и иона выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях.

6. Объясните экспериментальный факт: молекулы CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> неполярны, молекулы CO, COГ<sub>2</sub>, CSG<sub>2</sub> (Г – галоген) – полярны. Дайте определение дипольного момента  $\mu$  молекулы. Как его величина связана с геометрией молекулы?

7. Соединения кремния SiF<sub>4</sub>, SiS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> имеют островную, цепную и координационную структуру соответственно. Как должна изменяться температура плавления веществ в указанном ряду? Ответ сравните со справочными данными.

8. Как получают в промышленности цианистый водород, карбамид, цианамид кальция? Напишите уравнения реакций. Какое применение находят указанные вещества?

9. Сопоставьте отношение к воде и раствору щелочей следующих соединений: CO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>; CCl<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub>. Объясните причины различия свойств, запишите уравнения реакций.

10. Объясните аномально низкое значение температуры плавления CO<sub>2</sub> по сравнению с SiO<sub>2</sub> и тот факт, что диоксид свинца менее термически стабилен, чем диоксиды кремния, германия и олова:

Диоксид	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-57 (под давлением)	1730	1120	130	290 (разлагается)

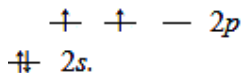
11. Чем объясняется большое разнообразие оксосиликатов и оксоборатов? Почему В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> склонны к существованию в стеклообразном состоянии, т.е. в состоянии непрерывной «вязи»?

12. Почему хлорид бора мономерен в парах, а хлорид алюминия – димерен? Почему ВН<sub>3</sub> димеризуется, а СН<sub>4</sub> не способен к димеризации?

## 6.3. Химия углерода

### 6.3.1. Теоретическая часть

Электронная конфигурация внешней оболочки атома углерода в основном состоянии  $2s^2 2p^2$ ,

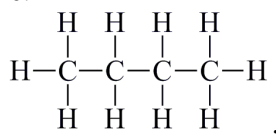


Имея четыре валентных электрона, атом углерода способен в равной степени как принимать, так и отдавать электроны, образуя четыре ковалентных связи за счет возбуждения внешней электронной оболочки до состояния  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Химическая связь может осуществляться за счет  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридных атомных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2. Поскольку для отрыва электрона от атома углерода в газовой фазе требуется большая энергия (1070 кДж/моль), углерод не образует ионных связей с другими элементами. Ион  $C^{4+}$ , который должен бы быть высокополяризующим катионом и все равно давать ковалентные связи, не образуется в реакциях; ион  $C^{4-}$ , возможно, существует в некоторых карбидах. Изучение механизмов органических реакций указывает на образование некоторых малоустойчивых катионов, анионов и радикалов углерода.

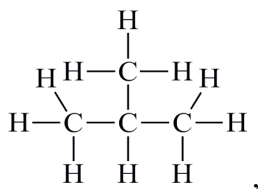
Большое число соединений углерода (свыше 5 млн) обусловлено способностью атомов углерода в большей степени, чем атомов любого другого элемента, связываться друг с другом. Прочность связи C—C самая высокая по сравнению с  $\sigma$ -связями между атомами других элементов второго и третьего периодов в силу отталкивания у них имеющихся электронных неподеленных пар (S, N, O) или большего размера (Si):

Связь	$\equiv C-C \equiv$	$\cdot \ddot{S} - \ddot{S} \cdot$	$\equiv Si-Si \equiv$	$= \ddot{N} - \ddot{N} =$	$-\ddot{O}-\ddot{O}-$
$E_{э-э}$ , кДж/моль	347,7	213,4	176,6	160,7	138,9

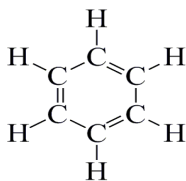
В органических молекулах связи C—C бывают линейные в длинноцепочечных полимерах, как в н-бутане:



разветвленные, как в изобутане:



циклические, как в бензоле



Углеродные атомы способны предоставлять на образование связи более одного электрона от каждого атома, поэтому образуются не только связи С–С, но и двойные С=С и тройные связи С≡С между двумя атомами углерода или между атомом углерода и атомом другого элемента (О, N, S). Эти особенности углерода проявляются в структуре простых веществ этого элемента, которые имеют полимерное строение, в отличие от молекулярного строения простых веществ элементов второго периода (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>).

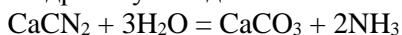
**Нахождение углерода в природе, получение углерода, применение свободного углерода и соединений углерода.** Международное название углерода Carboneum происходит от лат. carbo – уголь; алмаз – от древнегреч. ἀδάμας – несокрушимый, непреклонный, твердый, а графит – от древнегреч. γράφω – пишу. Среднее содержание углерода в земной коре  $2,3 \cdot 10^{-2}$  % по массе. Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов – <sup>12</sup>С (98,93 %) и <sup>13</sup>С (1,07 %) и одного радиоактивного изотопа <sup>14</sup>С (τ<sub>1/2</sub> = 5700 лет).

Углерод обнаружен в атмосфере солнца и звезд; атмосфера Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна содержит метан, атмосфера Венеры содержит 97 % диоксида углерода. На земле углерод в свободном состоянии в виде графита, алмаза и в виде соединений входит в состав минералов земной коры (число собственных минералов – 112), нефти, каменного и бурого углей, сланцев, природного газа. Этот биогенный элемент составляет основу жизни на Земле, входит в состав тканей всех живых организмов, присутствует в атмосфере в виде СО<sub>2</sub> (содержание порядка 0,03 % по объему).

Свободное вещество углерод добывают в виде угля, графита, алмаза, которые находят широкое применение. Графит имеет важное значение для электротехнической, химической и атомной промышленности; используется в карандашной промышленности, в качестве смазки при особо высоких или низких температурах, является неотъемлемой составляющей стали и чугуна. Блоки из графита высокой чистоты служат замедлителями нейтронов в реакторах атомных электростанций. Графитовые аноды используют в промышленных электролизерах для получения алюминия. Все шире применяется новый материал – вспененный графит, который имеет гибкость и высокую химическую и термическую стойкость. Алмаз, благодаря исключительной твердости, является незаменимым абразивным материалом. Мировое производство синтетических алмазов составляет до 120 т/год. Один из основных методов синтеза алмаза – взрывной (условия синтеза на фронте детонационной волны – 25 ГПа и 3500 К, в течение < 1 мкс) из смеси тротила и гексогена (получается ультрадисперсный наноалмаз). Этот метод, как и метод синтеза алмаза из активируемой газовой фазы (исход-

ный состав газовой фазы – несколько процентов  $\text{CH}_4$  в  $\text{H}_2$ ), был впервые предложен и разработан в нашей стране. Ограниченные алмазы – бриллианты – используются в качестве драгоценных камней в ювелирных украшениях.

Углерод в виде ископаемого топлива – угля и углеводородов (нефть, природный газ) – один из важнейших источников энергии для человечества. Активированный уголь, микропоры которого имеют сильно развитую поверхность (до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), применяют для адсорбции углеводородов и многих их производных, низших спиртов, аммиака. В технике применяют карбиды титана  $\text{TiC}$ , вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (входят в состав твердых сплавов), кремния  $\text{SiC}$  (абразив и материал для нагревателей). Цианамид кальция употребляется в качестве азотного удобрения, поскольку он гидролизует до аммиака:



Третью мирового производства соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  используется в производстве стекла. Из-за большей, чем у воздуха, плотности ( $\text{CO}_2$  в 1,5 раза тяжелее) и способности подавлять горение углекислый газ применяют в огнетушителях. В твердом состоянии  $\text{CO}_2$  известен как «сухой лед». В фармакологии и медицине широко используются различные соединения углерода (производные угольной кислоты и карбоновых кислот, различные гетероциклы и др.). Карболен (активированный уголь) употребляется для адсорбции и выведения из организма различных токсинов.

Соединения углерода оказывают различное действие на организм. Так, углекислый газ в малых концентрациях возбуждает дыхательный центр, в больших – угнетает;  $\text{CO}$  проявляет токсичность, так как вытесняет кислород из оксигемоглобина крови благодаря образованию прочного комплекса с железом(II); синильная кислота и цианиды блокируют дыхательные ферменты, «выключая» дыхательный и сосудодвигательный рефлекс, при этом ткани перестают потреблять кислород.

Неоценима роль углерода в становлении нанотехнологий. Углеродные нанотрубки, графен, фуллерены, наноалмазы неотрывно связаны с миром «нано».

**Свойства свободного углерода, соединения углерода.** Разнообразие модификаций углерода обусловлено его способностью образовывать химические связи разного типа. Углерод имеет много аллотропных модификаций – графит, алмаз, карбин, лонсдейлит, фуллерены, аморфный углерод, нанотрубки, графен, – отличающихся физическими свойствами (рис. 35).

Основные и хорошо изученные аллотропные модификации углерода – графит и алмаз. Графит – термодинамически стабильная модификация, серо-черное, непрозрачное, жирное на ощупь, чешуйчатое, очень мягкое вещество с металлическим блеском. В графите атом углерода в  $sp^2$ -гибридизации образует три равноценные  $\sigma$ -связи, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Не участвующая в гибридизации  $p$ -орбиталь, расположенная перпендикулярно к плоскости  $\sigma$ -связей, используется для образования совокупности  $\pi$ -связей с другими атомами углерода (четвертый электрон атома углерода определяет тепло- и электропроводность графита).

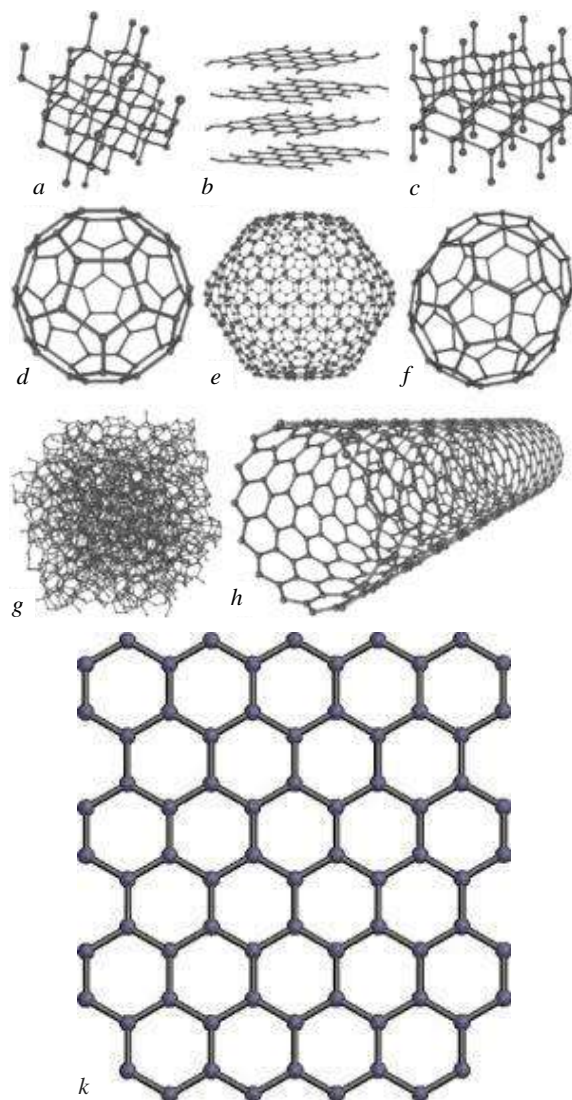


Рис. 35. Схематическое строение модификаций углерода: *a* – алмаз, *b* – графит, *c* – лонсдейлит, *d* – фуллерен, букибол C<sub>60</sub>, *e* – фуллерен C<sub>540</sub>, *f* – фуллерен C<sub>70</sub>, *g* – аморфный углерод, *h* – углеродная нанотрубка, *k* – графен

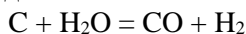
Структура графита представляет собой систему конденсированных гексагональных колец. Прямой переход графита в алмаз происходит при 3000 К и давлении 11–12 ГПа. Алмаз – очень твердое, кристаллическое вещество. Кристаллы имеют кубическую гранецентрированную решетку. В алмазе атом углерода в  $sp^3$ -гибридизации находится в центре тетраэдра, связан четырьмя эквивалентными  $\sigma$ -связями с атомами углерода, находящимися в вершинах тетраэдра. Такой гибридизацией обладает углерод и в лонсдейлите. При комнатной температуре

и нормальном давлении алмаз метастабилен. Углерод с  $sp$ -гибридизацией АО образует аллотропную модификацию карбин, его полимерные цепи имеют либо полиеновое строение  $-C\equiv C-$  ( $\alpha$ -карбин), либо поликумуленовое  $=C=C=$  ( $\beta$ -карбин). Карбин получен искусственно окислительной дегидрополиконденсацией ацетилена (в природе он найден в метеоритном кратере), это мелкокристаллический порошок черного цвета.

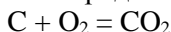
В 1980-х гг. были обнаружены соединения углерода, в которых атомы соединены в 5- и 6-угольники, образующие, в частности, молекулу  $C_{60}$ . Были синтезированы аналогичные углеродные молекулы меньшего и большего размеров (с различным соотношением числа 5- и 6-членных углеродных циклов), получившие общее название фуллеренов. Графен представляет двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем в один атом углерода, внутри которого атомы соединены посредством  $sp^2$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку.

Древесный уголь, кокс и сажа состоят из микрокристаллических или аморфных форм углерода. В аморфном углероде, в отличие от алмаза и графита, межатомные связи беспорядочные, варьирующие по длине и углам между ними, их легче всего разрушить, поэтому аморфный углерод является химически активным. Такие образцы аморфного углерода, как древесный и активированный уголь, обладают сильно выраженными адсорбционными свойствами. Все модификации простого вещества углерода в настоящее время могут быть получены искусственно.

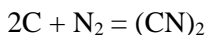
При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими веществами. Химическая активность, например по отношению к кислороду, убывает в ряду: аморфный углерод, графит, алмаз. Углерод в реакциях с кислородом, серой и веществами-окислителями является восстановителем (это его свойство имеет большое практическое значение; так, в качестве восстановителя углерод используется в металлургии). При нагревании кокса до температуры белого каления с парами воды образуется монооксид CO:



При сгорании углерода в избытке кислорода образуется диоксид  $CO_2$ :

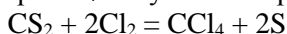


Он образуется также при полном окислении CO, нефтепродуктов, бензина, масел и других органических соединений. Мелкодисперсный углерод в избытке кислорода способен взрываться при нагревании или от искры; при пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота образуется дициан:



При реакции углерода с серой получается сероуглерод  $CS_2$ , известны также CS и  $C_3S_2$ . Отличительной особенностью графита является его способность при умеренном нагревании до 300–400 °C взаимодействовать со щелочными металлами и галогенами с образованием соединений включения типа  $MC_8$  ( $KC_8$ ),  $MC_{24}$ ,  $C_8F$

(C<sub>8</sub>Br), где Г – галоген, М – металл. Известны соединения включения графита с HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>. Способность графита включать ионы, атомы, молекулы разнообразных веществ (интеркаляция) изменяет его свойства, например приводит к существенному увеличению электропроводности. Так, проводимость C<sub>24</sub>ICl превышает проводимость золота при одинаковых условиях. Углерод устойчив к щелочам и кислотам, медленно окисляется только сильными окислителями (хромовая смесь, смесь концентрированных растворов HNO<sub>3</sub> и KClO<sub>3</sub> и др.). Углерод реагирует с галогенами при нагревании, образуя тетрагалогениды, но скорость реакции и выход продукта малы. Поэтому галогениды получают иными методами, например CCl<sub>4</sub> получают хлорированием сероуглерода:



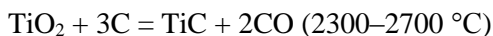
Графит с фтором реагируют при нагревании, при повышенных температурах (350–630 °C) образуются нестехиометрические соединения состава C<sub>x</sub>F (0,8 < x < 2). Взаимодействие углерода с хлором происходит в электрической дуге; с бромом и иодом углерод не реагирует, соответствующие галогениды синтезируют косвенным путем. Из оксогалогенидов общей формулы COГ<sub>2</sub> (где Г – галоген) наиболее известен COCl<sub>2</sub> (фосген).

Карбиды – соединения углерода с более электроположительными элементами. По типу химической связи карбиды можно разделить на ионные, или солеподобные, – CaC<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub>, получены Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, ковалентные (B<sub>4</sub>C, SiC) и металлоподобные (Mo<sub>2</sub>C, WC, TaC, TiC, ZrC). Некоторые карбиды принадлежат к нестехиометрическим соединениям. Чаще всего карбиды – тугоплавкие твердые вещества (NbC, TaC и HfC имеют температуры плавления 4000–4200 °C), жаростойкие, химически инертные. Распространенными методами получения карбидов являются:

– нагревание смесей порошков металлов и угля в среде инертного газа или восстановительного газа:

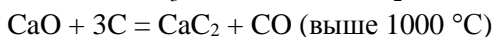
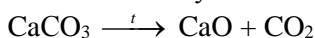


– нагревание смеси оксидов с углеродом, последний отнимает у оксидов кислород:

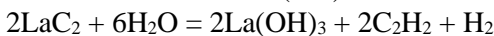
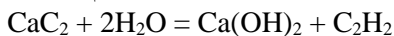


– взаимодействие углерода и металла в расплаве другого металла или сплава (TiC получают в сплаве FeNi).

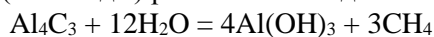
Карбид кальция в промышленности получают из известняка и кокса:



При взаимодействии с водой карбиды кальция, цинка, кадмия, лантана и церия (ацетилениды) выделяют ацетилен:

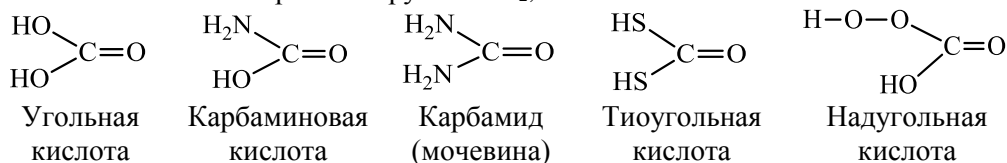


Карбиды Be<sub>2</sub>C и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (метаниды) разлагаются водой с образованием метана:

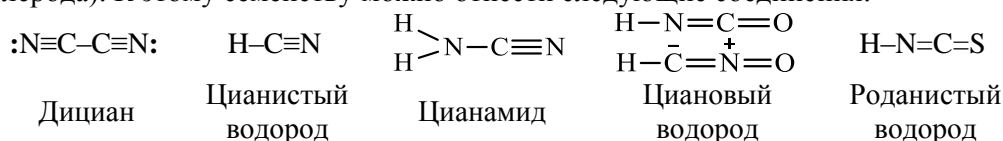


Всё многообразие неорганических соединений углерода можно объединить в два семейства:

1) семейство угольной кислоты ( $sp^2$ -гибридизация орбиталей атома углерода). В это семейство входят производные  $H_2CO_3$ , в молекуле которой OH-группы заменены на изоэлектронные группы  $NH_2$ , HS:



2) семейство синильной кислоты ( $sp$ -гибридизация атомных орбиталей углерода). К этому семейству можно отнести следующие соединения:



Важными соединениями углерода являются моно- и диоксид углерода, угольная кислота и ее соли. На рис. 36 представлена энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO.

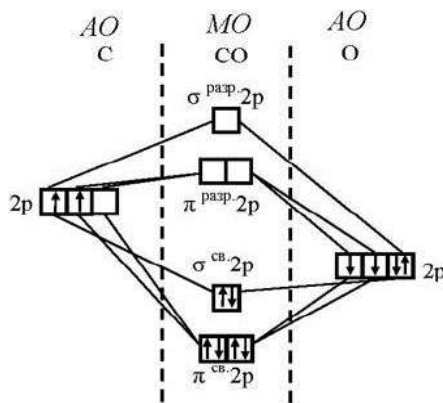


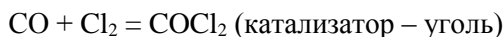
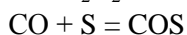
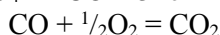
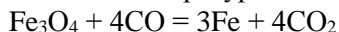
Рис. 36. Энергетическая схема образования молекулы CO

На МО молекулы CO переходят четыре  $p$ -электрона атома кислорода и два  $p$ -электрона атома углерода, энергия которых неодинакова: поскольку заряд ядра атома кислорода выше заряда ядра атома углерода, то  $p$ -электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. На рис. 36  $p$ -орбиталям атома кислорода соответствует более низкая энергия, чем  $p$ -орбиталям атома углерода. Все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО. Как и в молекуле  $N_2$ , это отвечает образованию тройной связи, что приводит к сходству в свойствах свободного азота и оксида углерода, например близости энергии диссоциации молекул (945,3 и 1070,3 кДж/моль),

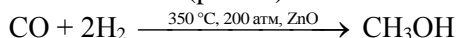
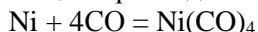


межъядерных расстояний в молекулах (0,110 и 0,113 нм), температур плавления (–209,9 и –205 °С) и кипения (–195,8 и –191,5 °С) соответственно.

Поскольку в монооксиде углерода степень окисления атома углерода +2 и имеются неподеленные пары электронов :C=O:, то это обуславливает наличие у него восстановительных и донорных свойств. Восстановительные свойства СО проявляются при повышенных температурах:

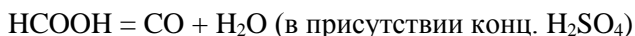


Для монооксида характерны реакции присоединения:

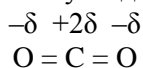


Монооксид способен непосредственно реагировать со многими металлами, образуя комплексные соединения, называемые карбонилами, например Ni(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, [Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

В лабораторных условиях монооксид получают дегидратацией муравьиной или щавелевой кислот:



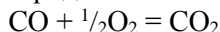
Разнообразны функции CO<sub>2</sub> – второго оксида углерода: углекислый газ участвует в фотосинтезе, возбуждении и регулировании дыхания животных и человека, ответствен за «парниковый эффект» на Земле, идет на изготовление «сухого льда» и синтез поликарбонатов. При нормальных условиях CO<sub>2</sub> – газ; твердый диоксид углерода возгоняется без плавления при низкой температуре, равной –78 °С; в жидком состоянии CO<sub>2</sub> может находиться только под давлением. Неполарность симметричной молекулы диоксида углерода



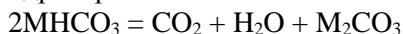
обуславливает относительно плохую растворимость углекислого газа в воде.

Углекислый газ можно получить:

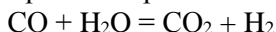
– окислением монооксида углерода:



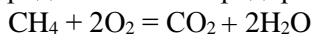
– при прокаливании гидрокарбонатов металлов:



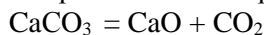
– при взаимодействии перегретого пара с СО:



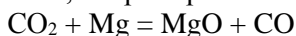
– при сжигании углеводородов и их кислородпроизводных, например:



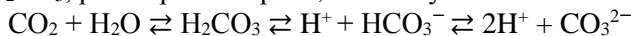
– в промышленности производство углекислого газа и оксидов металлов осуществляется при термическом разложении карбонатов:



Углекислый газ – химически неактивное соединение, но в некоторых случаях он может выступать окислителем, например магний горит в среде  $\text{CO}_2$ :



Общеизвестен способ получения  $\text{CO}_2$  действием сильных кислот на карбонаты кальция или магния. В лаборатории эту реакцию удобно проводить в аппарате Киппа. При пропускании  $\text{CO}_2$  в воду часть его в соответствии с законом Генри растворяется, не взаимодействуя с водой, а другая, малая часть, реагируя с водой, образует  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; раствор имеет pH 4, и в нем устанавливается равновесие:



Определенную опытным путем константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени  $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$  следует считать эффективной, «кажущейся» константой, так как она рассчитывается с учетом равновесной концентрации и растворенного  $\text{CO}_2$ , не взаимодействующего с водой:

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / ([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]_{\text{р-р}}) = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

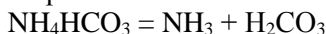
Значение константы равновесия, соответствующее истинному процессу диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  по первой ступени, гораздо выше:

$$K_{\text{ист}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2 \cdot 10^{-4}.$$

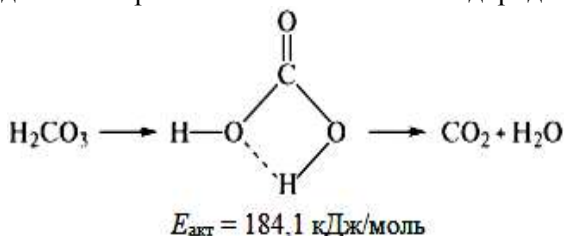
Угольная кислота термически нестабильна:



В водном растворе угольной кислоты образуется переходный комплекс с участием двух молекул воды, энергетический барьер разложения которого всего 100,4 кДж/моль, разложение переходного комплекса происходит очень быстро. Но получена стабильная безводная угольная кислота (не разлагающаяся при сублимации в вакууме) при нагревании в высоком вакууме бикарбоната аммония:



Расчетами показано, что для разложения безводной угольной кислоты требуется энергия активации в 184,1 кДж/моль, разложение проходит через труднообразующийся переходный четырехчленный комплекс с водородной связью:

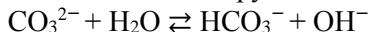


Одни из важнейших неорганических соединений углерода – соли угольной кислоты (карбонаты). Имея отличающиеся по значению ступенчатые константы диссоциации ( $\sim 10^{-7}$ ,  $\sim 10^{-11}$ ), угольная кислота образует два типа солей – средние и кислые. Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде, большинство же карбонатов (кроме карбонатов щелочных металлов и таллия) в воде практически нерастворимы. Нерастворим в воде и карбонат лития. Средние карбонаты металлов при нагревании (за исключением карбонатов щелочных металлов) и при действии кислот, в том числе и уксусной, разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ .

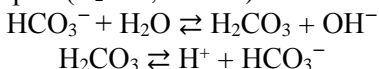
Средние и кислые карбонаты подвергаются гидролизу. Из водных растворов солей катионов, образующих слабые основания ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), выделяются гидроксокарбонаты:



В водных растворах растворимых карбонатов среда щелочная из-за гидролиза карбонат-иона с образованием слабодиссоциирующего иона  $\text{HCO}_3^-$  ( $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ):



Водные растворы гидрокарбонатов дают реакцию среды, близкую к нейтральной, так как образующаяся при гидролизе гидрокарбонат-иона угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  имеет большее значение константы диссоциации по первой ступени ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ), чем по второй ( $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ):

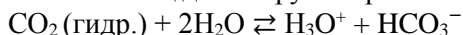


### 6.3.2. Подготовка к лабораторной работе

1. Используя данные зависимости  $\Delta G_f^\circ$  оксидов некоторых элементов от температуры (приложение 13), объясните: 1) почему углерод может служить восстановителем большинства металлов из их оксидов; 2) образование какого оксида ( $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ ) является наиболее вероятным при сгорании углерода.

2. Чем обусловлена высокая адсорбционная способность активированного угля? Как получают активированный уголь? Что называют адсорбцией?

3. Объясните изменение порядка образования ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  при приливании раствора  $\text{NaOH}$  к раствору углекислого газа в воде и при пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор щелочи. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите, какие из указанных частиц доминируют в равновесном водном растворе:



4. Напишите уравнения реакций получения  $\text{CO}$  из  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Какие меры необходимо предпринять при отравлении монооксидом углерода?

5. Напишите уравнения реакций получения сероуглерода, четыреххлористого углерода, фосгена, любого фреона, используемого в качестве хладагента.

6. Приведите примеры катионов металлов, образующих в водных растворах основные, средние, комплексные карбонаты. Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Что такое «сухой лед», как его получают?

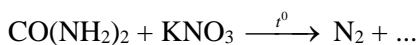
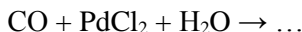
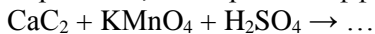
8. Можно ли использовать огнетушитель углекислотный (ОУ) для тушения пламени: а) горящего магния; б) горящего фосфора; в) горящего бензина? Ответ обоснуйте. Как устроен огнетушитель марки ОУ?

9. Исходя из условия независимости  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции от температуры, рассчитайте температуру термического распада (для  $P(\text{CO}_2) = P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм}$ )  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ . Объясните полученные результаты.

10. Какие химические соединения входят в состав выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания? Какие принципы положены в настоящее время в основу предотвращения загрязнения атмосферы выхлопными газами?

11. В справочной литературе найдите характеристики молекул и физические константы (длина и энергия связи, энергия ионизации, энтропия образования, температуры плавления и кипения) для CO и N<sub>2</sub>. Объясните близость физических свойств этих двух веществ.

12. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



13. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

### 6.3.3. Образец теста

1. Установите соответствие между гибридизацией атома углерода и его аллотропной модификацией:

- |             |            |
|-------------|------------|
| а) $sp^3$ ; | 1) карбин; |
| б) $sp^2$ ; | 2) алмаз;  |
| в) $sp$ ;   | 3) графит. |

2. Закончите уравнение реакции и расставьте коэффициенты:



3. Карбоксигемоглобин – это комплекс гемоглобина с:

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| а) кислородом;         | в) монооксидом углерода; |
| б) диоксидом углерода; | г) карбонат-ионом.       |

4. Углерод проявляет восстановительные свойства в реакции:

- а)  $\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$ ;  
б)  $\text{C} + 2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$ ;  
в)  $\text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  
г)  $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$ .

5. Сероуглерод с сульфидами щелочных металлов и аммония образует

### 6.3.4. Лабораторная работа 8. Свойства углерода, получение и свойства соединений углерода

1. *Восстановление меди из ее оксида углем.* В тугоплавкую цилиндрическую пробирку внесите около 0,5 г оксида меди(II) и 0,1 г измельченного в порошок древесного угля, все тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Пробирку закрепите горизонтально в лапке штатива. Прогрейте всю пробирку пламенем горелки, а смесь сильно прокалите. Что наблюдается?

2. *Восстановление серной кислоты углем.* В цилиндрическую пробирку поместите 5–6 капель концентрированной серной кислоты и маленький кусочек древесного угля. Закрепите пробирку в штативе и осторожно подогрейте ее на слабом пламени горелки. Наблюдайте выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется наряду с диоксидом углерода? Напишите уравнение реакции.

3. *Адсорбция газа на угле.* В сухой пробирке нагрейте до разложения несколько кристалликов нитрата свинца, бросьте в нее после прекращения нагревания несколько кусочков древесного (или активированного) угля. Закройте пробирку пробкой и встряхните. Наблюдайте ослабление окраски бурого газа. Какое вещество поглощается углем?

### ***Получение и свойства оксида углерода(II)***

*Оксид углерод(II) – сильный яд! опыты проводите только под тягой!*

4. *Получение оксида углерода(II) из муравьиной кислоты.* В пробирку налейте 2 мл муравьиной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с отводной трубкой, оттянутой в капилляр, слегка подогрейте пробирку до начала выделения газа. Подожгите выходящий из трубки газ. Отметьте цвет пламени. Напишите уравнения реакций.

5. *Восстановление оксида меди(II) монооксидом углерода (групповой опыт).* В пробирку внесите 2 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл муравьиной кислоты. Пробирку закройте пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и закрепите в штативе (рис. 37).

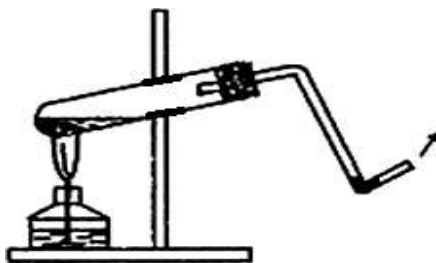


Рис. 37. Прибор для восстановления оксида меди(II)

В изогнутое колено трубки заранее насыпьте с помощью микрошпателя немного оксида меди(II). Осторожно нагрейте трубку с оксидом меди до высокой температуры, затем слегка подогрейте смесь в пробирке. Как только начнется энергичное выделение оксида углерода(II), вновь сильно нагрейте трубку с оксидом меди до полного восстановления оксида меди, сопровождающегося изменением окраски порошка. По окончании опыта отсоедините трубку от пробирки, после охлаждения трубки высыпьте полученную медь в бюкс.

6. *Восстановление оксида серебра(I) монооксидом углерода (групповой опыт).* В пробирку внесите 6–7 капель раствора нитрата серебра и по каплям прибавляйте 2 моль/л раствор едкого натра до образования осадка. Выпавший осадок оксида серебра растворите в нескольких каплях концентрированного раствора

аммиака. В другую пробирку, закрепленную в штативе, внесите 2 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл муравьиной кислоты, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с аммиачным раствором оксида серебра. Пробирку со смесью кислот подогрейте, выделяющийся СО пропускайте в аммиачный раствор серебра до выделения металлического серебра в коллоидном состоянии. Напишите уравнения всех реакций. Какую роль в этом опыте играет концентрированный раствор аммиака?

### ***Получение и свойства оксида углерода(IV)***

7. *Окислительные свойства диоксида углерода.* Напишите уравнение реакции, протекающей в аппарате Киппа, приготовленном для получения оксида углерода(IV). Термостойкий стакан наполните углекислым газом (как убедиться, что стакан заполнен  $\text{CO}_2$ ?), при помощи щипцов быстро внесите в стакан ленту горящего магния. Что наблюдается?

8. *Кислотный характер диоксида углерода.* В течение 3–5 мин пропускайте ток углекислого газа в дистиллированную воду с нейтральным лакмусом. Укажите процессы, происходящие при пропускании  $\text{CO}_2$  в воду. Напишите схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как сместится это равновесие при повышении температуры; при добавлении щелочи; при добавлении кислоты?

### ***Получение и свойства солей угольной кислоты***

9. *Получение карбоната и гидрокарбоната кальция.* В пробирку, на  $\frac{1}{2}$  ее объема заполненную известковой водой, пропустите ток диоксида углерода из аппарата Киппа. Отметьте образование осадка и растворение его при дальнейшем пропускании  $\text{CO}_2$ . С чем связано растворение выпавшего вначале осадка? Разделите полученный раствор на две пробирки. В одну добавьте известковую воду или 1–2 капли раствора едкого натра, другую нагрейте. Объясните образование осадков в обоих случаях. Запишите выражение и величину произведения растворимости карбоната кальция (приложение 3).

10. *Получение малорастворимого основного карбоната меди.* В пробирку, содержащую 5–6 капель насыщенного раствора сульфата меди(II), добавьте столько же капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Наблюдайте образование зеленовато-голубого осадка гидрокарбоната меди(II). Напишите уравнение реакции.

11. *Получение гидрокарбоната и комплексного карбоната бериллия.* К 5–6 каплям соли бериллия по каплям прибавляйте раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до выделения белого осадка гидрокарбоната бериллия. Отметьте растворение осадка при дальнейшем прибавлении карбоната аммония, сопровождающееся образованием комплексного соединения состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ . Напишите уравнения протекающих реакций.

12. *Гидролиз солей угольной кислоты.* Внесите в одну пробирку 8–10 капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в другую – столько же раствора  $\text{NaHCO}_3$ . В обе пробирки прилейте по 1–2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Объясните различную

окраску растворов, напишите уравнения реакций гидролиза солей в молекулярной и сокращенной ионной формах. В растворе какой соли среда более щелочная?

### 6.3.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. *Тиоцианатная змея Вёлера*. Однажды осенью 1820 г. совсем еще молодой студент-медик Гейдельбергского университета Фридрих Вёлер, смешивая водные растворы тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{NCS}$  и нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , обнаружил, что из раствора выпадает белый осадок. Вёлер отфильтровал и высушил осадок полученного тиоцианата ртути  $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ , а потом, любопытства ради, поджег его. Осадок загорелся и произошло чудо: из невзрачного белого комочка, извиваясь, выползала и росла длинная черно-желтая «змея». Бурно выделяющиеся газы заставляют «ползти» змею, состоящую из твердых продуктов реакции. Из 1 г тиоцианата аммония и 2,5 г нитрата ртути можно получить змею длиной в 20–30 см. Однако соли ртути ядовиты, и работа с ними требует особой осторожности и внимания. Напишите уравнение термического разложения тиоцианата ртути(II).

2. *Дым из воды*. Если в стакан налить воду и бросить туда кусочек «сухого льда» – твердого диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , то вода тотчас же забурлит и из стакана повалит густой белый «дым». Что представляет из себя этот «дым»?

3. В 1979 г. впервые перелили искусственную кровь больному. Перфтордекалин  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  может применяться в качестве искусственной крови, временно заменяя функции эритроцитов. На каком свойстве основано его действие?

4. Под воздействием космических лучей из атмосферного азота каждый год образуется около 7,5 кг радиоактивного изотопа углерода-14. Несмотря на столь малое количество радиоактивный углерод попадает из атмосферы в живые организмы, а после их смерти начинает постепенно распадаться. Это явление дало возможность довольно точно датировать останки ископаемых животных и растений и восстановить примерную картину эволюции жизни на Земле. Напишите уравнения реакций образования из атмосферного азота изотопа углерода-14 и его распада.

5. В 1916 г. на Баденской анилиново-содовой фабрике в Германии обнаружили забытый стальной баллон со сжатым монооксидом углерода CO. Когда баллон вскрыли, то на дне его оказалось около 500 мл желтой маслянистой жидкости с характерным запахом, легко сгорающей на воздухе. Находка положила начало промышленному способу получения целого класса подобных соединений. Что представляла собой жидкость в баллоне? Напишите уравнение реакции, укажите условия образования вещества, назовите это соединение.

6. Однажды в одном из районов США взорвался газопровод природного газа. Это произошло весной при температуре воздуха 15 °С. В месте разрыва трубопровода внутри него обнаружили белое вещество, похожее на снег, с запахом транспортируемого газа. Разрыв был вызван закупоркой трубопровода новым соединением. Чем было вызвано образование соединения? Укажите его состав в общем виде и дайте название.

7. Что такое фреоны, какой они имеют состав? Объясните, какие свойства позволяют применять фреоны в ряде случаев: в домашних холодильниках обычно работает фреон-12; фреоны 11 и 12 работают также в установках для кондиционирования воздуха; фреоны используют как пламегасители, инертные растворители, промежуточные продукты для получения пластмасс и смазочных материалов.

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

It is known that carbon occurs in two crystalline forms that differ strikingly by their properties. Graphite is black, soft, a good conductor of electricity. Diamond, on the contrary is colourless and transparent, the hardest of known substances, a non-conductor of electricity. It is due to the crystal structure, as determined by X-rays, which gives an explanation of this contrast of properties. The four valence electrons of each carbon atom enable it by sharing electrons with four of its neighbours they are linked with in a covalent union. It can be shown by X-rays examination that in a diamond the four nearest neighbours of each carbon atom are symmetrically arranged around each other in space. Thus, all atoms in a diamond are firmly linked together; hence the whole crystal acts as a giant molecule. Thus, we account for the extreme hardness of the diamond, its high melting point, and its failure to dissolve in any solvent at room temperature.

9. Материалы, горящие при низких температурах – дерево, нефтепродукты, бумага и др., – не горят в среде  $\text{CO}_2$ , это одна из причин, по которой его широко используют в огнетушителях. Можете ли вы привести еще какие-либо причины использования  $\text{CO}_2$  в огнетушении?

### 6.3.6. Дополнительный опыт

1. *Адсорбционные свойства угля.* Соберите прибор, как показано на рис. 38. Пустую бюретку укрепите в штативе и опустите в чашку с водой. В колбу, отсоединив ее от прибора, поместите 2,0–2,5 мл ацетона. Наклоняя колбу, смочите ее стенки ацетоном.

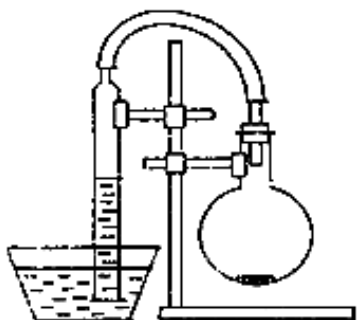


Рис. 38. Прибор для исследования адсорбционных свойств угля

Когда вся жидкость испарится, бросьте в колбу взвешенное количество (0,20–0,25 г) активированного угля и быстро закройте ее пробкой, соединенной с бюреткой. Осторожно встряхивая колбу, следите за уровнем воды в бюретке. Объясните происходящее явление. Измерьте объем воды в бюретке и рассчитайте количество адсорбированного ацетона на 1 г адсорбента.

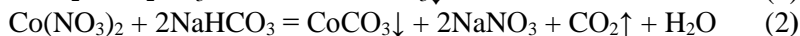
Такой же опыт можно провести с древесным углем и сравнить результаты. Что называется адсорбцией?



### 6.3.7. Синтезы соединений углерода

1. *Получение карбида кальция.* Смесь из 1,7 г кальция (в виде крошки) и 2 г порошка угля поместите в тигель, накройте крышкой и нагревайте в муфельной печи при температуре 500–550 °С в течение 7–10 мин. Охладите, извлеките из тигля полученную спекшуюся массу. Отметьте цвет продукта. К какому классу соединений относится карбид кальция  $\text{CaC}_2$ ? Почему карбид кальция иногда называют ацетиленидом? Испытайте его отношение к воде. Карбид кальция получается недостаточно чистым в виде серой массы. Технический карбид содержит в качестве примесей углерод, оксид кальция. Во влажном воздухе  $\text{CaC}_2$  постепенно разлагается, поэтому хранить продукт необходимо в хорошо закрытом сосуде.

2. *Получение карбоната кобальта.* Карбонат кобальта(II) можно получить действием на растворы солей кобальта (хлорид, нитрат и др.) карбонатом или гидрокарбонатом натрия:



Чистый, без примеси основного карбоната, углекислый кобальт получают по реакции (2). Для этого к концентрированному раствору, содержащему 5 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , прилейте насыщенный раствор, содержащий 1,75 г  $\text{NaHCO}_3$ . Сосуд, в котором проводится осаждение, неплотно закройте, чтобы не весь  $\text{CO}_2$  улетучивался. Выпавший осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушите при 35–40 °С до постоянной массы. Красновато-розовый свежесосажденный карбонат кобальта постепенно переходит в микроскопические призматические кристаллы, практически нерастворимые в воде ( $\text{ПР}(\text{CoCO}_3) = 8 \cdot 10^{-13}$ ).

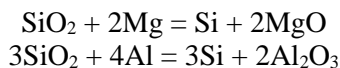
## 6.4. Химия кремния

### 6.4.1. Теоретическая часть

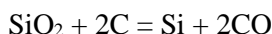
**Нахождение кремния в природе, получение и применение кремния, применение соединений кремния.** Кремний (от лат. Silicium – кремень) является вторым элементом после кислорода по распространенности в природе (28 % (мас.) в земной коре). Он встречается в виде оксосоединений – кварца  $\text{SiO}_2$ , разнообразных силикатов и алюмосиликатов ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  – полевой шпат,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – слюда,  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – асбест,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – коалинит). Общее число минералов, содержащих кремнезем, превышает 400. Кремний в организме находится в виде различных соединений, участвующих главным образом в образовании твердых скелетных частей и тканей. Кремний поглощается растениями в виде растворенных кремниевых кислот, силикатов и коллоидного кремнезема. Особенно много кремния могут накапливать некоторые морские растения (например, диатомовые водоросли) и животные (например, кремнегубковые губки, радиолярии), образующие при отмирании на дне

океана мощные отложения оксида кремния(IV). Среди наземных растений кремний накапливают злаки, осоки, пальмы, хвощи. При высоком содержании в воздухе пыли оксида кремния(IV) она попадает в легкие человека и вызывает заболевание – силикоз.

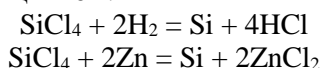
В лаборатории кремний получают восстановлением из его оксида магнием или алюминием:



В промышленности кремний получают восстановлением из диоксида коксом в электрических печах:



При таком процессе кремний довольно сильно загрязнен карбидами кремния. Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом при 1200 °С или цинком:

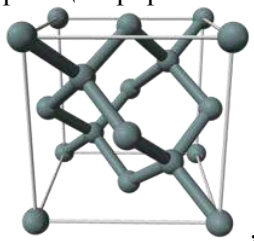


Также чистый кремний получается при термическом разложении силана:



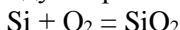
Кремний и его соединения имеют разнообразные и все расширяющиеся области применения: кремний является составной частью большого числа сплавов железа и цветных металлов, придавая им повышенную устойчивость к коррозии и повышая их механическую прочность; все большее количество кремния идет на синтез кремнийорганических соединений и силицидов; кремнезем и многие силикаты (глины, полевые шпаты, слюды, тальки и т.д.) перерабатываются стекольной, цементной, керамической, электротехнической и другими отраслями промышленности. Монокристаллический кремний используют в электронике, кремниевые солнечные батареи применяют для зарядки аккумуляторов питания электронной аппаратуры спутников и космических кораблей. Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в основном используется в изделиях, где нужна высокая прочность и устойчивость к высоким температурам, поэтому его применяют для изготовления тиглей, элементов насосов, трубопроводов, сопел газовых горелок, резцов. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) характеризуется высокой твердостью (вещество, по твердости близкое к алмазу) и низкой химической активностью, широко используется как абразивный материал.

**Свойства свободного кремния, соединения кремния.** Кристаллическая решетка кремния – кубическая гранецентрированная, типа алмаза:



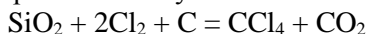
но из-за большей длины и меньшей энергии связи между атомами Si–Si в сравнении с C–C твердость кремния значительно меньше, чем алмаза, кремний хрупок. Увеличение радиуса атома кремния по сравнению с атомом углерода ведет к снижению прочности межатомных связей, даже при обычных условиях часть ковалентных связей разрушается с образованием свободных электронов, вследствие чего растет электропроводность и сужается ширина запрещенной зоны, поэтому кремний является полупроводником. Алмаз же представляет собой изолятор. При освещении и нагревании в кремнии увеличивается число разрушаемых связей, а значит, увеличивается число свободных электронов и возрастает электрическая проводимость.

При нагревании с избытком воздуха кремний образует диоксид:

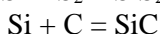
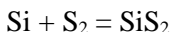


Оксид SiO получен в газовой фазе при высоких температурах (1300–1500 °C) восстановлением SiO<sub>2</sub> кремнием. Быстрое охлаждение паров SiO приводит к образованию твердого продукта.

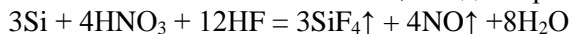
Галогениды кремния получают прямым синтезом из простых веществ: фтор реагирует с кремнием уже при комнатной температуре, а остальные галогены – при нагревании. Хлорид кремния SiCl<sub>4</sub> может быть получен также действием хлора на нагретую смесь кремнезема и угля:



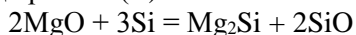
Тетрахлорид и тетрабромид представляют собой прозрачные, бесцветные жидкости, дымящие на воздухе; иодид SiI<sub>4</sub> – бесцветные кристаллы. При более высоких температурах кремний реагирует с серой, азотом, углеродом, образуя дисульфид SiS<sub>2</sub>, нитрид Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (выше 1300 °C), карбид кремния (карборунд) SiC (выше 1000 °C):



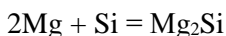
Обычные кислоты на кремний не действуют, но он растворяется в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот, в водных растворах щелочей:



При нагревании с оксидами активных металлов кремний диспропорционирует, образуя силициды и оксид кремния(II):



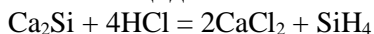
Активные металлы являются более сильными восстановителями, чем кремний, поэтому кремний в реакциях с ними выступает окислителем, и образуются силициды:



Силициды кремний образует почти со всеми металлами (не получены соединения с Bi, Tl, Pb, Hg). Получено более 250 силицидов, среди которых есть и нестехиометричные соединения (MSi, MSi<sub>2</sub>, M<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>Si, M<sub>2</sub>Si и др.). Силициды можно подразделить на две группы: ионно-ковалентные (силициды щелочных, щелочноземельных металлов, Ca<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Si и др.) и металлоподобные (силициды

переходных металлов). Силициды активных металлов разлагаются под действием кислот, силициды переходных металлов химически инертны. Силициды отличаются тугоплавкостью и твердостью; наибольшее практическое значение как восстановитель имеет ферросилиций.

Водород непосредственно не взаимодействует с кремнием, силаны с общей формулой  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  получают косвенным путем, моносилан можно получить действием соляной кислоты на силицид магния или кальция:

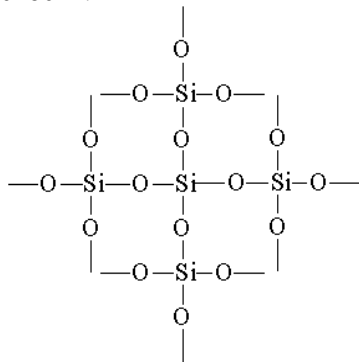


Образующийся в этой реакции силан  $\text{SiH}_4$  содержит примесь и других силанов. Известны кремневодороды от  $\text{SiH}_4$  до  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  (по составу аналогичны предельным углеводородам). Силаны малоустойчивы, легко окисляются на воздухе, сильно ядовиты. Моносилан  $\text{SiH}_4$  – бесцветный газ, выше  $400^\circ\text{C}$  разлагается на кремний и водород. Подобно углеводородам, силаны взаимодействуют с галогенами, которые замещают атомы водорода. Из трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$  получают чистый кремний путем реакции восстановления.

Поскольку кремний является более электроположительным элементом, чем углерод, он обладает бóльшим сродством к донорным атомам кислорода, чем к атомам водорода:

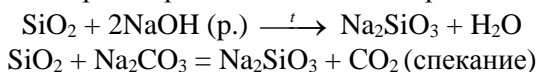
Соединение	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{SiH}_4$	$\text{SiO}_2$ (кварц)
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	–74,86	–393,8	30,6	–911,6

Большое сродство кремния к донорным атомам кислорода обуславливает образование огромного числа кремнекислородных соединений, которые можно разделить на три класса: оксиды, силикаты и силоксаны – материалы на основе кремнийорганических соединений. В оксосоединениях атом кремния находится в  $sp^3$ -гибридизации и образует с атомами кислорода четыре  $\sigma$ -связи (состояние валентных электронов в возбужденном атоме кремния  $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$ ). Диоксид кремния образует три модификации – кварц, тридимит и кристобалит, в природе находится главным образом в виде кварца. Указанные кристаллические модификации отличаются пространственным расположением структурных единиц  $\text{SiO}_4$ . Кремнекислородные тетраэдры соединены друг с другом своими вершинами, т.е. каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, что можно изобразить на плоскости:

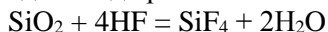


При охлаждении расплавленного диоксида кремния получается прозрачное (в том числе для ультрафиолетовых лучей) кварцевое стекло. В отличие от кристаллов  $\text{SiO}_2$  структура кварцевого стекла состоит из неупорядоченных кремнекислородных тетраэдров.

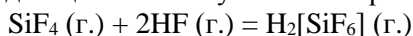
Кислотная природа нерастворимого в воде  $\text{SiO}_2$  проявляется в реакциях:



Энергично взаимодействует диоксид кремния с плавиковой кислотой:

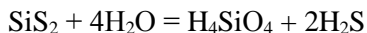


Вследствие высокой электроотрицательности фтора на атоме кремния в  $\text{SiF}_4$  создается положительное поле,  $d$ -орбитали центрального атома сжимаются и участвуют в  $sp^3d^2$ -гибридизации. Поэтому возможна реакция

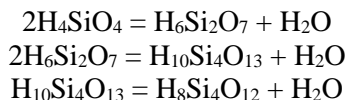


В водном растворе  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  является сильной кислотой.

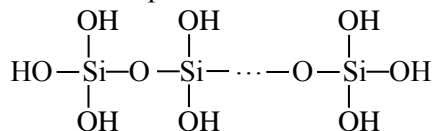
Кремневые кислоты являются слабыми кислотами, получают косвенным путем – действием сильных кислот на растворы оксосиликатов или гидролизом галогенидов, сульфида кремния. Так, при гидролизе  $\text{SiS}_2$  получается растворимая в воде тетраоксокремневая кислота



При стоянии кислота вступает в реакции конденсации, образуя более крупные частицы и воду. Так образуется коллоидный раствор, или золь. Размеры коллоидных частиц больше размера молекул ( $\sim 10^{-7}$  см), но меньше размера частиц суспензий ( $\sim 10^{-5}$  см); они не видны под микроскопом, проходят через фильтры, обладают малой скоростью диффузии, не проходят через мембраны. Когда размеры частиц превышают определенный предел, золь коагулирует, при этом осаждается гидратированный  $\text{SiO}_2$  и образуется студень, или гель. Выпадающий в осадок  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  при pH 0 находится в состоянии геля, а после высушивания превращается в прекрасный адсорбент (силикагель). Процесс конденсации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  может быть представлен последовательным образованием линейных кислот: двуортокремневой  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), тетраортокремневой  $\text{H}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$  ( $4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), затем при замыкании цикла образуется тетраметакремневая  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4 - \text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ :

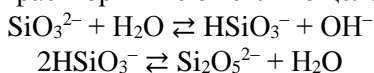


Кремниевая кислота построена из тетраэдрических структурных звеньев (в каждом таком звене атом кремния находится в центре тетраэдра, а по вершинам расположены атомы кислорода). Структурные звенья, объединяясь в цепи, образуют более устойчивые поликремниевые кислоты:



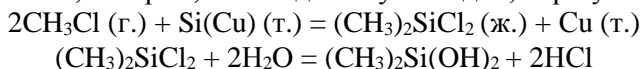
Состав такого соединения можно выразить формулой  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ . Однако обычно кремниевую кислоту изображают формулой  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Выделить каждую из кремневых кислот в отдельности не удастся в силу их нестойкости. Вообще формулы кремневых кислот выводятся на основе состава природных силикатов. Так, тальку  $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  соответствует поликремневая (тетраметакремневая) кислота  $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Поликремневые кислоты – слабые кислоты, слабее угольной.

Силикаты щелочных металлов получают кипячением  $\text{SiO}_2$  в растворе щелочи, сплавлением кремнезема со щелочными реагентами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ). В расплаве  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NaOH}$  обнаружены силикаты состава  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Обычно силикатам щелочных металлов, растворимым в воде, приписывают обобщенную формулу –  $\text{M}^1_2\text{SiO}_3$ . Концентрированные растворы силиката натрия называют жидким стеклом. Примером нерастворимого силиката является оконное стекло, которому приписывается формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Силикаты щелочных металлов гидролизуются, их растворы имеют сильнощелочную реакцию:

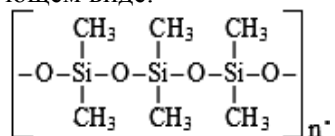


Структурной единицей силикатов является тетраэдр  $\text{SiO}_4$ . Эти тетраэдры или могут быть в виде отдельных групп ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), или они связаны общими атомами кислорода с образованием небольших групп ( $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ ), циклических групп ( $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ ), либо бесконечных цепей, слоев, сеток, каркасов. В каркасных минералах, трехмерных структурах все четыре атома кислорода тетраэдров  $\text{SiO}_4$  обобществлены, эмпирическая формула для таких веществ будет  $(\text{SiO}_2)_n$ . В каркасных силикатах, алюмосиликатах часть атомов кремния в структурных единицах  $\text{SiO}_4$  замещается на атомы алюминия, каркас заряжается при этом отрицательно, другие катионы распределяются в нем и компенсируют отрицательный заряд. К алюмосиликатам относятся полевые шпаты, цеолиты, ультрамарин, синтетические цеолиты. Так, формулу минерала ортоклаза  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  можно представить в виде  $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$ , чтобы показать, что одна четверть тетраэдров  $\text{SiO}_4$  замещена на тетраэдры  $\text{AlO}_4$ .

В 1845 г. были получены первые кремнийорганические соединения, которые в настоящее время имеют безграничное практическое применение. В кремнийорганических соединениях атомы кремния соединены в длинные цепочки мостиковыми атомами кислорода  $-\text{O}-$ , кроме двух атомов  $\text{O}$  к каждому атому кремния присоединены еще два органических радикала  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  и др.), т.е. в кремнийорганических соединениях имеются связи  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{O}$ . Кремнийорганические соединения, содержащие группы  $\text{Si}-\text{O}$ , называются силоксанами, например  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , гексаметилдисилоксан. Силоксаны, имеющие технически важное значение, получают по следующей схеме: алкилгалогениды при взаимодействии с горячим сплавом кремния с медью дают галогенсиланы, которые, взаимодействуя с водой, образуют силанолы:



Силанолы легко теряют воду, образуя силоксаны, полимерную цепь которых можно представить в следующем виде:



Технические силиконовые продукты (жидкости, каучукоподобные или твердые смолы, смазки) получают модификацией цепей, варьированием степени полимеризации. Силоксаны сочетают в себе стойкость кварца и пластичность органических веществ. Силиконовые каучуки обладают высокими электроизоляционными свойствами, большой термостойкостью и морозостойкостью. Они сохраняют эластичность в интервале температур от  $-60$  до  $+200$  °С.

#### 6.4.2. Подготовка к лабораторной работе

1. Используя данные зависимости  $\Delta G_f^\circ$  оксидов некоторых элементов от температуры (приложение 13), покажите, какие восстановители можно использовать для получения кремния из его диоксида.

2. Объясните процесс травления стекла плавиковой кислотой, напишите уравнение химической реакции. Какая из кислот, HF или  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ , сильнее и почему?

3. Составьте уравнения реакций, на которых основано получение жидкого растворимого стекла и нерастворимого «оконного» стекла. Укажите условия протекания этих реакций.

4. Чем отличаются продукты гидролиза  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiF}_4$ ? Запишите уравнения реакций гидролиза.

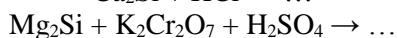
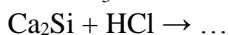
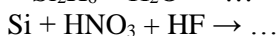
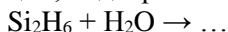
5. Чем объяснить склонность кремневых кислот к образованию коллоидных растворов? Что обозначают термины «золь», «гель», «гранула», «мицелла», «коагуляция», «пептизация»? Как можно отличить коллоидный раствор от истинного?

6. Как обнаружить, присутствует в растворе карбонат- или силикат-анион? Приведите уравнения качественных реакций на карбонат- и силикат-ионы.

7. При сжигании на воздухе 8,71 г некоторого газообразного силана  $\text{Si}_x\text{H}_y$  образовалось 16,82 г  $\text{SiO}_2$ . Найдите химическую формулу этого соединения, если его плотность по аргону равна 1,558.

8. Напишите уравнения реакций, протекающих при: а) пропускании  $\text{CO}_2$  в водный раствор силиката натрия; б) спекании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Дайте объяснения.

9. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



10. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

### 6.4.3. Образец теста

1. Силан может быть получен:
  - а) прямым синтезом из элементов;
  - б) гидролизом силицида магния;
  - в) взаимодействием кремния со щелочью;
  - г) взаимодействием хлорида кремния с алюмогидридом лития.
2. Основными промышленными способами получения кремния являются взаимодействие оксида кремния:
  - а) с металлическим магнием;
  - б) с металлическим цинком;
  - в) с углеродом в электрических печах;
  - г) с водородом при высокой температуре.
3. Установите соответствие между химической формулой галогенида кремния и его агрегатным состоянием при комнатной температуре:

1) $\text{SiF}_4$ ;	а) твердое вещество;
2) $\text{SiCl}_4$ ;	б) жидкость;
3) $\text{SiBr}_4$ ;	в) газ.
4) $\text{SiI}_4$ ;	
4. Расположите модификации оксида кремния в ряд по увеличению термической устойчивости:
  - а)  $\beta$ -кristобалит;
  - б)  $\beta$ -тридимит;
  - в)  $\alpha$ -кварц;
  - г)  $\beta$ -кварц.
5. Перечислите указанные условия (а–д) в том порядке, в котором они используются для осуществления следующих превращений:
$$\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}:$$

а) соляная кислота;	б) кислород;	в) едкий натр;
г) магний;	д) нагревание.	

### 6.4.4. Лабораторная работа 9. Получение, свойства свободного кремния и соединений кремния

#### *Получение свободного кремния (и силана), свойства кремния*

1. *Получение кремния восстановлением его оксида.* С помощью микрошпателя возьмите две порции кварцевого песка или силикагеля, три порции порошкообразного магния и смешайте их на предметном стекле. Смесь перенесите в пробирку, которую затем закрепите в штативе над поддоном с песком. Сначала прогрейте пробирку по всей длине, а затем сильно накалите лишь ту ее часть, где находится смесь. Отметьте сильное разогревание содержимого пробирки, охладите, перенесите спекшуюся массу на лист бумаги и внимательно рассмотрите. Какие вещества находятся в смеси? Перенесите несколько кусочков полученной смеси в тигель с 10–15 каплями раствора соляной кислоты (4 моль/л). Какой газ при этом выделяется? Почему наблюдаются вспышки? Отметьте цвет порошка кремния, оставшегося на дне тигля. Составьте уравнения всех протекающих в опыте реакций.



2. *Отношение кремния к кислотам и щелочам.* На небольшое количество кремния подействуйте разбавленной соляной кислотой. Происходит ли растворение кремния? В каких кислотах можно растворить кремний? К небольшому количеству кремния, помещенному в пробирку, прилейте 1–1,5 мл щелочи. Какой газ выделяется? Раствор сохраните для последующих опытов.

### ***Кремневая кислота и ее свойства***

3. *Получение геля кремневой кислоты.* К щелочному раствору, полученному в опыте 2, прибавляйте по каплям при перемешивании 2 моль/л раствор соляной кислоты до образования геля кремневой кислоты. Что такое гель? Напишите уравнение реакции.

4. *Получение золя и геля кремневой кислоты.* Поместите в пробирку 4–5 капель концентрированной соляной кислоты, добавьте 2–3 капли насыщенного раствора силиката натрия. Отметьте образование золя кремневой кислоты. Чем золь отличается от геля? Полученный золь нагрейте слабым пламенем горелки до кипения, а затем охладите. Объясните наблюдаемое. Какую роль играет нагревание?

5. *Сравнение силы кремневой кислоты с другими кислотами.* Налейте в три пробирки по 2 мл раствора силиката натрия. В первую добавьте по каплям разбавленную соляную кислоту, во вторую – уксусную кислоту, в третью пропустите ток диоксида углерода из аппарата Киппа до образования осадка. Что выпадает в осадок? Сделайте вывод об относительной силе кремневой кислоты, сопоставив константы диссоциации кремневой, уксусной и угольной кислот (приложение 10).

6. *Адсорбционные свойства силикагеля.* В пробирке к 2 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  по каплям прибавляйте концентрированный раствор аммиака до образования интенсивной окраски растворимого комплексного соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . В раствор внесите 0,3–0,5 г измельченного бесцветного силикагеля, раствор в течение нескольких минут встряхивайте. Пронаблюдайте уменьшение интенсивности окраски раствора и окрашивание силикагеля. Отцентрифугируйте силикагель от раствора, промойте его дистиллированной водой и добавьте к нему 1–2 мл раствора  $\text{HCl}$ . Напишите уравнения реакций получения аммиакатного комплекса меди(II) и его разрушения раствором  $\text{HCl}$ . Объясните изменение окраски силикагеля в результате проделанных реакций. Чем обусловлена адсорбционная способность силикагеля, как его получают?

### ***Силикаты и их свойства***

7. *Получение силиката натрия.* В тигель поместите с помощью пинцета кусочек едкого натра величиной с горошину. Тигель нагрейте до полного расплавления щелочи. В расплавленную массу с помощью микрошпателя внесите одну порцию прокаленного силикагеля и вновь нагрейте массу до плавления. Как доказать, что получилась соль кремневой кислоты?

8. *Получение нерастворимых силикатов.* В четыре пробирки внесите по 4–5 капель растворов хлорида кальция, нитрата кобальта, нитрата свинца и сульфата меди. В каждую из пробирок добавьте по 3–4 капли раствора силиката натрия. Отметьте цвета образовавшихся осадков.

9. *Гидролиз силиката натрия.* В пробирку внесите 5–7 капель раствора силиката натрия и с помощью индикаторов (лакмуса или фенолфталеина) определите среду в растворе. На наличие каких ионов в растворе указывает изменение цвета индикатора? Составьте уравнение реакции гидролиза силиката натрия в молекулярной и ионной формах.

#### 6.4.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. Предоставьте краткий план организации и проведения (постановка задачи, алгоритм ее решения; получение исходных продуктов, условия, методы, уравнения осуществляемых реакций и др.) синтеза кристаллического кремния в лабораторных условиях.

2. В 1961 г. из Японии был привезен и передан в отраслевой институт, занимавшийся получением полупроводникового кремния, образец особо чистого трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$ . Однако в лаборатории института образец внезапно исчез. В вытяжном шкафу нашли только осколки стекла от ампулы с трихлорсиланом, а рядом – чашку с активированным углем. Там же стояла установка для гидрохлорирования аморфного кремния, которой раньше не было, и склянка с аморфным кремнием, содержащим примесь меди. На выходе установки в поглощательной склянке находилась мутная жидкость, содержащая соляную кислоту и взвесь диоксида кремния. Эксперту-химику, приглашенному криминалистами, пришлось изрядно поломать голову, чтобы прийти к окончательному заключению о случившемся. Сознался в своем проступке и сотрудник лаборатории. Проведите собственное расследование и установите, что же произошло.

3. Эта история произошла во время Первой мировой войны. Английский крейсер вел преследование поврежденного в бою немецкого эсминца. Цель почти была достигнута, как вдруг между кораблями появилось плотное облако дыма. Экипаж крейсера почувствовал удушливый запах, раздражающий горло и легкие. Крейсер был вынужден дать задний ход и выйти из дымового облака. Однако моряки успели взять на анализ пробу дыма. Химики обнаружили в нем присутствие кремния и хлорида аммония: на латунных деталях появился белый налет (это был хлорид цинка), а остальные части покрылись бурой коростой ржавчины. Как могло быть получено химическое дымовое облако?

4. Для получения полупроводникового кремния применяют бесцветное газообразное вещество, которое окисляется кислородом воздуха со вспышкой даже в жидком состоянии при температуре ниже  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Этот газ устойчив в кислых и нейтральных растворах, но легко взаимодействует с водой в присутствии даже очень малого количества щелочей, выделяя при этом водород. С фтором и хлором ему лучше не встречаться – неизбежен взрыв! Что это за газ? Напишите уравнения всех описанных реакций.

5. Хвощ зимующий, растущий в средней полосе России, обладает чрезвычайной жесткостью, и его зеленым стеблем можно поцарапать стальную поверхность. Какой элемент накапливается в стенках его наружных клеток?

6. Чем объясняется стеклообразующее свойство оксидов кремния, бора и фосфора?

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

The compounds of silicon such as sand, rocks, clay, et cetera have been used from ancient times. The stone was the first weapon of the primitive man. Silicon was used in ancient Egypt for the production of glass and was known as the “soil”. Berzelius in 1823 obtained amorphous silicon by heating the potassium with the potassium silicofluoride and studied its properties. Davil in 1854 obtained crystalline silicon. The name of silicon is derived from Latin “silex” which means “flintstone”.

#### 6.4.6. Дополнительный опыт

1. *Получение полупроницаемых перегородок («силикатный сад»).* На поверхности кристаллов хлоридов или сульфатов ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других можно получить тонкую пленку нерастворимого силиката соответствующего металла. Эта пленка проницаема для молекул воды, но непроницаема для гидратированных ионов металлов.

В стакан налейте 20 %-ный раствор растворимого стекла. На дно стакана бросьте крупные кристаллы сульфатов или хлоридов солей металлов. Через некоторое время наблюдайте изменение формы кристаллов, образование причудливых деревьев. Какое из коллигативных свойств растворов проявляется в данном опыте?

#### 6.4.7. Синтезы соединений кремния

1. *Получение легкоплавких силикатных стекол.* Известны легкоплавкие бор-свинцово-силикатные, бор-свинцовые, кремний-свинцовые и натрий-кальций-силикатные стекла различного состава, имеющие температуры плавления в широком интервале (табл. 18).

Таблица 18

Состав и температуры плавления различных стекол

Состав, %			Температура плавления, °C	Состав, %			Температура плавления, °C
PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	
83,5	12,0	4,5	484	24,1	5,2	70,7	760
86,0	10,6	3,4	486	21,3	5,2	73,5	725
87,5	11,4	1,1	488				
75,0	15,0	10,0	540				
92,7	7,3	–	565				
86,6	13,4	–	497				
93,7	6,3	–	560				
61,4	38,6	–	768				
70,4	–	29,6	732				
88,1	–	11,9	723				

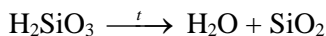
Для получения легкоплавкого стекла смешайте хорошо прокаленные и тонкоизмельченные оксиды, взятые в соответствии с выбранным составом; 5–10 г полученной смеси оксидов (шихты) перетрите в фарфоровой ступке, перенесите в фарфоровый или платиновый тигель и сплавьте в муфельной печи, обязательно подставив под тигель глиняную подставку. Температура плавления смеси должна быть на 50–100 °С выше, чем температура плавления наиболее тугоплавкого оксида, входящего в смесь. Обратите внимание на то, что при получении стекол борный ангидрид должен быть особенно хорошо прокален, в противном случае при сплавлении масса сильно вспучивается и может вылиться из тигля, тогда печь будет безвозвратно испорчена. Расплавленное стекло в горячем виде вылейте на чистую керамическую или железную пластинку. Для получения окрашенного стекла в шихту добавьте неорганическое вещество – пигмент, придающее стеклу соответствующую окраску. Интенсивность окраски зависит от количества добавляемого пигмента (табл. 19).

Таблица 19

Данные по дозировке пигмента и окраске стекол

Окраска стекла	Пигмент	% (мас.) пигмента
Синяя	CoO	0,003–0,1
Голубая	CuO	0,1–0,5
Сине-зеленая	FeO	0,2–0,3
	NiO	0,2–0,3
Зеленая	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–0,5
Желто-зеленая	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3–0,5
Желтая	Ag	0,1–0,3
Красная (дымчатая)	MnO <sub>2</sub>	0,5–2,0
Розово-красная	Se	0,5–1,0
Коричневая (до черной)	S	1,0–2,0
Молочная	PbO <sub>2</sub>	5,0–6,0
	тальк	5,0–6,0

2. *Получение диоксида кремния.* Диоксид кремния может быть получен в реакции:



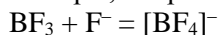
Для этого небольшое количество силиката натрия (или калия) растворите в малом объеме воды, профильтруйте и добавьте 37 %-ный раствор соляной кислоты до сильноокислой реакции. Перелейте полученный раствор в выпарительную чашку и упарьте на водяной (или песчаной) бане досуха. Сухой остаток промойте теплой водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы, прокалите при температуре 900–1000 °С и исследуйте полученный оксид на его отношение: а) к раствору щелочи; б) к плавиковой кислоте (в *свинцовой или полиэтиленовой чашке, под тягой!*). Напишите уравнения соответствующих реакций. Дайте названия продуктам взаимодействия диоксида кремния со щелочью, с плавиковой кислотой. Диоксид кремния представляет собой белый аморфный порошок или бесцветные гексагональные кристаллы с температурой плавления 1500–1710 °С.

## 6.5. Химия бора

### 6.5.1. Теоретическая часть

В основном состоянии атом бора имеет электронную конфигурацию  $[\text{He}]2s^22p^1$  (три валентных электрона) с одним неспаренным  $p$ -электроном. Для бора наиболее характерно образование соединений в степени окисления +3, отрицательную степень окисления бор проявляет редко, с металлами часто образует нестехиометрические соединения – бориды. Химические и физические свойства бора как простого вещества и сложных его соединений сближают бор больше не с алюминием, а с кремнием, расположенным в периодической системе по диагонали к бору. Его соседи слева и снизу (бериллий и алюминий) обладают металлическими свойствами, а сосед справа (углерод) – неметалл. Бор является электронодефицитным элементом, что и обуславливает необычные свойства борсодержащих соединений – валентную ненасыщенность, склонность к реакциям присоединения, образованию полимерных соединений с мостиковыми связями. Будучи неметаллом, бор склонен образовывать ковалентные связи; даже в наиболее ионных соединениях бора (оксосоединениях), как правило, химическая связь, наряду с ионной составляющей, содержит ковалентную компоненту. Имеется сходство соединений, содержащих одновременно бор и азот, с соединениями углерода. Это обусловлено тем, что связанные между собой атомы В (3 валентных электрона) и N (5 валентных электронов) имеют такое же количество электронов, как и два атома С (8 электронов). Так, сходны модификации нитрида BN с графитом или алмазом; боразан  $\text{BH}_3\text{--NH}_3$  подобен этану  $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ , а боразен  $\text{BH}_2\text{=NH}_2$  и простейший боразин  $\text{BH}\equiv\text{NH}$  подобны соответственно этилену  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$  и ацетилену  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ . Аналогично процессу тримеризации ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  в бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  идет процесс превращения боразина  $\text{BHNH}$  в боразол  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ .

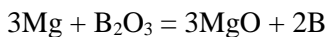
В соединениях бор образует три  $\sigma$ -связи ( $sp^2$ -гибридизация, плоское расположение связей, например в  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ), реже – четыре  $\sigma$ -связи, что соответствует  $sp^3$ -гибридизации, как в анионах  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ . Четвертая  $\sigma$ -связь образуется по донорно-акцепторному механизму за счет вакантной  $p$ -орбитали атома бора в галогениде и неподеленной пары, например фторид-иона:



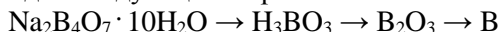
В указанной реакции  $\text{BF}_3$ , как и другие галогениды бора, выступает сильным акцептором электронов, т.е. кислотой Льюиса, поскольку электронное окружение атома бора в его галогенидах является исключением из правила октета (в валентной оболочке бора находится всего шесть электронов).

**Нахождение бора в природе, получение и применение бора, применение соединений бора.** Название бора произошло от старинного названия буры – «боракс» (лат.). Бор впервые был получен французскими физиками Ж.Л. Гей-Люссаком и Л. Тенаром нагреванием борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  с металлическим калием. В природе бор в свободном состоянии не встречается, а находится

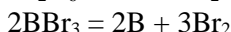
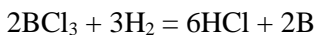
в основном в виде натриевых, кальциевых и магниевых солей полиборных кислот ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – бура,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – гидроборацит), борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  – сассолин). Почти во всех минералах бор связан с кислородом, содержание в земной коре по массе  $1 \cdot 10^{-3} \%$  (по распространенности занимает 28-е место). Природный бор состоит из двух стабильных нуклидов  $^{10}\text{B}$  (19,57 %) и  $^{11}\text{B}$ . Основной способ получения бора – магниитермическое восстановление его из оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$ :



Элементарный бор из природного сырья получают в несколько стадий: разложением боратов горячей водой или серной кислотой получают борную кислоту, которую обезвоживают до борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$ , последний восстанавливают металлическим магнием до бора. Краткая схема извлечения и получения бора из руд выглядит следующим образом:

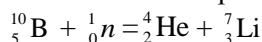


Очищают порошок бора от примесей обработкой азотной и плавиковой кислотами. Очень чистый бор, необходимый в производстве полупроводников, получают восстановлением его галогенидов водородом при  $1200^\circ\text{C}$ , термическим разложением бороводородов или разложением паров  $\text{BBr}_3$  на танталовой проволоке, раскаленной до  $1500^\circ\text{C}$ :



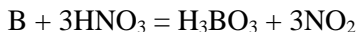
Бор применяют как добавку к сплавам, увеличивающую их жаропрочность и износостойкость, его вводят также в поверхностный слой изделий (борирование). Графитоподобный нитрид бора  $\text{BN}$  служит изолятором и твердой высокотемпературной смазкой, алмазоподобный нитрид бора применяют как сверхтвердый материал в буровых работах. Высокотвердые карбиды бора ( $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ) служат абразивными материалами. Бориды ( $\text{M}_x\text{B}_y$ ) *s*-металлов химически активны и часто используются для получения смеси боранов при обработке кислотами. Большинство боридов *d*- и *f*-металлов жаростойки, очень тверды, химически устойчивы. Их широко используют непосредственно в виде сплавов для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин. Некоторые бориды применяют для изготовления катодов электронных приборов. Природные и искусственные соединения бора (бораты, оксид бора) используют при производстве стекол, моющих средств, эмалей, глазурей. Галогениды бора используются в органическом синтезе (кислоты Льюиса). В медицине бура и борная кислота (в виде водно-спиртовых растворов) находят применение как антисептические средства, в сельском хозяйстве – как удобрение. Бор является важным микроэлементом, необходимым для нормальной жизнедеятельности растений, в организме он поддерживает процессы превращения и обмена магния и фосфора.

Бор способен поглощать нейтроны, его нуклид  $^{10}\text{B}$  характеризуется высоким эффективным сечением захвата тепловых нейтронов:

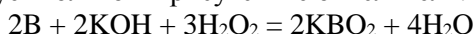


Благодаря этому свойству чистый бор и его сплавы применяют в виде поглощающих нейтроны материалов для ядерных реакторов, замедляющих или прекращающих реакции деления.

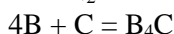
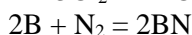
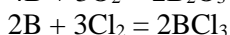
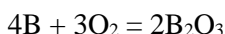
**Свойства свободного бора, соединения бора.** Кристаллический бор имеет 4 модификации, самая устойчивая – тетрагональная  $B_{12}$  (икосаэдр) – является полупроводником. При комнатной температуре он инертен и взаимодействует только со фтором. Бор растворяется лишь в горячих серной и азотной концентрированных кислотах:



Со щелочами реагирует только в присутствии окислителя:

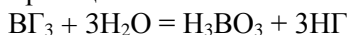


Бор реагирует при нагревании с металлами и неметаллами, при 400–700 °С окисляется кислородом, серой, хлором; азотом окисляется выше 1200 °С, с водородом не взаимодействует:

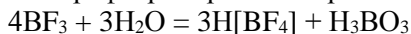


Представляет интерес алмазоподобный нитрид бора BN (боразон): при высоких давлениях и температуре гексагональная модификация BN превращается в алмазоподобную тетраэдрическую, отличающуюся высокой твердостью, близкой к твердости алмаза, но существенно превосходящую алмаз по стойкости к окислению. Бориды тяжелых металлов (Zn, Ti, Zr) не всегда стехиометричны по составу.

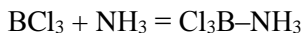
Галогениды бора  $BG_3$  не имеют тенденции к образованию димеров (в отличие от галогенидов алюминия,  $Al_2Cl_6$ ). Галогениды бора (за исключением  $BF_3$ ) подвергаются гидролизу по реакции



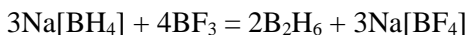
Они являются галогенангидридами борной кислоты. Гидролиз трифторида бора протекает с образованием тетрафтороборной и борной кислот:



Галогениды бора как кислоты Льюиса могут реагировать с основаниями Льюиса (например, аммиаком):



Соединения бора с водородом, бороводороды (бораны) получают косвенным путем:

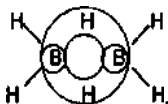


Найден недорогой и быстрый путь получения диборана с использованием алюмогидрида лития или натрия:

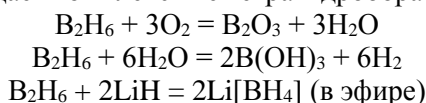


Для бора нехарактерно образование гидридов в виде мономеров, простейший устойчивый бороводород является газообразным димером  $(BH_3)_2$ . Бораны имеют

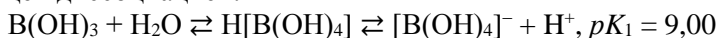
различное агрегатное состояние:  $B_2H_6$  и  $B_4H_{10}$  – газы,  $B_5H_9$  и  $B_6H_{10}$  – жидкости,  $B_{10}H_{14}$  – твердое вещество. Молекулы боранов содержат «мостиковые» атомы водорода, связанные с двумя атомами бора, при этом образуются трехцентровые двухэлектронные молекулярные орбитали, как, например, в диборане:



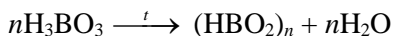
Бороводороды обладают высокой реакционной способностью. В водородных соединениях бора ( $B_2H_6$ ,  $BH_4^-$ ) атомы водорода носят «гидридный» характер, т.е. имеют некоторый отрицательный заряд, эти соединения – хорошие восстановители. Так, диборан  $B_2H_6$  как восстановитель на воздухе самовоспламеняется, разлагается водой, дает комплексные тетрагидробораты:



Бор обладает большим средством к кислороду, поэтому его кислородные соединения являются многочисленными и важными. Вещества природного происхождения, содержащие бор, почти все принадлежат к оксосоединениям. Оксид бора  $B_2O_3$  является ангидридом борной кислоты  $H_3BO_3$ , или  $B(OH)_3$ . При взаимодействии  $B_2O_3$  с водой вначале образуются различные метаборные кислоты  $(HBO_2)_n$ , при дальнейшем разбавлении идет образование ортоборной кислоты.  $B(OH)_3$  – кристаллическое вещество, имеет слоистую структуру, в которой молекулы прочно объединены водородными связями. Вследствие координационной ненасыщенности атома бора эта слабая одноосновная кислота реагирует как кислота Льюиса, присоединяя гидроксид-ион молекулы воды с последующей диссоциацией:



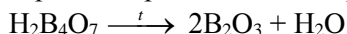
Образуется борная кислота при гидролизе галогенидов, гидридов бора, полиборатов. При нагревании до  $100^\circ C$  ортоборная кислота теряет воду, и в результате реакции конденсации образуется полимерное вещество – метаборная кислота:



При нагревании метаборной кислоты происходит дальнейшее отщепление воды и образование тетраборной кислоты:



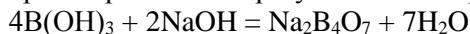
Тетраборная кислота при нагревании разлагается с образованием  $B_2O_3$ :



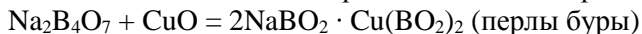
Безводные бораты получают сплавлением борной кислоты с оксидами металлов, гидратированные бораты кристаллизуются из водных растворов. Анионы боратов в  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $CaB_2O_4$  являются циклическими или линейными полимерами, которые образуются связыванием структурных единиц  $BO_3$  и  $BO_4$  с обобщением атомов кислорода. Бораты по своему строению похожи на силикаты, схожи они и по способности образовывать стекла.



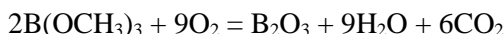
При нейтрализации раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$  образуются полибораты:



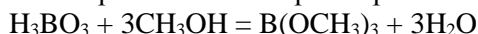
Катионы тяжелых металлов из растворов борной кислоты, буры осаждают производные метаборной кислоты. Наиболее распространенная соль борной кислоты – тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – бура. В расплаве этой соли хорошо растворяются оксиды металлов с образованием метаборатов:



Качественной реакцией на  $\text{B}(\text{OH})_3$  и соли борных кислот является образование борнометилового эфира  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , который при поджигании горит ярко-зеленым пламенем:



Получается эфир при взаимодействии борной кислоты с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании:



### 6.5.2. Подготовка к лабораторной работе

1. Напишите уравнения реакций, последовательно протекающих при медленном нагревании ортоборной кислоты. Как получают ортоборную кислоту:

а) в лаборатории;

б) в промышленности?

2. Почему ион  $\text{B}^{3+}$  не существует в виде гидратированного иона?

3. Чтобы оттитровать раствор борной кислоты щелочью, предварительно получают комплекс борной кислоты с многоатомным спиртом, например с глицерином. Напишите уравнение реакции получения комплексной кислоты, объясните, почему сила этой кислоты выше, чем сила борной кислоты.

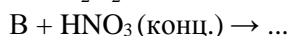
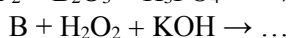
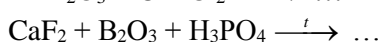
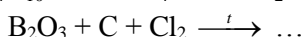
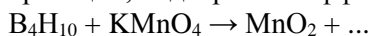
4. Приведите формулы следующих соединений бора: борид, боран, борат, перборат, боразол, боразон, борил.

5. Чем отличаются реакции гидролиза  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$ ? К кислотам или основаниям по Льюису относится  $\text{BCl}_3$ ?

6. Рассчитайте тепловые эффекты реакций сгорания в кислороде газообразных  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  до  $\text{B}_2\text{O}_3$  (т.),  $\text{CO}_2$  (г.),  $\text{SiO}_2$  (т.) (приложение 1). Учитывая теплотворную способность указанных гидридов, условия получения и хранения, оцените возможность их использования в качестве топлива.

7. Изобразите строение анионов в солях:  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ .

8. Закончите уравнения реакций, подберите коэффициенты:



9. Составьте краткий план выполнения лабораторной работы.

### 6.5.3. Образец теста

1. Аморфный бор высокой чистоты получают:
  - 1) восстановлением летучих соединений бора;
  - 2) методом алюмотермии;
  - 3) восстановлением оксида бора магнием.
2. Валентный угол F–B–F в ионе  $[\text{BF}_4]^-$  равен:
  - 1)  $109^\circ 28'$ ;
  - 2)  $120^\circ$ ;
  - 3)  $180^\circ$ ;
  - 4) валентному углу в молекуле  $\text{BF}_3$ .
3. Верно ли следующее утверждение: кристаллический бор взаимодействует с кипящими концентрированными растворами минеральных кислот?
4. Диборан относится к классу высших боранов, которые называются:
  - 1) клозо-бораны;
  - 2) нидо-бораны;
  - 3) арахно-бораны;
  - 4) гифо-бораны.
5. Бориды металлов применяются:
  - 1) для создания высокотемпературных реакторов;
  - 2) для производства ионообменных мембран;
  - 3) для изготовления электрических кабелей;
  - 4) для изготовления фотодиодов (катодов электронных ламп).

### 6.5.4. Лабораторная работа 10. Получение и свойства соединений бора

#### *Получение и свойства оксоединений бора*

1. *Получение и свойства борного ангидрида.* Металлическую пластинку укрепите в зажиме штатива. На край ее с помощью микрошпателя положите  $\sim 1$  г борной кислоты. Нагрейте пластинку на слабом пламени горелки. Когда масса начнет вспучиваться, часть ее захватите стеклянной палочкой и потяните. Что наблюдается? Нагревание проводите до прекращения вспучивания, до полного обезвоживания борной кислоты. Дайте пластинке охладиться, полученный  $\text{B}_2\text{O}_3$  разделите на три части. Перенесите одну часть борного ангидрида в пробирку и прилейте 3–5 капель воды. Опустите в раствор синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Часть борного ангидрида обработайте 10–15 мл воды и определите pH раствора с помощью pH-метра. Опишите вид и свойства борного ангидрида. Неиспользованный оксид бора оставьте стоять на воздухе и наблюдайте, что с ним происходит. Запишите уравнения последовательных стадий гидратации  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

2. *Получение ортоборной кислоты из тетрабората натрия.* В пробирку с 2–3 мл горячего насыщенного раствора буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  внесите  $\sim 1$  мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отметьте быстрое выделение кристаллов борной кислоты. Осадок отцентрифугируйте для последующих опытов. Рассмотрите под микроскопом и зарисуйте форму кристаллов борной кислоты.

3. *Свойства борной кислоты.* Приготовьте 10 мл насыщенного раствора борной кислоты, определите pH раствора с помощью pH-метра. После измерения pH в раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  внесите кусочек магниевой ленты или немного порошка магния. Отметьте выделение газа. Напишите уравнения реакций: взаимодействия борной кислоты с магнием, диссоциации борной кислоты. Укажите величину константы диссоциации кислоты по первой ступени (приложение 10). Сильным или слабым электролитом является борная кислота? Какая форма борной кислоты наиболее устойчива в водных растворах?

4. *Получение эфира ортоборной кислоты.* Данная реакция является качественной реакцией на соединения бора. В тигелек внесите 5–7 кристалликов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 2–3 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5–6 капель метилового или этилового спирта. Размешайте смесь стеклянной палочкой, подожгите выделяющийся борнометилловый или борноэтиловый эфир. Отметьте окраску пламени. На какие свойства борной кислоты указывает ее способность давать эфиры?

5. *Гидролиз тетрабората натрия.* В пробирку с 5–6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавьте 5–7 капель раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Укажите, как изменилась окраска лакмуса. Напишите уравнения реакции ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия  $\text{NaBO}_2$ , а по второй ступени – ортоборная кислота и едкий натр.

6. *Получение метаборатов металлов.* В три пробирки внесите по 5–6 капель насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и добавьте по несколько капель растворов: в первую –  $\text{AgNO}_3$ , во – вторую  $\text{CuSO}_4$ , в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Отметьте цвета выпавших осадков. Осадок в первой пробирке прокипятите с раствором, отметьте изменение цвета осадка. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что во всех реакциях участвует вода; в первой пробирке образовался метаборат серебра  $\text{AgBO}_2$ , гидролизующийся далее с образованием  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; во второй – гидроксометаборат меди  $\text{CuOHBO}_2$ ; в третьей – гидроксид алюминия. Объясните факт образования осадков различного состава.

7. *Получение стекловидных полиметаборатов и «перлов» буры.* Нагрейте в ушке платиновой проволоки небольшое количество буры в окислительном пламени горелки. После прекращения выделения воды проволочку с образовавшимся стекловидным полиметаборатом слегка охладите, смочите раствором сульфата хрома(III). Вновь нагрейте массу до плавления в пламени горелки. Какую окраску приобрело вещество после охлаждения? Проведите опыт, заменив соль хрома на нитрат кобальта(II). Напишите уравнения реакций разложения тетрабората натрия на метаборат натрия и борный ангидрид и взаимодействия последнего с солями хрома(III), кобальта(II) с образованием их метаборатов. Напишите общие уравнения реакций взаимодействия.

### 6.5.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания

1. На долю легкого бора-10 в природной смеси приходится около 19 %, остальное – тяжелый бор-11. По одной из самых важных для атомной техники характеристик – сечению захвата тепловых нейтронов – изотопы бора отличаются друг от друга очень сильно. Как это используется в реакторостроении и других областях атомной техники? Что такое сечения захвата тепловых нейтронов?

2. Объясните резкое понижение энергии атомизации и энтальпии фазовых переходов (плавления) при переходе от бора к алюминию:

Свойство	B	Al
Энергия атомизации, кДж/моль	560	330
Энтальпия плавления, кДж/моль	50,2	10,7
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2092	660
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	4002	2519

3. Атомные массы десяти химических элементов – водорода, лития, бора, углерода, азота, кислорода, кремния, серы, хлора и таллия – будут впредь выражаться не в виде строго определенной стандартной величины, а в виде некоего интервала между двумя показателями. Например, у бора стандартная атомная масса принята за 10,811, а фактически она может варьировать от 10,806 до 10,821. Чем обусловлена подготовка новой, уточненной таблицы атомных масс?

4. Объясните, почему в природе бор встречается только в виде кислород-содержащих соединений.

5. Почему при затвердении расплавов оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  легко образуются стекла, тогда как в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  это практически невозможно?

6. Возможен ли (ответ поясните) прямой синтез диборана из бора и водорода в закрытой системе при 400 K? Представьте краткий план синтеза диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).

7. Чем объяснить, что в различных литературных источниках приводятся отличающиеся значения температуры плавления элементарного бора (2075, 2300  $^\circ\text{C}$ ), температуры кипения (2550, 3860, 4002  $^\circ\text{C}$ )?

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

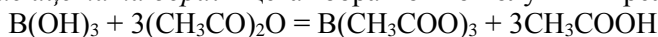
Boron was discovered by Sir Humphrey Davy and Joseph-Louis Gay-Lussac in 1808 in England and France, respectively. Its name is derived from Arabic *buraq* and the Persian *burah*. Brief description says: boron is an element of the 13<sup>th</sup> group and it has part metal, part non-metal properties. It is a semiconductor, and not a metal conductor. By chemical properties it is similar to silicon instead of aluminum, gallium, indium and thallium. Crystalline boron is chemically inactive and resistant to the boiling HF or HCl. Dispersed boron is slowly dissolved by hot concentrated nitric acid. The most common sources of boron are tourmaline, borax and kernite. Pure boron is hard to obtain. However, it can be done by the reduction of boron oxide ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) by

magnesium. Boron oxide is prepared by melting the boric acid  $B(OH)_3$ , which is in turn obtained from borax.

### 6.5.6. Синтезы соединений бора

1. *Получение тетрабората натрия из борной кислоты.* В фарфоровую чашечку налейте насыщенный раствор ортоборной кислоты, малыми порциями вносите в него раствор соды. Смесь прокипятите до прекращения выделения  $CO_2$  и затем упарьте до образования кристаллов, охладите, кристаллы отделите от раствора на воронке Бюхнера, промойте ледяной водой. Какой состав имеют полученные кристаллы?

2. *Получение ацетата бора.* Ацетат бора можно получить в реакции:



В маленькую круглодонную колбу 1, снабженную обратным холодильником 2 (рис. 39), поместите 1,5 г  $H_3BO_3$  и 7,5 г уксусного ангидрида. Медленно нагрейте на водяной бане 3. Когда температура достигает  $60^\circ C$ ,  $H_3BO_3$  начинает бурно реагировать с уксусным ангидридом и переходит в раствор, который при этом вскипает. Затем колбу с раствором охладите; при стоянии в течение нескольких часов ацетат бора почти полностью выкристалливывается в виде белых игл. Продукт перекристаллизуйте из уксусного ангидрида и промойте абсолютным спиртом. Ацетат бора представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления  $147-158^\circ C$ .

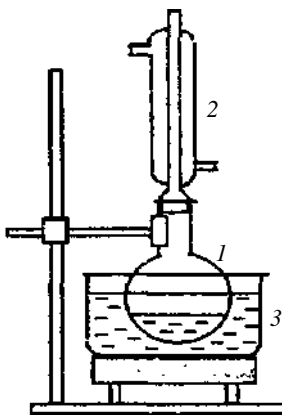
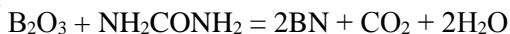


Рис. 39. Прибор для получения ацетата бора

3. *Получение нитрида бора.* Нитрид бора можно получить в реакции взаимодействия оксида бора с мочевиной:



Для этого 2 г расплавленного и тонкоизмельченного  $B_2O_3$  хорошо перемешайте с 3,6 г мочевины, поместите в закрытый крышкой фарфоровый тигель, который медленно нагревайте в муфельной печи до температуры  $700-800^\circ C$ . Образовавшуюся массу охладите, разотрите и промойте водой, к которой добавьте не-

сколько капель соляной кислоты (для чего?). Затем нитрид бора отфильтруйте и высушите в сушильном шкафу. Нитрид бора представляет собой белое вещество со слоистой гексагональной структурой, похожей на структуру графита; он огнеупорен ( $t_{пл} \sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), устойчив на воздухе, но медленно гидролизруется водой при нагревании.

4. *Получение бора из борного ангидрида (реакцию получения бора проводите под тягой, надев очки или опустив створки вытяжного шкафа).* Поместите 1 г борной кислоты в железный тигель или на железную пластинку и нагрейте ее сначала осторожно, затем на сильном огне до полного обезвоживания  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , иначе с оставшейся водой магний может прореагировать со взрывом. В железном тигле с закрытой крышкой борную кислоту можно прокалывать в муфельной печи при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный  $\text{B}_2\text{O}_3$  быстро измельчите, отвесьте 0,3 г его и смешайте с 0,6 г порошка магния. Смесь поместите в тугоплавкую пробирку, закрепив ее наклонно в лапке штатива под тягой, осторожно прогрейте пробирку пламенем горелки, затем сильно нагрейте ее нижнюю часть. После окончания реакции охлажденную пробирку разбейте в ступке, удалите стекло, а полученную темную массу по частям внесите под тягой в 30 мл 10 %-ного раствора  $\text{HCl}$ . Выделение каких газообразных продуктов наблюдается? Слив соляную кислоту, промойте бор водой, высушите в сушильном шкафу.

Напишите уравнения всех реакций, протекающих при получении бора из борной кислоты. Используя термодинамические данные, подтвердите самопроизвольность реакции восстановления  $\text{B}_2\text{O}_3$  магнием.

Изучите свойства полученного бора. Для этого разделите его на три части. Меньшую часть в тигле поместите в раскаленную печь, выдержите около 20 мин. Какой продукт образовался в тигле? Вторую часть бора поместите в фарфоровую чашечку, приливайте небольшими порциями конц.  $\text{HNO}_3$  до полного растворения бора; если необходимо, то осторожно подогревайте смесь на плитке. Полученный раствор упарьте на водяной бане для удаления избытка азотной кислоты, наблюдайте выделение белых кристаллов из раствора. На третью часть бора подействуйте концентрированным раствором  $\text{NaOH}$ . Что наблюдается? Напишите уравнения всех реакций.

## 6.6. Задания для самостоятельной работы

1. Моноксид углерода отделяют от диоксида углерода, поглощая  $\text{CO}$  аммиачными растворами азотнокислого серебра и хлорида меди(I). Напишите уравнения реакций. На каких свойствах монооксида основаны эти реакции? Постройте схему молекулярных орбиталей для молекулы  $\text{CO}$ .

2. Объясните изменение температуры кипения гидридов элементов главной подгруппы четвертой группы:

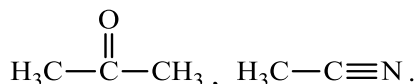
Гидрид	$\text{CH}_4$	$\text{SiH}_4$	$\text{GeH}_4$	$\text{SnH}_4$
$t_{\text{кип}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	-161	-112	-88	-52

3. Дипольный момент молекулы воды равен 1,86 D, а молекулы углекислого газа – нулю. Объясните эти факты. Нарисуйте схемы молекул, указав векторами дипольные моменты связей (принято направление от минуса к плюсу).

4. Дипольные моменты молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CS}_2$  равны нулю. Почему дипольный момент молекулы  $\text{COS}$  довольно высок (1,98 D)?

5. Опишите модель локализованных связей для метил-аниона  $\text{CH}_3^-$ , используя гибридные орбитали центрального атома углерода. Какова форма аниона  $\text{CH}_3^-$ ?

6. Укажите тип гибридизации АО центрального атома углерода в ацетоне и ацетонитриле соответственно:



7. Для водородных соединений углерода приводятся значения расстояний  $\text{C}-\text{C}$  в молекулах:

Соединение	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6$
$d_{\text{C}-\text{C}}$ , нм	0,121	0,135	0,154	0,139

Объясните ход зависимости межъядерного расстояния от порядка связи  $\text{C}-\text{C}$ .

8. Какими способами получают кремний для полупроводниковой промышленности?

9. К атомам каких электроотрицательных элементов имеет сродство атом кремния? Для доказательства приведите уравнения химических реакций.

10. Приводятся значения температур плавления и кипения простых веществ, образованных элементами главной подгруппы третьей группы:

	B	Al	Ga	In	Tl
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2030	660	30	156	303
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	3930	2450	2240	2050	1470

С какими особенностями в строении связаны высокая температура плавления и кипения бора и низкая температура плавления галлия?

11. Исходя из значений эффективного заряда на атоме кислорода  $\delta^-$  в парах оксидов элементов второго и третьего периодов, укажите, какой вид периодичности свойств проявляется у элементов каждой указанной пары:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{N}_2\text{O}_5$
0,31	0,24	0,23	0,11	0,13	0,05

12. Как изменяются акцепторные свойства в ряду молекул  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BI}_3$  в соответствии с различной долей  $\pi$ -связывания в  $\text{B}-\text{Г}$ ?

13. Как можно получить диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  в лаборатории?

14. Опишите синтез боразола, сравните его химические свойства с химическими свойствами бензола.

15. Опишите промышленный метод синтеза цианистого водорода.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**



## Термодинамические константы некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
Ag (т.)	0	0	42,56	BeCO <sub>3</sub> (т.)	-982	-944,7	67,29
Ag <sup>+</sup> (р.)	105,6	77,2	72,7	BeCl <sub>2</sub> (т.)	-494	-468	63
AgBr (т.)	-100,3	-97,3	107,2	BeH <sub>2</sub> (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) <sub>2</sub> (т.)	-907	-818	55,6
AgI (т.)	-61,9	-66,4	115,5	BeSO <sub>4</sub> (т.)	-1197	-1088	90
Ag <sub>2</sub> S (т.)	-32,8	-40,8	144,0	Bi(OH) <sub>3</sub> (т.)	-711,8	-580,3	118
Al (г.)	326,3	288,8	164,4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-578,2	-497,7	151
Al (т.)	0	0	28,4	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (т.)	-155,7	-153,0	200,4
Al <sup>3+</sup> (р.)	-530,0	-490,5	-301	Br <sup>-</sup> (р.)	-131,2	-107,1	83,3
AlCl <sub>3</sub> (т.)	-704,6	-629,0	109,4	Br <sub>2</sub> (г.)	-30,9	3,1	245,5
AlH <sub>3</sub> (т.)	-11,4	46,4	30,0	Br <sub>2</sub> (ж.)	0	0	152,2
AlI <sub>3</sub> (т.)	-308	-304	189,5	HBr (г.)	-36,1	-53,4	198,7
Al(OH) <sub>3</sub> (т.)	-1315	-1157	70,1	C (г.)	712,5	669,7	157,99
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (р.)	-1507,5	-1307,51	89,7	C (алм., т.)	1,828	2,834	2,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1676,8	-1583,3	50,95	C (граф., т.)	0	0	5,74
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (т.)	-723,4	-492,5	96	CBr <sub>4</sub> (г.)	79,50	66,94	230,12
As (серый, т.)	0	0	35,6	CCl <sub>4</sub> (г.)	-102,93	-60,63	309,74
AsH <sub>3</sub> (г.)	66,4	68,9	223,0	CCl <sub>4</sub> (ж.)	-135,44	-64,7	214,6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1334,7	-1176,4	233,5	CF <sub>4</sub> (г.)	-933,7	-888,97	216,6
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	-927,7	-784,3	105,5	CH <sub>4</sub> (г.)	-74,86	-50,85	186,44
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (р.)	-747,3	-640,5	179,3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	-84,7	-	-
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (р.)	-902,5	-765,7	205,0	Cl <sub>4</sub> (г.)	-	260,90	391,83
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (т.)	-159,0	-158,0	163,6	CO (г.)	-110,0	-137,2	197,7
Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (р.)	-	269,4	123,4	CO <sub>2</sub> (г.)	-393,8	-394,6	213,8
Au((OH) <sub>3</sub> (т.)	-277,8	-349,8	121	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (р.)	-676,3	-528,1	-54,9
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-13,0	-48,7	134	HCN (ж.)	-109,6	-125,6	113,2
B (т.)	0	0	5,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (р.)	-691,1	-587,1	95,0
BCl <sub>3</sub> (ж.)	-427,2	-387,2	206	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (р.)	-699,5	-619,2	187,4
BF <sub>3</sub> (г.)	-1137,6	-1120,0	254,0	Ca (г.)	177,30	143,60	154,8
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (р.)	-1572,6	-1483,0	176,4	Ca (т.)	0	0	41,45
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	38,5	89,6	232	CaCO <sub>3</sub> (т.)	-1207,7	-1129,6	91,6
BN (гекс., т.)	-252,8	-226,8	14,8	(кальцит, т.)	-	-	-
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (т.)	-1345,0	-1153,7	101,1	CaCl <sub>2</sub> (т.)	-796,3	-748,9	104,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1273,8	-1193,7	54,0	CaF <sub>2</sub> (т.)	-1220,5	-1168,1	68,9
HBO <sub>2</sub> (т.)	-795	-736,1	240,2	CaH <sub>2</sub> (т.)	-188,7	-149,8	42
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (т.)	-1094,9	951,8	88,8	CaO (т.)	-635	-603,6	39,7
Ba (т.)	0	0	67	Ca(OH) <sub>2</sub> (т.)	-986,8	-899,2	83,4
BaCO <sub>3</sub> (т.)	-1217,1	-1137,2	113	CaSiO <sub>3</sub> (т.)	-1636,0	-1550,8	81,98
BaO (т.)	-553,9	-525,4	70,5	CdCO <sub>3</sub> (т.)	-754,6	-674,5	96,7
BaO <sub>2</sub> (т.)	-634,7	-588,2	77,5	CdO (т.)	-260,0	-229,3	54,8
Ba(OH) <sub>2</sub> (т.)	-945,4	-855,4	100,5	Cd(OH) <sub>2</sub> (т.)	-561,5	-473,8	93,04
BaSO <sub>4</sub> (т.)	-1474,2	-1363,2	132,3	CdS (т.)	-156,9	-153,2	71,1
BaSiO <sub>3</sub> (т.)	-1590,1	-1525,9	109,6				

## Продолжение прилож. 1

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
Cl (г.)	121,3	105,3	165,1	Fe (т.)	0	0	27,2
Cl <sup>-</sup> (р.)	-167,2	-131,4	56,6	Fe <sup>2+</sup> (р.)	-87,2	-78,96	-110,9
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	0	222,9	Fe <sup>3+</sup> (р.)	-46,4	-4,5	-309,2
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (р.)	-98,3	-2,6	163,2	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (р.)	630,1	748,4	269,4
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (р.)	-131,4	-10,8	180,7	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (р.)	544,8	696,0	97,9
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (г.)	286,6	399,1	—	FeCO <sub>3</sub> (т.)	-738,6	-665,5	95,5
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж.)	251,0	—	—	FeCl <sub>3</sub> (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) <sub>2</sub> (т.)	-562,1	-480,1	88
HClO (р.)	-124,3	-79,6	129	Fe(OH) <sub>3</sub> (т.)	-827,2	-700,1	105
HClO <sub>4</sub> (ж.)	-34,5	84,0	188,4	FeS (т.)	-100,5	-100,8	60,3
CoCO <sub>3</sub> (т.)	-722,6	-651,0	—	FeS <sub>2</sub> (пирит, т.)	-163,3	-151,9	52,96
CoCl <sub>2</sub> (т.)	-310,2	-267,5	109,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-822,7	-740,8	87,5
CoO (т.)	-239,7	-215,2	52,8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т.)	-1117,9	-1014,8	146,3
Co(OH) <sub>2</sub> (т.)	-541,0	-456,1	82	Ga <sup>3+</sup> (р.)	-215,8	-161,78	-327,6
Co(OH) <sub>3</sub> (т.)	-726,0	-596,8	100	Ga(OH) <sub>3</sub> (т.)	-1014,6	-831,9	84,9
CoS (т.)	-84,5	-96,1	—	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1089	-998,2	—
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т.)	-880,0	-769,1	103,0	GeCl <sub>4</sub> (г.)	-504,6	-466,0	347,7
Cr <sup>3+</sup> (р.)	-236,1	-223,2	-215,6	GeCl <sub>4</sub> (ж.)	-569,0	-497	251,0
CrCl <sub>3</sub> (т.)	-570,3	-501,0	124,8	GeH <sub>4</sub> (г.)	90,8	113,2	217,1
CrO <sub>3</sub> (т.)	-590,8	-513,8	72,3	GeO <sub>2</sub> (т.)	-554,7	-500,8	55,27
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (р.)	-882,2	-729,9	54	GeS <sub>2</sub> (т.)	-38,38	-39,9	78,28
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж.)	-598,7	-524,7	209,2	H (г.)	217,98	203,3	114,6
Cr(OH) <sub>3</sub> (т.)	-995,0	-846,8	95,4	H <sup>+</sup> (г.)	1536,2	1516,99	108,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1141,3	-1059,7	81,2	H <sup>+</sup> (р.)	0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (р.)	-1491,9	-1305,4	270,5	H <sub>2</sub> (г.)	0	0	130,7
CsBr (т.)	-394,6	-383,3	121,0	HfCl <sub>4</sub> (т.)	-980	-901	191
CsCl (т.)	-433,0	-404,2	90,0	Hf(OH) <sub>4</sub> (т.)	—	-1361,6	—
CsF (т.)	-530,9	-505,4	79,0	HfO <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (т.)	-228,2	-180,9	140,02
CsOH (т.)	-406,7	-362,3	93,3	HgI <sub>2</sub> (т.)	-105,4	-103,1	184,05
Cs <sub>2</sub> O (т.)	-317,6	-274,6	123,8	HgO (т.)	-90,9	-58,6	70,29
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (т.)	-402,5	-327,5	118,0	HgS (т.)	59,0	-56,9	105,4
CsO <sub>2</sub> (т.)	-289,5	-211,3	—	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (т.)	-265,1	-210,8	192,8
CuBr (т.)	-103,5	-99,58	96,1	Γ (р.)	-55,9	-51,7	109,4
CuBr <sub>2</sub> (т.)	-143,0	-131,1	146,0	I <sub>2</sub> (г.)	62,3	19,2	260,6
CuCl (т.)	-137,3	-120,3	87,0	I <sub>2</sub> (т.)	0	0	116,5
CuCl <sub>2</sub> (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 <sup>3+</sup> (р.)	-182,4	-98,4	-253,7
Cu(OH) <sub>2</sub> (т.)	-444,6	-359,6	84,0	In(OH) <sub>3</sub> (т.)	-760,0	-761,6	106,7
(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т.)	-1051,0	-900,9	211,6	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-925,9	-831,9	107,9
F <sup>-</sup> (р.)	-331,7	-277,9	-13,8				
F <sub>2</sub> (г.)	0	0	202,9				
HF (г.)	-270,9	-272,99	173,8				

## Продолжение прилож. 1

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}$ , Дж/моль·К
KBr (т.)	-392,5	-378,8	95,85	NO (г.)	90,31	80,6	210,7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т.)	-1146,1	-1059,8	156,32	NOCl (г.)	52,5	66,9	261,5
KCl (т.)	-439,5	-408,0	82,56	NO <sub>2</sub> (г.)	33	51,5	240,2
KClO <sub>3</sub> (т.)	-391,2	-289,9	142,97	N <sub>2</sub> O (г.)	82,1	104,2	220,0
KH (т.)	-63,4	-34,0	50,2	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г.)	83,3	140,6	307,3
KHCO <sub>3</sub> (т.)	-959,3	-860,6	128,7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж.)	19,05	98,0	209,3
KI (т.)	-327,6	-324,1	110,79	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	42,7	114,2	178,4
KMnO <sub>4</sub> (т.)	-813,4	-713,6	171,71	HNO <sub>2</sub> (р.)	-119,2	-55,6	152,7
KNO <sub>2</sub> (т.)	-370,3	-218,6	117,0	HNO <sub>3</sub> (г.)	-135,1	-74,8	266,9
KNO <sub>3</sub> (т.)	-493,2	-393,1	132,93	HNO <sub>3</sub> (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 <sub>2</sub> (т.)	-280,0	-209,0	46,9	Na (ж.)	2,48	10,5	57,9
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (т.)	-1382,8	-1286,0	193,3	Na <sup>+</sup> (р.)	-239,9	-262,13	58,91
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-2033,0	-1866,0	291,2	NaAlO <sub>2</sub> (т.)	-1132,2	-1086,3	70,4
K <sub>2</sub> O (т.)	-363,2	-323,1	94,1	NaCl (г.)	-	201,3	229,7
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (т.)	-495,8	-429,8	113,0	NaCl (т.)	-411,1	-384,0	72,12
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1793,1	-1705,8	128,4	NaH (т.)	-56,4	-38,0	188,0
Li (г.)	160,5	127,4	139,6	NaHCO <sub>3</sub> (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 <sub>2</sub> (т.)	-	-217,6	115,9
LiF (т.)	-612,1	-584,1	35,9	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (т.)	-1090,0	-1002,0	146,0
LiH (т.)	-90,7	-68,5	20,0	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · · 5H <sub>2</sub> O (т.)	-2602,4	-1043,0	-
LiI (т.)	-271,1	-266,9	75,7	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-3276,6	-3081,6	189,5
LiOH (т.)	-487,2	-442,2	42,8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т.)	-1137,5	-1047,5	136,4
LiOH (р.)	-508,7	-	-	Na <sub>2</sub> O (т.)	-510,8	-376,1	72,4
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т.)	-1215,6	-1132,4	90,4	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (т.)	-1525,4	-1427,7	113,8
Li <sub>2</sub> O (т.)	-595,8	-562,1	37,87	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (т.)	-1935,5	-1819,0	224,7
MgCO <sub>3</sub> (т.)	-1113,0	-1029,3	65,7	NbCl <sub>5</sub> (т.)	-797,5	-687,7	226,0
MgO (т.)	-601,8	-569,6	26,9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	-1898,0	-1764,0	137,2
Mg(OH) <sub>2</sub> (т.)	-924,7	-833,7	63,14	Ni(OH) <sub>3</sub> (т.)	-670,7	-540,3	96,0
MnO <sub>2</sub> (т.)	-521,5	-456,7	53,1	NiO (т.)	-239,7	-211,6	37,9
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (р.)	-520,07	-449,3	190,2	Ni(OH) <sub>2</sub> (т.)	-543,5	-458,4	79,9
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-726,3	-543,9	-	O (г.)	246,8	231,8	160,9
MnCO <sub>3</sub> (т.)	-881,7	-811,4	109,5	O <sub>2</sub> (г.)	0	0	205,0
MoO <sub>2</sub> (т.)	-586,1	-533,2	46,28	O <sub>3</sub> (г.)	-142,3	-162,7	238,8
MoO <sub>3</sub> (т.)	-745,2	-688,1	77,74	OH <sup>-</sup> (р.)	-230,2	-157,4	-10,8
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (т.)	-1046,0	-950,0	159,0	H <sub>2</sub> O (г.)	-241,98	-228,8	188,9
N <sub>2</sub> (г.)	0	0	199,9	H <sub>2</sub> O (ж.)	-286,0	-237,4	70,0
NH <sub>3</sub> (г.)	-46,19	-16,7	192,6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж.)	-187,9	-120,5	109,6
NH <sub>4</sub> Cl (т.)	-314,4	-204,3	95,9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р.)	-191,4	-133,8	142,4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (т.)	-365,4	-183,9	151,1				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-1799,12	-	-				

Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , 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 <sub>4</sub> (ж.)	-529,2	-458,1	259
P <sub>4</sub> (г.)	58,9	24,5	279,9	SnH <sub>4</sub> (г.)	16,3	187,8	228,7
PCl <sub>3</sub> (г.)	-287,02	-260,5	311,7	SnO (т.)	-286,2	-258,1	56
PCl <sub>5</sub> (г.)	-374,89	-305,4	364,5	Sn(OH) <sub>2</sub> (т.)	-506,3	-491,6	87,7
PH <sub>3</sub> (г.)	5,44	13,39	210,1	Sn(OH) <sub>4</sub> (т.)	—	-946,0	155,0
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (г.)	-1569,0	—	—	SnO <sub>2</sub> (т.)	-581,2	-520,2	52,0
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (г.)	-2984,0	-2697,8	228,8	SrO (т.)	-590,3	-573,5	55,6
PbCl <sub>2</sub> (т.)	-360,9	-315,9	136,0	Sr(OH) <sub>2</sub> (т.)	—	-866,5	86,6
PbO (т.)	-219,4	-186,2	66,2	SrSO <sub>4</sub> (т.)	-1451,0	-1336,7	117,9
PbO <sub>2</sub> (т.)	-276,75	-218,45	71,97	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	-2045,1	-1907,9	—
Pb(OH) <sub>2</sub> (т.)	-512,9	-451,55	—	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-1113,3	-937,6	184,8
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (р.)	-512,12	-362,8	154,9	HTcO <sub>4</sub> (т.)	-690,5	-593,0	139,8
PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (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 <sub>2</sub> (т.)	-322,6	-270,2	798,0
RbOH (т.)	-413,8	-364,0	79,5	TiCl <sub>3</sub> (т.)	-721,0	-654,1	139,7
Rb <sub>2</sub> O (т.)	-330,0	-292,9	108,8	TiCl <sub>4</sub> (г.)	-763,2	-726,1	352,2
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (т.)	-1238,0	-1066,9	207,3	TiCl <sub>4</sub> (ж.)	-804,6	-737,7	252,3
HReO <sub>4</sub> (т.)	-761,5	-656,9	152,3	TiI <sub>4</sub> (г.)	-284,5	-381,9	433,0
S (г.)	273,0	232,4	167,7	TiO <sub>2</sub> (т., рутил)	-943,5	-888,2	50,2
S (т., монокл.)	0,38	0,188	32,6	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1520,5	-1434,1	78,8
S (т., ромб.)	0	0	31,9	TlOH (т.)	-233,5	-190,6	255,2
S <sup>2-</sup> (р.)	—	92,5	-14,5	Tl(OH) <sub>3</sub> (т.)	-516,6	—	102,1
SO <sub>2</sub> (г.)	-297,2	-300,41	248,2	Tl <sub>2</sub> O (т.)	-167,4	-153,1	161,1
SO <sub>2</sub> (т.)	-331,1	—	—	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-390,4	-321,4	148,1
SO <sub>3</sub> (г.)	-376,2	-370,0	256,4	VCl <sub>2</sub> (т.)	-460,24	—	—
SO <sub>3</sub> (ж.)	-439,2	-362,0	95,5	VCl <sub>3</sub> (т.)	-582,4	516,5	131,0
SO <sub>3</sub> (т.)	-454,5	-368,6	52,6	VCl <sub>4</sub> (ж.)	-695,0	-503,8	235,1
H <sub>2</sub> S (г.)	-20,9	-33,0	193,2	VO (т.)	-418,0	-404,4	38,9
SbCl <sub>3</sub> (т.)	-381,4	-322,67	183,5	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т.)	-1238,0	-1159,0	98,3
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	-1008,2	-865,3	125,2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т.)	-1573,0	-1428,0	130,96
Se (т.)	0	0	42,2	WO <sub>3</sub> (т.)	-843,0	-764,1	75,9
SeO <sub>2</sub> (т.)	-225,7	-171,6	66,7	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (т.)	-1172,4	-1036,4	117,2
H <sub>2</sub> Se (г.)	—	19,71	218,8	Zn <sup>2+</sup> (р.)	-153,74	-147,26	-110,67
Si (т.)	0	0	18,8	ZnO (т.)	-350,8	-320,88	43,67
SiCl <sub>4</sub> (ж.)	-664,8	-598,3	252,6	Zn(OH) <sub>2</sub> (т.)	—	-554,79	76,15
SiF <sub>4</sub> (г.)	-1616,0	-1573,6	282,2	ZrO <sub>2</sub> (т.)	-1100,6	-1042,8	50,4
SiH <sub>4</sub> (г.)	30,6	53,2	204,7	Zr(OH) <sub>4</sub> (т.)	—	-1548,0	129,7
SiO <sub>2</sub> (кварц)	-911,6	-857,2	41,9				
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	71,5	126,0	274,5				
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (т.)	-1189,1	-1019,1	—				

## Стандартные электродные потенциалы в водном растворе (25 °C)

Элемент	Полуреакции восстановления	$E^\circ$ , 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	
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-32}$	BaSO <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,1 \cdot 10^{-11}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$	CaSO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,58 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Сульфиды		CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,28 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$5,4 \cdot 10^{-31}$	Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-26}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8,57 \cdot 10^{-5}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$	CoS	$8,0 \cdot 10^{-23}$	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-124}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,61 \cdot 10^{-8}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Yb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-29}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Хроматы	
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,05 \cdot 10^{-12}$
Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-20}$	HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-18}$	MnS (телес.)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Галогениды		NiS	$1,0 \cdot 10^{-34}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-18}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-93}$	Фосфаты	
PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$2,51 \cdot 10^{-10}$
PbBr <sub>2</sub>	$7,4 \cdot 10^{-5}$	Карбонаты		MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,03 \cdot 10^{-39}$
PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$	BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaF <sub>2</sub>	$3,95 \cdot 10^{-11}$	CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-28}$
PbF <sub>2</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$	CdCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-14}$	Соли других кислот	
Сульфаты		FeCO <sub>3</sub>	$5,75 \cdot 10^{-11}$	AgBrO <sub>3</sub>	$5,77 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3,98 \cdot 10^{-3}$	AgCNS	$5,25 \cdot 10^{-13}$
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-19}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,49 \cdot 10^{-14}$	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$
SrSO <sub>4</sub>	$6,2 \cdot 10^{-7}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$		
		ZnCO <sub>3</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$		

## 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 <sub>2</sub>	Si-H	1,48	318,0	SiH <sub>4</sub>
H-H	0,74	435,9	H <sub>2</sub>	Si-Si	2,35	226,0	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
O-H	0,96	464,0	H <sub>2</sub> O	Si-O	1,61	466,0	SiO <sub>2</sub> (т)
O-O	1,48	144,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Si-F	1,54	597,0	SiF <sub>4</sub>
F-F	1,42	158,0	F <sub>2</sub>	Si-Cl	2,01	400,0	SiCl <sub>4</sub>
F-H	0,92	568,0	HF	Si-C	1,89	307,0	SiC (т)
Cl-Cl	1,99	243,4	Cl <sub>2</sub>	B-F	1,30	646,0	BF <sub>3</sub>
Cl-H	1,27	432,0	HCl	B-Cl	1,73	444,0	BCl <sub>3</sub>
Br-Br	2,28	192,9	Br <sub>2</sub>	B-Br	1,87	368,0	BBr <sub>3</sub>
Br-H	1,41	366,3	HBr	K-I	3,05	323,0	KI
I-I	2,67	151,2	I <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	K-Br	2,82	382,4	KBr
S-H	1,34	364,0	H <sub>2</sub> S	Li-F	1,56	568,2	LiF
Se-Se	(2,16)	192,0	(305,2) Se <sub>n</sub>	Li-Cl	2,02	473,0	LiCl
N≡N	1,097	945,4	N <sub>2</sub>	Li-Br	2,17	423,0	LiBr
N-H	1,02	391,0	NH <sub>3</sub>	Li-I	2,39	339,0	LiI
P-H	1,44	321,0	PH <sub>3</sub>	Li-H	1,60	234,0	LiH
P-P	2,21	198,0	P <sub>4</sub>	Na-Cl	2,36	412,0	NaCl
P-F	1,54	490,0	PF <sub>3</sub>	Na-F	1,93	476,6	NaF
P-Cl	2,04	322,0	PCl <sub>3</sub>	Na-Br	2,50	368,0	NaBr
P-Br	2,23	263,0	PBr <sub>3</sub>	Na-I	2,71	289,0	NaI
P-O	1,65	360,0	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Na-H	1,89	197,0	NaN
As-As	2,44	178,0	As <sub>4</sub>	Cs-H	2,49	176,0	CsH
As-H	1,52	297,0	AsH <sub>3</sub>	H-H <sup>+</sup>	1,06	255,0	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Sb-Sb	–	141,0	Sb <sub>4</sub>	C-C	1,54	347,0	органич.
Sb-Cl	2,33	314,0	SbCl <sub>3</sub>	C-H	1,09	413,0	органич.
Sb-Br	2,51	264,0	SbBr <sub>3</sub>	C-O	1,43	358,0	органич.
Sb-H	1,71	257,0	SbH <sub>3</sub>	C=S	1,55	578,0	CS <sub>2</sub>

**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	$\text{HNO}_2$	$K_1$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотистоводородная	$\text{HN}_3$	$K_1$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,23
		$K_2$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$K_3$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Кремниевая (мета)	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		$K_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	$K_1$	$2 \cdot 10^2$	–2,3
Мышьяковая (орто)	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$K_1$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	2,22
		$K_2$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
		$K_3$	$3,89 \cdot 10^{-12}$	11,41
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$K_1$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	$K_1$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,7
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,77
		$K_2$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	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	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$K_1$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,77
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$K_1$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
Фосфорная (орто)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12
		$K_2$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_3$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,9
Фосфорноватистая	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$K_1$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	1,1
Фтороводородная	$\text{HF}$	$K_1$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	$K_1$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$K_1$	10,0	–1
		$K_2$	$3,16 \cdot 10^{-7}$	6,5
Цианистоводородная	$\text{HCN}$	$K_1$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	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	$\text{H}_2\text{O}$	$K_1$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	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	$\text{NH}_4\text{OH}$	$K_1$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	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	$\text{NH}_2\text{OH}$	$K_1$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	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	$\text{AgOH}$	$K_1$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	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

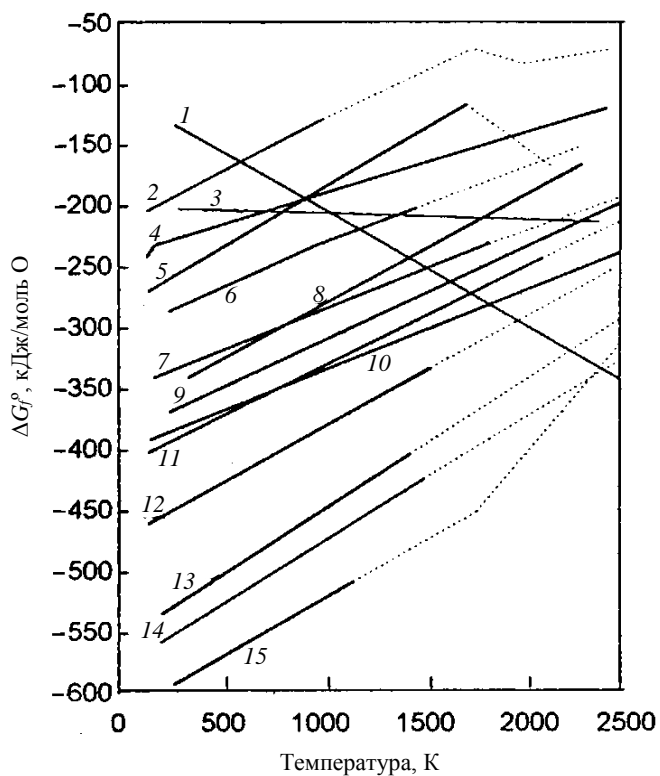
Комплекс	$K_n$	$pK$	Комплекс	$K_n$	$pK$
Аммиачные комплексы			Роданидные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	7,03	$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	5,11	$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	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 <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub>	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  $\Delta G_f^p$  оксидов некоторых элементов от температуры



Примечание. 1 – CO; 2 – PbO; 3 – CO<sub>2</sub>; 4 – H<sub>2</sub>O; 5 – SnO<sub>2</sub>; 6 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7 – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 8 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 10 – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – SiO<sub>2</sub>; 12 – TiO<sub>2</sub>; 13 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 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. 4<sup>th</sup> 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
2	2.3	4	а) $\text{H}_2$ , $\text{H}_2$ ; б) $\text{Cl}_2$ , $\text{Cl}_2$
2	2.3	5	670 кг; 2 345 кг
2	2.3	6	31,78 г/моль; медь
2	2.4	1	2, 4
2	2.4	2	2
2	2.4	3	1. $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ . 2. $\text{K}$ . 3. $\text{H}_2\text{O}$ . 4. $\text{Cl}_2$ . 5. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ . 6. $\text{N}_2$ . 7. $\text{CO}$ , катализатор
2	2.4	4	1, 3, 4
2	2.4	5	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$ , $\rho = (2 - 1)/2 = 0,5$ , $I(\text{H}_2^-) > I(\text{H}_2)$
2	2.8	2	а) $2,75 \cdot 10^{-7}$ м; б) $4,92 \cdot 10^{-7}$ м
2	2.8	5	1492,9 кДж/моль
2	2.8	7	3 м <sup>3</sup>
3	3.3	5	-9224 кДж
3	3.3	6	pH 2,05
3	3.4	1	3
3	3.4	2	3
3	3.4	3	3
3	3.4	4	1
3	3.4	5	3
3	3.9	1	$\pi^* \rightarrow \sigma^*$
3	3.9	4	Да
3	3.9	10	0,39; 0,17; 0,12; 0,05; 0,09; 0,63
3	3.9	11	-272,2 кДж/моль
3	3.9	15	Возрастает в ряду $\text{ClF} < \text{BrF} < \text{IF}$
3	3.9	17	До 1 л
3	3.9	18	1225 л; 427,7 л
4	4.2.3	4	63,55 г/моль; 31,76 г/моль, медь
4	4.2.3	7	10 % $\text{O}_3$
4	4.2.4	1	б
4	4.2.4	2	а
4	4.2.4	3	б, д
4	4.2.4	4	б
4	4.2.4	5	$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$
4	4.3.3	3	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4	4.3.3	7	0,48 моль/л; 0,503 моль/кг
4	4.3.3	9	0,005 моль/л; 0,02 моль/л
4	4.3.4	1	2, 3, 4
4	4.3.4	2	$\text{H}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4	4.3.4	3	а – 4, б – 3, в – 2, г – 1
4	4.3.4	4	в
4	4.3.4	5	$4\text{S} + 6\text{NaOH} (\text{конц.}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
4	4.4	6	а), в), г) уменьшит; б) увеличит; д) не окажет влияния
4	4.4	9	+0,46 на атоме серы; -0,23 на каждом атоме кислорода
4	4.4	10	0,1 %; $10^{-4}$ моль/л; 4
4	4.4	17	5462 К (теор. оценка)
4	4.4	18	-173,1; -194,4; -387,0 кДж
4	4.4	19	16,00314 а. е.
5	5.2.3	7	pH 11,2
5	5.2.3	11	36,76 г

Номер темы	Под-раздел	Номер задания	Ответ
5	5.2.3	12	$\text{N}_2\text{O}$
5	5.2.4	1	а
5	5.2.4	2	д
5	5.2.4	3	$8\text{KMnO}_4 + 5\text{N}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{MnSO}_4 + 5\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
5	5.2.4	4	а, б
5	5.2.4	5	б
5	5.2.6	6	111,9 л
5	5.3.3	2	а) 1 моль; б) 4 моль
5	5.3.3	3	$\text{P}_4$ ; $\text{P}_2$
5	5.3.3	7	189,7 кг
5	5.3.4	1	г
5	5.3.4	2	е
5	5.3.4	3	б, в
5	5.3.4	4	б, в, а, г, д
5	5.3.4	5	в, д, ж, з
5	5.4.2	11	0,34 г
5	5.4.3	1	г
5	5.4.3	2	$2\text{K}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
5	5.4.3	3	Сурьмяное зеркало не растворяется в аммиачном растворе пероксида водорода, а мышьяковое зеркало – растворяется
5	5.4.3	4	б
5	5.4.3	5	в
5	5.5	1	Увеличится в 8 раз
5	5.5	5	-588 кДж
5	5.5	6	а) -169,5 кДж; б) -273,7 кДж
5	5.5	7	$4,97 \cdot 10^{-4}$
5	5.5	15	0,634
5	5.5	16	$\text{N}_2\text{O}$
6	6.2	3	1,89 кДж
6	6.3.2	9	1573 К; 619 К
6	6.3.3	1	а – 2, б – 3, в – 1
6	6.3.3	2	$\text{ZnC}_2 + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$
6	6.3.3	3	в
6	6.3.3	4	б
6	6.3.3	5	Тиокарбонаты
6	6.4.2	7	$\text{Si}_2\text{H}_6$
6	6.4.3	1	б, г
6	6.4.3	2	а, в
6	6.4.3	3	1 – в, 2 – б, 3 – б, 4 – а
6	6.4.3	4	в, г, б, а
6	6.4.3	5	б, в, а, д, г
6	6.5.2	6	-2170,3; -3121,8; -5505,4 кДж
6	6.5.3	1	1
6	6.5.3	2	1
6	6.5.3	3	Не верно
6	6.5.3	4	2
6	6.5.3	5	1

## Оглавление

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
1.1. Теоретическая часть.....	34
1.2. Семинар 1. Номенклатура неорганических соединений .....	39
1.3. Задания для самостоятельной работы .....	39
Химия элементов.....	41
Тема 2. Химия водорода.....	42
2.1. Теоретическая часть.....	42
2.2. Семинар 2. Соединения водорода. Получение и применение водорода.....	52
2.3. Подготовка к лабораторной работе .....	52
2.4. Образец теста.....	53
2.5. Лабораторная работа 1. Получение и свойства водорода.....	53
2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания .....	57
2.7. Синтез гидрида кальция.....	57
2.8. Задания для самостоятельной работы .....	58
Тема 3. Химия галогенов.....	60
3.1. Теоретическая часть.....	60
3.2. Семинар 3. Галогены, их соединения.....	77
3.3. Подготовка к лабораторной работе .....	78
3.4. Образец теста.....	79
3.5. Лабораторная работа 2. Получение, свойства свободных галогенов и их соединений .....	80
3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания .....	84
3.7. Дополнительные опыты.....	86
3.8. Синтезы соединений галогенов .....	87
3.9. Задания для самостоятельной работы .....	89
Тема 4. Элементы главной подгруппы шестой группы .....	92
4.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы .....	92
4.2. Химия кислорода.....	93
4.2.1. Теоретическая часть .....	93
4.2.2. Семинар 4. Соединения кислорода .....	101

4.2.3. Подготовка к лабораторной работе.....	102
4.2.4. Образец теста .....	102
4.2.5. Лабораторная работа 3. Кислород, озон. Соединения кислорода .....	103
4.2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	104
4.2.7. Дополнительные опыты .....	105
4.2.8. Синтезы оксидов элементов .....	106
4.3. Сера и элементы подгруппы селена .....	107
4.3.1. Теоретическая часть .....	107
4.3.2. Семинар 5. Получение и свойства серы, селена, теллура. Соединения серы.....	117
4.3.3. Подготовка к лабораторной работе.....	118
4.3.4. Образец теста .....	119
4.3.5. Лабораторная работа 4. Сера, соединения серы .....	119
4.3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	123
4.3.7. Дополнительные опыты .....	124
4.3.8. Синтезы соединений серы .....	125
4.4. Задания для самостоятельной работы .....	128
Тема 5. Элементы главной подгруппы пятой группы .....	130
5.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы .....	130
5.2. Химия азота.....	132
5.2.1. Теоретическая часть .....	132
5.2.2. Семинар 6. Получение, свойства азота и соединений азота .....	142
5.2.3. Подготовка к лабораторной работе.....	143
5.2.4. Образец теста .....	144
5.2.5. Лабораторная работа 5. Получение, свойства азота и его водородных, кислородных соединений .....	144
5.2.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	149
5.2.7. Дополнительные опыты .....	151
5.2.8. Синтезы соединений азота, получение молекулярного азота .....	152
5.3. Химия фосфора.....	155
5.3.1. Теоретическая часть .....	155
5.3.2. Семинар 7. Соединения фосфора, элементов подгруппы мышьяка .....	165
5.3.3. Подготовка к лабораторной работе.....	166
5.3.4. Образец теста .....	167
5.3.5. Лабораторная работа 6. Получение, свойства фосфора и соединений фосфора.....	167
5.3.6. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	169
5.3.7. Синтезы соединений фосфора.....	171
5.4. Элементы подгруппы мышьяка .....	172
5.4.1. Теоретическая часть .....	172
5.4.2. Подготовка к лабораторной работе.....	179

5.4.3. Образец теста .....	180
5.4.4. Лабораторная работа 7. Свойства металлических сурьмы и висмута, соединения элементов .....	180
5.4.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	184
5.4.6. Синтезы соединений сурьмы и висмута.....	184
5.5. Задания для самостоятельной работы .....	185
Тема 6. Химия углерода, кремния, бора .....	188
6.1. Теоретическая часть.....	188
6.2. Семинар 8. Углерод. Соединения кремния и бора.....	191
6.3. Химия углерода .....	193
6.3.1. Теоретическая часть .....	193
6.3.2. Подготовка к лабораторной работе.....	202
6.3.3. Образец теста .....	203
6.3.4. Лабораторная работа 8. Свойства углерода, получение и свойства соединений углерода .....	203
6.3.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	206
6.3.6. Дополнительный опыт .....	207
6.3.7. Синтезы соединений углерода .....	208
6.4. Химия кремния .....	208
6.4.1. Теоретическая часть .....	208
6.4.2. Подготовка к лабораторной работе.....	214
6.4.3. Образец теста .....	215
6.4.4. Лабораторная работа 9. Получение, свойства свободного кремния и соединений кремния .....	215
6.4.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	217
6.4.6. Дополнительный опыт .....	218
6.4.7. Синтезы соединений кремния .....	218
6.5. Химия бора.....	220
6.5.1. Теоретическая часть .....	220
6.5.2. Подготовка к лабораторной работе.....	224
6.5.3. Образец теста .....	225
6.5.4. Лабораторная работа 10. Получение и свойства соединений бора.....	225
6.5.5. Компетентностно-ориентированные вопросы и задания.....	227
6.5.6. Синтезы соединений бора .....	228
6.6. Задания для самостоятельной работы .....	229
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 1**

Редактор Е.Г. Шумская  
Оригинал-макет Е.Г. Шумской  
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 11.05.2018 г. Формат 60×84<sup>1/16</sup>.  
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.  
Усл. печ. л. 21,4. Тираж 50 экз. Заказ № 2842.

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](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-681-4



9 785946 216814