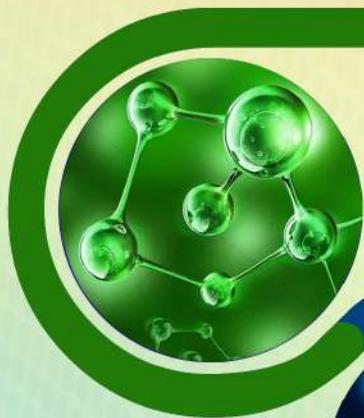


ХИМИЯ

Учебное пособие



Ж.А. Кочкаров

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

Ж.А. Кочкаров

ХИМИЯ

Рекомендовано Редакционно-издательским советом КБГУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия

НАЛЬЧИК
2017

УДК 546 (075.8)

ББК 24.1

К79

Рецензенты:

кафедра общественного питания и химии технологии продуктов
Кабардино-Балкарского государственного
аграрного университета им. В.М. Кокова

доктор химических наук, профессор кафедры
общественного питания и химии технологии продуктов

Кабардино-Балкарского государственного
аграрного университета им. В.М. Кокова

Р.М. Кумыков

Автор: **Кочкаров Ж.А.**

К79 Кочкаров, Ж. А. Химия [Текст] : учебное пособие / Ж. А. Кочкаров. – Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2017. – 372 с. – 50 экз.

Пособие включает систематизированный учебный материал по химии элементов и их соединений и по химии органических соединений.

С помощью химических реакций описываются способы получения, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства простых и сложных веществ и органических соединений. В пособии представлены практически все элементы таблицы Д.И.Менделеева и большинство классов органических соединений.

Предназначено для студентов химических факультетов университетов, аспирантам, преподавателям, учителям и школьникам, всем, кто работает в области неорганической и органической химии.

УДК 546 (075.8)

ББК 24.1

© Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

Курсы неорганической и органической химии являются основными в системе химического образования и имеют фундаментальное значение в становлении специалиста широкого профиля – химика-исследователя и химика-преподавателя (вуза, школы). Они призваны познакомить студента с фактическим материалом по химии элементов и органических соединений, тенденциями в изменении свойств простых веществ и соединений элементов по группам и периодам.

Неорганическая и органическая химия являются основными фундаментальными дисциплинами, т.е. служат информационной и методологической основой при изучении химических дисциплин. Они закладывают основы научного химического мышления, дают определенный запас фактических сведений и навыки практической работы.

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

В первую очередь учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, но представленный обширный материал по химии элементов делает его полезным для широкого круга читателей.

В учебном пособии основное внимание уделено ознакомлению с самыми общими и принципиально важными закономерностями протекания процессов в химических системах, установлению связей между составом, строением и свойствами веществ.

Материал пособия основан на Периодическом законе Д.И. Менделеева.

В логической последовательности изложен материал по органической химии, в котором отражены кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства и основные способы получения важнейших органических соединений.

Учебное пособие позволит студентам получить представление о современном состоянии и путях развития неорганической и органической химии, о их роли в получении веществ с заданными свойствами и создании современных технологий, о процессах, происходящих в природе и повседневной жизни.

Автор

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ХИМИЯ ВОДОРОДА, ВОДЫ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

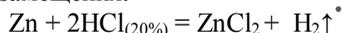
1.1. Водород

H_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, мало растворим в воде и в других жидкостях, хорошо растворяется в металлах, элемент космоса; это самый легкий газ, он в 14,4 раза легче воздуха; восстановительные свойства выражены сильнее, чем окислительные; кристаллическая решетка молекулярная; электронная формула: $1s^1$; проявляемые степени окисления – (± 1); изотопы: 1H –протий, 2H –дейтерий) и 3H –тритий.

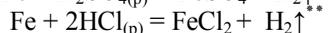
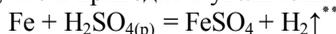
- **Возможные пути получения**

- **В лаборатории:**

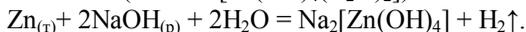
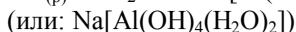
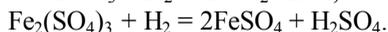
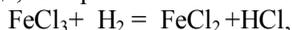
- По реакции замещения:



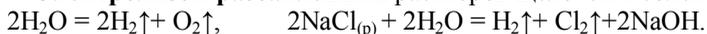
* Реакция быстро замедляется, поэтому ее проводят в присутствии $CuSO_4$, который вступает в реакцию $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$, вследствие чего образуется гальваническая пара $Cu // Zn$, облегчающая перекачивание электронов с металлического цинка (анод) на металлическую медь (катод), что и приводит к увеличению скорости реакции.



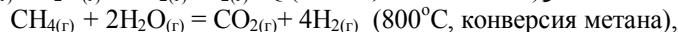
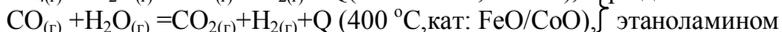
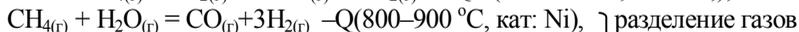
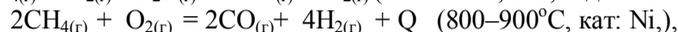
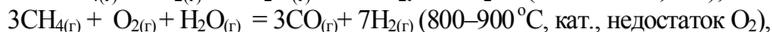
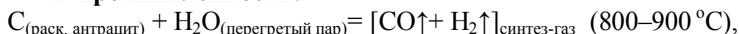
** В реакциях образуется Fe^{2+} , а не Fe^{3+} , что связано с выделением атомарного водорода, который легко восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} :

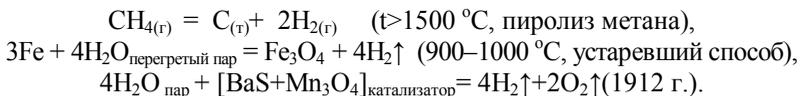


• **Электролизом разбавленных растворов щелочей и солей:**



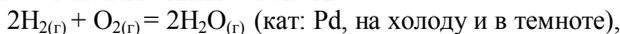
• **В промышленности:**



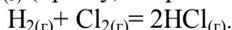
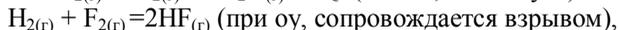
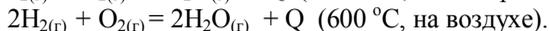


• **Химические свойства водорода**

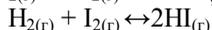
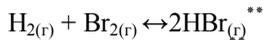
• **Восстановительные свойства:**



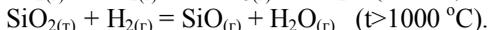
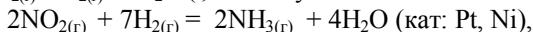
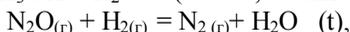
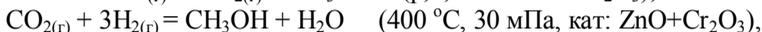
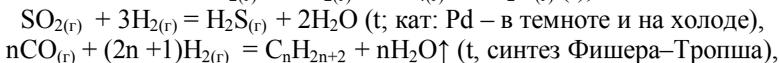
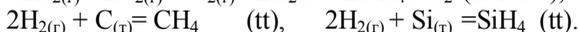
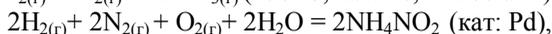
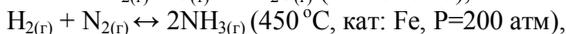
2 моль H_2 : 1 моль $\text{O}_2 \rightarrow$ гремучий газ,



• на холоде и в темноте нет реакции, протекает при освещении, а при поджигании на свету взрывается, но в присутствии Pt протекает на холоде и в темноте.



** протекает только при нагревании, а в присутствии Pd – на холоде и в темноте.

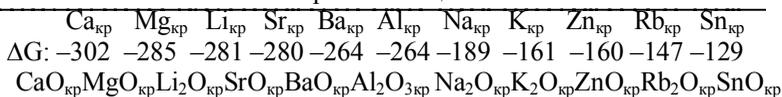


• **Реакции водорода с оксидами металлов (водородотермия):**

Водород широко применяется для восстановления металлов из их оксидов. Восстановление водородом особенно удобно для получения тонкодисперсных порошков металлов, поскольку протекает при относительно низких температурах, и металл не спекается.

Нами представлен ряд реакционной способности простых веществ металлов по отношению к простому веществу кислороду и воде, в которых металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления металла в оксиде (он отличается от ряда СЭП):

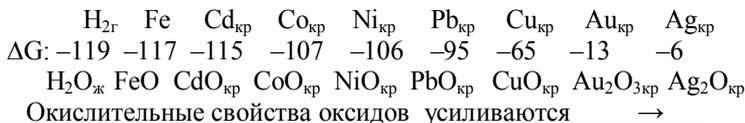
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются →



Окислительные свойства оксидов усиливаются →

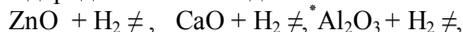
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются

→

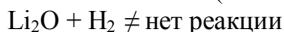


Окислительные свойства оксидов усиливаются →

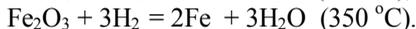
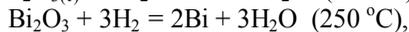
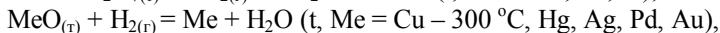
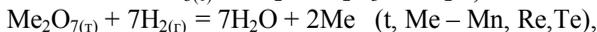
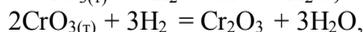
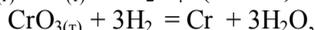
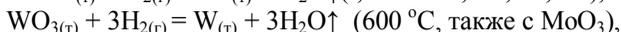
Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, не могут быть восстановлены водородом из их оксидов:



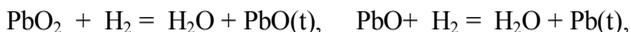
*По схеме внутримолекулярной дисмутации [12–15, 18, 28] протекают реакции взаимодействия водорода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов:



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



Оксиды металлов с переменной валентностью восстанавливаются водородом последовательно, что позволяет, изменяя температуру, давление и состав реакционной смеси, получать оксиды металлов в более низких степенях окисления:

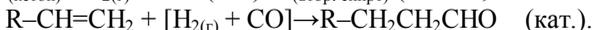
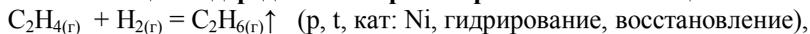


Внимание! На практике обычно ориентируются на ряд напряжений металлов:

Помните! Водород может восстановить из оксидов те металлы, которые находятся в ряду напряжений металлов правее алюминия.

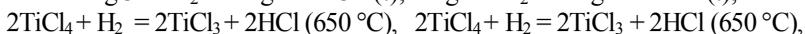
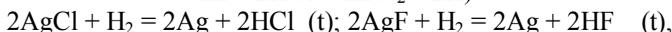
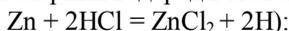
Помните! Водород может взаимодействовать с оксидами щелочных (*Na, K, Rb, Cs*) и щелочноземельных (*Ca, Ba, Sr*) металлов, но с образованием гидридов и щелочей (см. выше взаимодействие металлов с водородом).

• Реакции водорода с некоторыми органическими веществами:

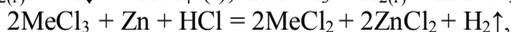
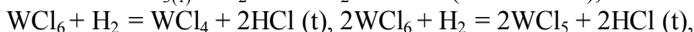
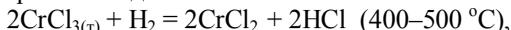


• Реакции водорода (или атомарного водорода) с галогенидами:

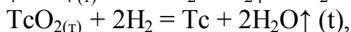
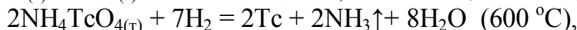
Водород при нагревании может восстанавливать галогениды поливалентных металлов в высших степенях окисления до галогенидов металлов в более низких степенях окисления, а в ряде случаев – и до металлов (при этом используют атомарный водород в момент выделения:

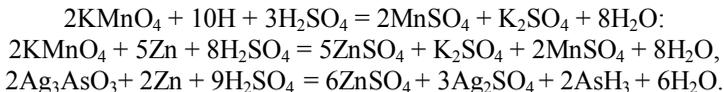


*Протекание данной промежуточной реакции не позволяет получить $FeCl_3$ при взаимодействии железа с соляной кислотой.

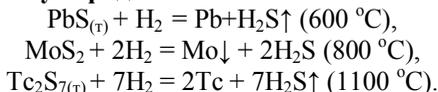


• Реакции с солями кислородсодержащих кислот (при этом используют атомарный водород в момент выделения: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$, чем выше температура, тем активнее водород):

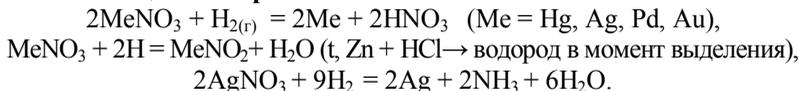




• **Реакции с сульфидами:**



• **Реакции с нитратами:**

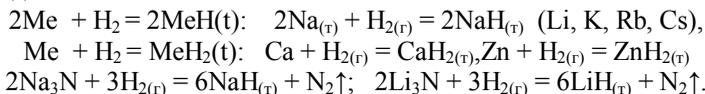


• **Окислительные свойства водорода:**

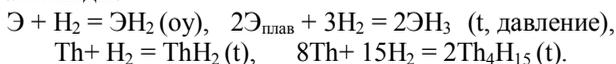
В представленном ряду реакционной способности простых веществ металлы по отношению к простому веществу водороду металлы расположены по возрастанию ΔG° , кДж на единицу степени окисления в гидриде:

	Ва_{кр}	Са_{кр}	Li_{кр}	Sr_{кр}	Na_{кр}	K_{кр}	Rb_{кр}	Cs_{кр}	Mg_{кр}	H_{2г}	Be	Al
ΔG	-75,6	-75	-68,5	-70	-38	-34	-34	-29,3	-18,2	0	7,7	15,5
	BaH₂	CaH	LiH	SrH₂	NaH	KH	RbH	CsH	MgH₂	H	BeH₂	AlH₃

Металлы и нитриды металлов, расположенные в этом ряду до водорода, непосредственно взаимодействуют с ним с образованием гидридов:



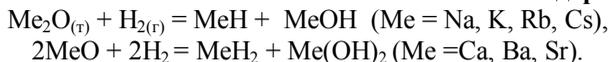
Сюда также входят все РЗЭ (**скандий, иттрий, лантан, лантаниды**) и актиниды:



Металлы после водорода с ним непосредственно не взаимодействуют.

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

• **Окислительно-восстановительные свойства водорода:**



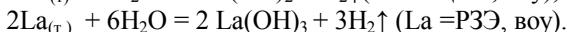
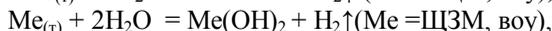
1.2. Вода

•Химические свойства воды:

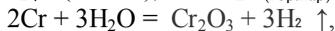
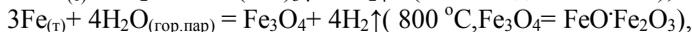
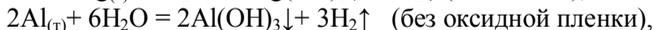
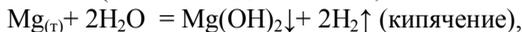
H₂O не имеет цвета, запаха и вкуса, проявляет окислительно-восстановительные свойства. Наличие водородной связи определяет ее аномальные свойства (температура кипения и плотность). Имеет молекулярную кристаллическую решетку. sp³-гибридизация кислорода и валентный угол 104°5' определяют угловое строение молекулы воды.

•Окислительные свойства:

Реакции с активными металлами с образованием щелочей:

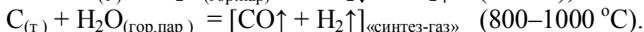


Реакции с остальными металлами до водорода протекают при определенных условиях (снятие оксидной пленки, высокая температура):

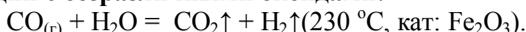


Помните! Co_(т) + H₂O ≠, Ni_(т) + H₂O ≠, Be_(т) + H₂O ≠ нет реакции.

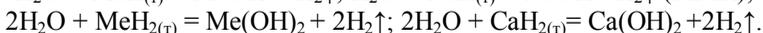
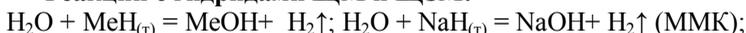
Реакции с неметаллами:



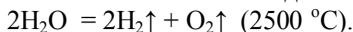
Реакции с безразличными оксидами:



Реакции с гидридами ЩМ и ЩЗМ:



•Окислительно-восстановительная двойственность:

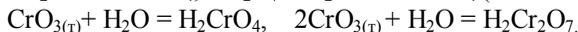
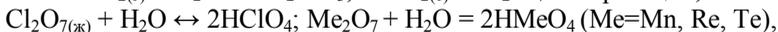


•Кислотно-основные свойства:

Реакции с основными оксидами активных металлов:



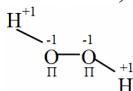
Реакции с кислотными оксидами:



Внимание! С амфотерными оксидами (ZnO, BeO, PbO, SnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃, Sc₂O₃, GeO₂, PbO₂, SnO₂ и др.) H₂O не взаимодействует ни при каких условиях.

1.3. Пероксид водорода H₂O₂ [12–15, 24, 28]

H₂O₂ – бесцветная вязкая жидкость с «металлическим» вкусом, неограниченно растворимая в воде, спирте и эфире; концентрированные водные растворы взрывоопасны; 30 %-ный раствор пероксида водорода называют *пергидролем*; вследствие несимметричности молекула H₂O₂ сильно полярна; высокая вязкость жидкого пероксида водорода обусловлена **водородными связями**; структурная формула:



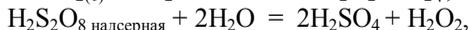
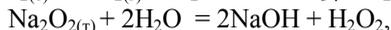
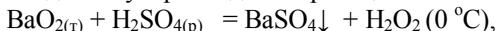
Атомы кислорода находятся в промежуточной степени окисления –1, что и обуславливает способность пероксидов выступать в роли как окислителей, так и восстановителей; наиболее характерны окислительные свойства; H₂O₂ – неустойчивое соединение, даже в разбавленных растворах самопроизвольно диспропорционирует:



Является очень слабой кислотой, по силе примерно равной иону HPO₄²⁻.

•Получение H₂O₂:

Из пероксидов и супероксидов по реакциям:

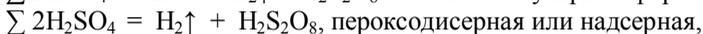
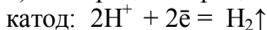


Электролизом 50 %-ного раствора серной кислоты:

1) электролитическая диссоциация:



2) электродные процессы:

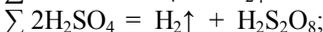
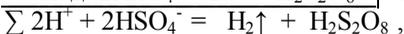
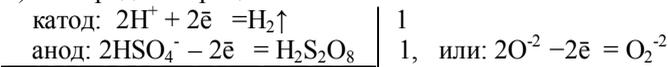


3) гидролиз H₂S₂O₈:



Электролизом раствора NH_4HSO_4 в серной кислоте:

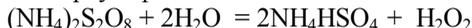
1) электродные процессы:



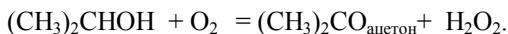
2) реакция обмена:



3) гидролиз персульфата:

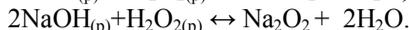
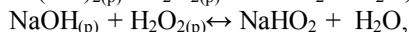
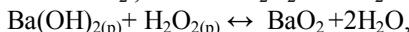
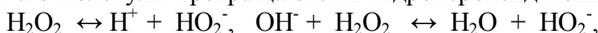


Каталитическим окислением изопропилового спирта в промышленности:



•Кислотно-основные свойства H_2O_2 :

H_2O_2 – очень слабая кислота, поэтому в водных и щелочных растворах его молекулы превращаются в гидропероксид-ионы:



•Окислительно-восстановительная активность H_2O_2 :

Окислительно-восстановительная активность H_2O_2 зависит от концентрации.

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

•Окислительные свойства H_2O_2 :

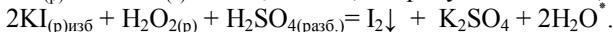
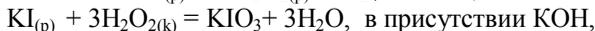
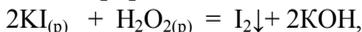
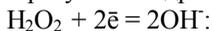
Окислительные свойства сильнее выражены в кислой среде



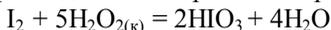
при которой образуются молекулы воды:



•В щелочной среде образуются гидроксид-ионы:



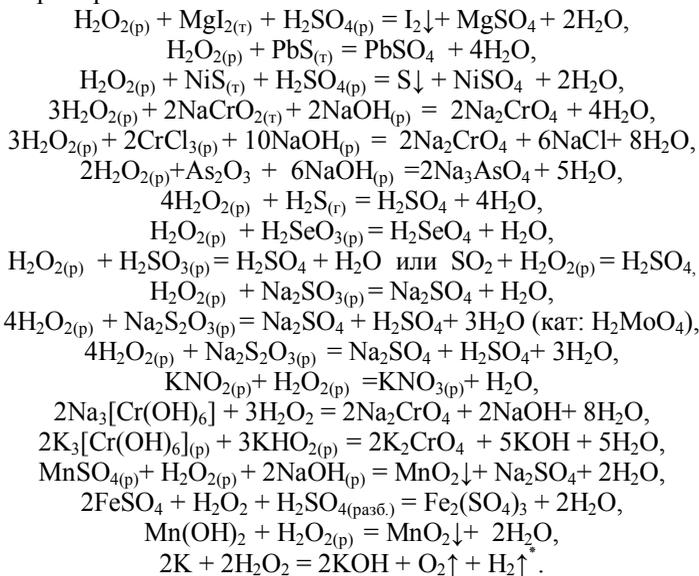
*В избытке пероксида за счет протекания реакции:



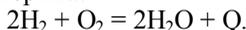
получим:



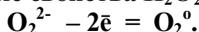
Примеры:



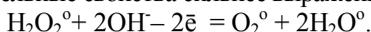
* Велика вероятность взрыва:



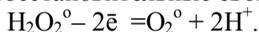
*** Восстановительные свойства H_2O_2 :**



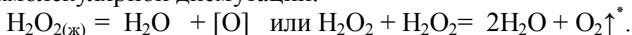
* Восстановительные свойства сильнее выражены в щелочной среде:



* В кислой среде восстановительные свойства выражены слабее:

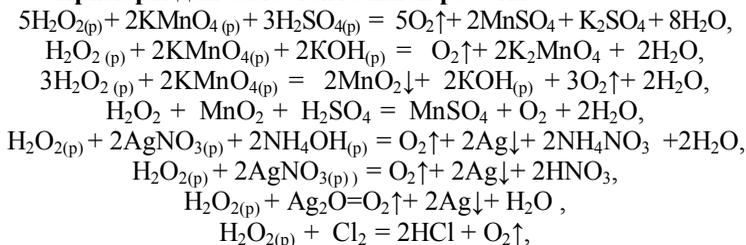


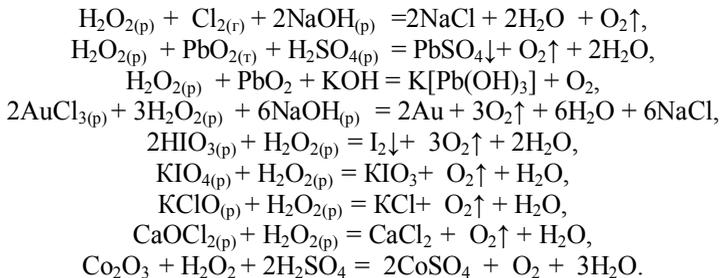
H_2O_2 на свету при комнатной температуре разлагается по реакции межмолекулярной дисмутации:



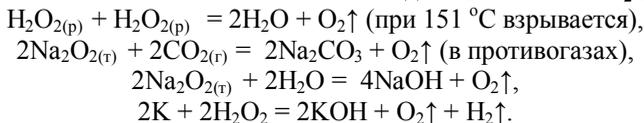
* Реакция катализируется пиролюзитом MnO_2 , ионами переходных металлов и хлорид-ионами.

*** Примеры для самостоятельной работы:**





Окислительно-восстановительная двойственность H_2O_2 :

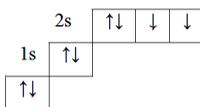


2. ХИМИЯ КИСЛОРОДА И ОЗОНА

2.1. Кислород

O_2 – бесцветный газ без вкуса и запаха с умеренной растворимостью в воде; аллотропные формы кислорода: O_2 , O_3 и неустойчивая O_4 ; сильный окислитель, непосредственно не соединяется с галогенами и благородными газами Pt и Au.

Электронная и электронно-графическая формула: $1s^2 2s^2 2p^4$,



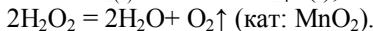
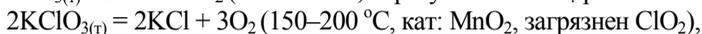
• Возможные пути получения:

Из сжиженного воздуха методом низкотемпературной ректификации (из жидкого воздуха вначале испаряется азот: $t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{N}_2) = -195,8^\circ\text{C}$).

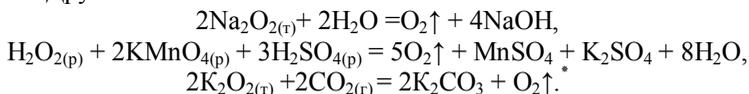
Электролизом разбавленных водных растворов щелочей, сульфатов, нитратов, карбонатов, фосфатов щелочных металлов:



Термическим или каталитическим разложением:



Другие возможные способы:



*Регенерация O_2 из CO_2 на космических станциях, подводных лодках и в противогазах.

2.2. Озон [12–15, 31]

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

O_3 – газ синего цвета с характерным запахом свежести; молекула O_3 диамагнитна, имеет угловое строение – валентный угол 117° , характерна sp^2 -гибридизация; π -связь делалколизуется между тремя атомными частицами кислорода-трехцентровая связь; растворимость O_3 больше, чем растворимость O_2 ; более сильный окислитель, чем кислород, ядовит; сероуглерод CS_2 растворяет озон, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Самым лучшим растворителем озона является четыреххлористый углерод CCl_4 , один объем которого поглощает три объема озона с окрашиванием жидкости в синий цвет; в озонид-ионе O_3^- имеет место sp^3 -гибридизация. Валентный угол 108° .

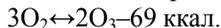
Атомные частицы кислорода в озоне расположены в вершинах равнобедренного треугольника:



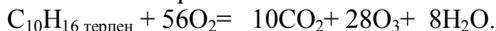
Между двумя атомными частицами кислорода образуются две ковалентные неполярные связи по обменному механизму. Присоединение еще одного атома кислорода происходит по донорно-акцепторному механизму, при котором донором электронов выступает центральная атомная частица (в схеме указана стрелкой), а акцептором – соседняя атомная частица, у которой возникает свободная орбиталь (вакансия) за счет внутриаомного спаривания двух неспаренных синглетных электронов. π -связь является трехцентрвой. Центральной атомной частице приписывают степень окисления +4, а двум соседним –2.

•Получение озона:

Из кислорода (тепловая или электрическая энергия, излучение):



Окислением терпена:



Из концентрированной серной кислоты и перманганата калия:
 $6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_3$.

Из персульфата аммония:

$3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8_{\text{персульфат}} + 6\text{HNO}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{O}_3$.

Окислением влажного белого фосфора кислородом воздуха:

1) $\text{P}_4_{\text{белый}} + 12\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{O}_3$, 2) $5\text{P}_4\text{O}_6 + 5\text{O}_2 = 4\text{P}_5\text{O}_{10}$,

$\Sigma 5\text{P}_4_{\text{белый}} + 20\text{O}_2 = 4\text{P}_5\text{O}_{10}$ или $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$.

● Электролизом 50 %-ной серной кислоты:

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

2) электродные процессы:

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

анод: $2\text{HSO}_4^- - 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8_{\text{надсерная}}$

3) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$, 4) $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$.

● **Окислительно-восстановительные свойства озона:**

Озон очень сильный окислитель за счет атомной частицы кислорода O^{+4} :

$\text{O}^{+4} + 2\text{e}^- = \text{O}^{+2}$, $\text{O}^{+4} + 4\text{e}^- = \text{O}^0$, $\text{O}^{+4} + 6\text{e}^- = \text{O}^{-2}$.

Но может проявлять и восстановительные свойства за счет атомных частиц кислорода O^{-2} :

$2\text{O}^{-2} - 4\text{e}^- = \text{O}_2^0$ или $\text{O}^{-2} - 2\text{e}^- = \text{O}^0$.

Ниже представлены следующие возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления-восстановления и восстановления озона (использована новая классификация ОВР, глава III. 2):

Схема 1: $\underbrace{2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+4} + 2\text{e}^-}_{\text{O}_3} = \text{O}_2^0 + \text{O}^{-2}$, внутримолекулярная ОВР,

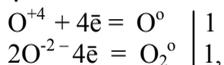
Схема 2: $\underbrace{2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+4} - 2\text{e}^-}_{\text{O}_3} = \text{O}_2^0 + \text{O}^{+2}$, внутримолекулярная ОВР,

Схема 3: $\underbrace{2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+4}}_{\text{O}_3} = \text{O}_2^0 + \text{O}^0$, внутримолекулярная коммутация,

Схема 4: $\underbrace{2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+4} + 6\text{e}^-}_{\text{O}_3} = 3\text{O}^{-2}$, проявляет только окислительные свойства,

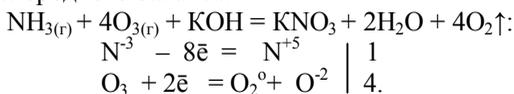
Схема 5: $\underbrace{2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+4} + 2\text{e}^-}_{\text{O}_3} = 2\text{O}^{-2} + \text{O}^{+3}$, проявляет только окислительные свойства.

Как сказано выше, озон – сильный окислитель за счет атомной частицы кислорода O^{+4} , которая переходит в атомарный кислород (схема 3): $O_3 = O_2^0 + O^0$:



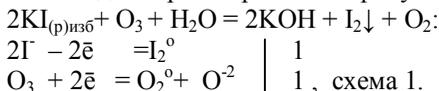
поэтому большинство окислительно-восстановительных реакций с участием озона можно представить как реакцию с атомарным кислородом, проявляющим сильные окислительные свойства в соответствии с полуреакцией $O^0 + 2\bar{e} = O^{-2}$, в связи с чем схемы (3) и (1) можно считать сопряженными, т.е. в начале реализуется схема (3), а затем (1).

Обращаем внимание читателя на то, что обычным электронным балансом эти реакции уравнять не представляется возможным, поэтому мы будем пользоваться представленными схемами 1–5 и методом протонно-кислородного баланса.



В полуреакции восстановления озон переходит в кислород, недостаток кислородных частиц в правой части восполняем за счет атомных частиц O^{-2} , что соответствует схеме 1.

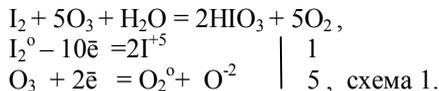
Реакция обнаружения озона в воздухе по посинению бумажки, смоченной водным раствором KI в присутствии крахмала:



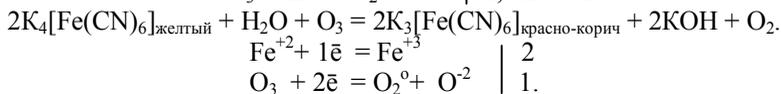
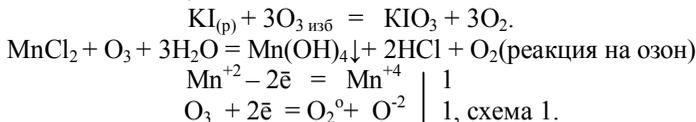
Синяя окраска йодкрахмальной бумаги постепенно исчезает, поскольку между йодом и щелочью протекает реакция:



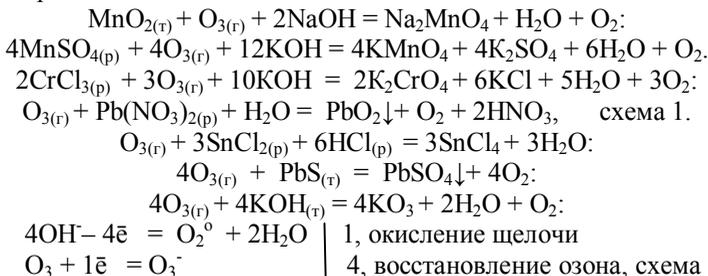
В избытке озона свободный йод окисляется, при этом протекает реакция:



Следовательно, в избытке озона имеет место:

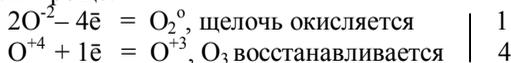


Предлагаем аналогичным образом проанализировать представленные реакции:

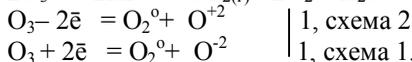
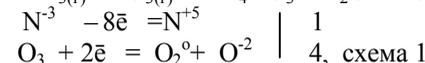
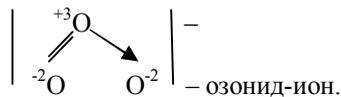
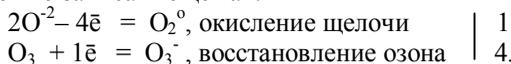


Из первой полуреакции видно, что 2 моля щелочи окисляются, а 2 моля щелочи трансформируются в воду.

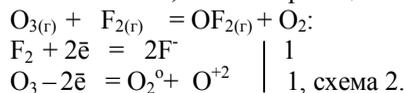
С учетом строения озона и озонида электронный баланс можно записать проще:



или можно записать еще так:

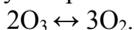


Доказательством того, что озон все же проявляет одновременно и восстановительные свойства, является реакция с фтором:

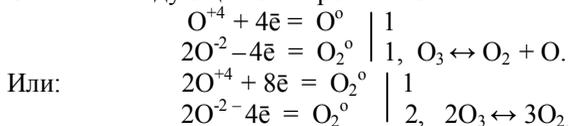


Таким образом, в соответствии со схемами 4 и 5 озон проявляет только окислительные свойства, в остальных случаях – окислительно-восстановительные свойства.

С этих позиций попробуем проанализировать реакцию

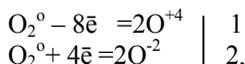


Очевидно, реализуется схема (3). Тогда для прямой реакции можно записать следующий электронный баланс:



Таким образом, данная реакция является внутримолекулярной коммутацией.

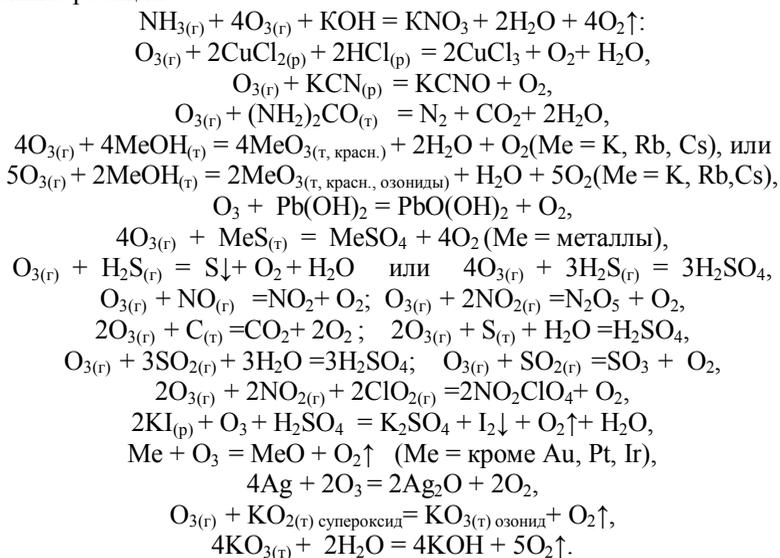
Обратная реакция $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$ является межмолекулярной дисмутацией:



что согласуется с записью реакции в виде:



Предлагаем аналогичным образом проанализировать представленные реакции:

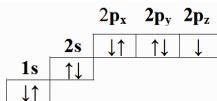


3. ХИМИЯ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Химия фтора

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

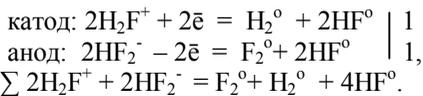
$t_{пл} = -219,61 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип} = -188,13 \text{ }^\circ\text{C}$, энергия диссоциации = 155 кДж/моль. В соединениях проявляет низшую степень окисления -1 . Малым радиусом, высокими значениями сродства к электрону и энергии ионизации объясняется сильная электроотрицательность атома, наибольшая среди всех других элементов.



• Возможные пути получения:

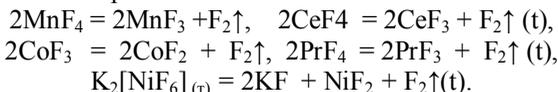
• Электролизом расплава эвтектической смеси HF + KF при 70–100 °C или HF в расплаве KNH₂F₃ при 80–120 °C, реже в расплаве KHF₂ при 240–300 °C (электролизу подвергается во всех случаях HF):

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

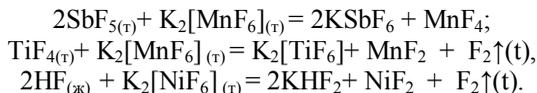


Из (1) и (2) получим: $\sum 2\text{HF}_{(\text{расплав})} = \text{H}_2 + \text{F}_2$.

Термолизом при $t > 500 \text{ }^\circ\text{C}$:



Другие способы:

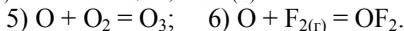
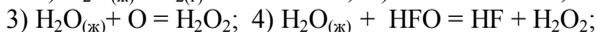
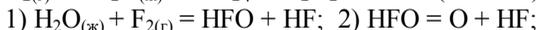
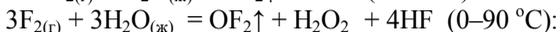
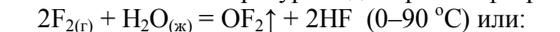


• Свойства фтора:

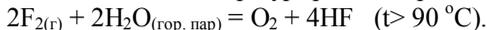
Реагирует с водой:



При более высокой температуре вода горит во фторе:

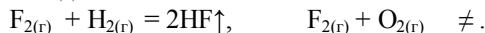


При еще более высокой температуре реакция протекает со взрывом:

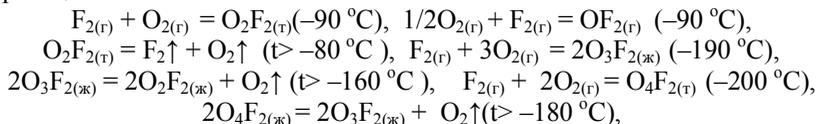


Реакции с неметаллами:

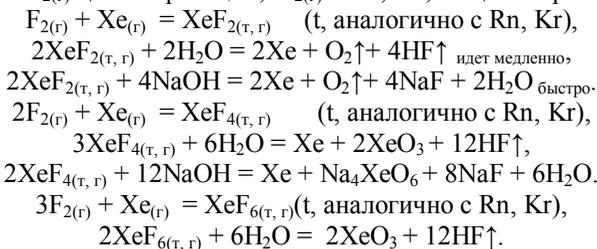
С водородом реакция протекает со взрывом даже в темноте и при сильном охлаждении:



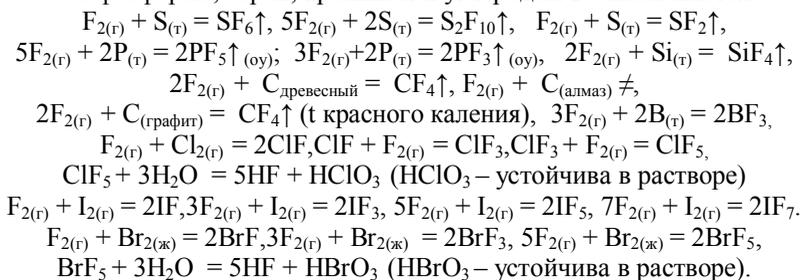
При сильном охлаждении в электрическом разряде имеют место реакции:



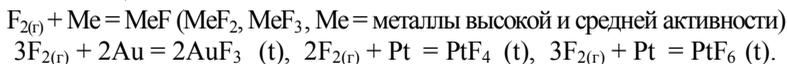
$F_{2(r)} + N_{2(r)} \neq$ нет реакции; $F_{2(r)} + He, Ne, Ar \neq$ нет реакции,



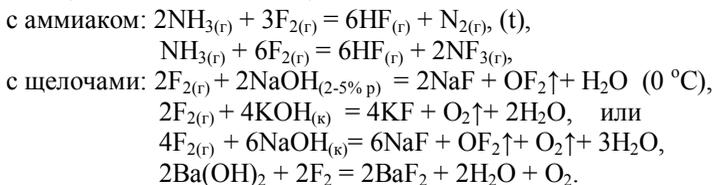
С фосфором, серой, кремнием и углеродом воспламеняется:



Реакции с металлами:

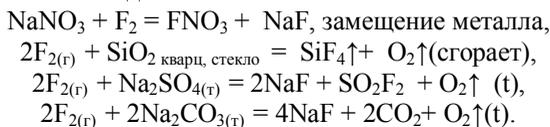


Реакции со сложными веществами:



с кислотами: $HNO_3 + F_2 = FNO_3 + HF$, замещение водорода,

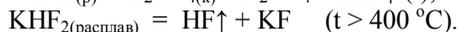
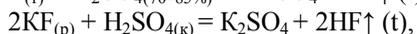
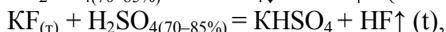
с солями и оксидами:



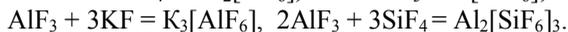
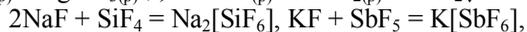
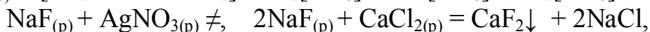
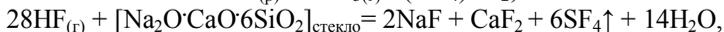
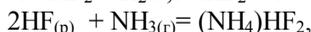
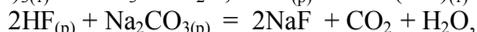
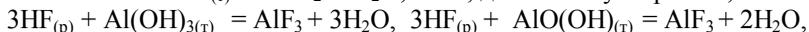
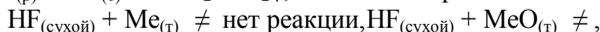
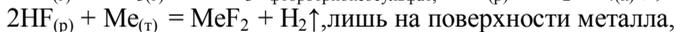
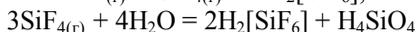
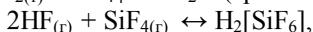
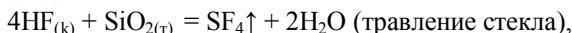
• Получение и свойства HF и фторидов:

Фтороводород HF – бесцветный газ, $t_{пл.} = -83\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.} = 19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; при $t < 19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ – жидкость. Очень ядовит, имеет сравнительно слабый запах. Попадание жидкого HF на кожу вызывает тяжелейшее поражение, растворяет белки. Водный раствор – фтороводородная (плавиковая) кислота средней силы. Молекулы ассоциированы за счет водородных связей; при диссоциации имеют место следующие процессы: $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$; $\text{HF} + \text{F}^- = \text{HF}_2^-$; $\text{HF} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{F}^+$. В ряду HF – HCl – HBr – HI кислотные свойства усиливаются, а окислительные ослабевают. Фтороводород и его водные растворы разрушают кварц и стекло (плавиковая), поэтому нельзя хранить в стеклянной посуде.

• Способы получения:



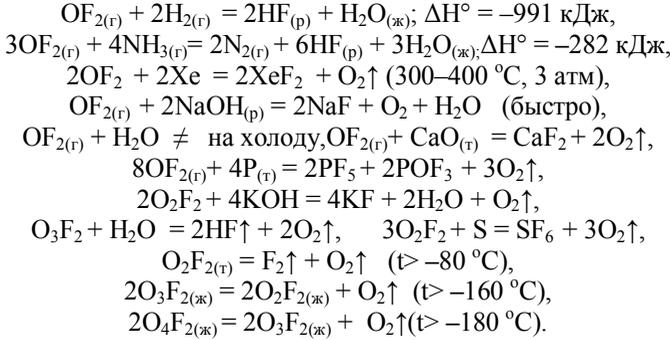
• Свойства:



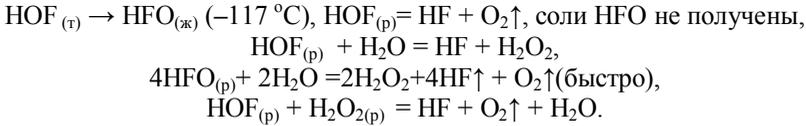
• Кислородные соединения фтора

Дифторид кислорода OF_2 – светло-желтый газ (в жидком состоянии желтый); $t_{пл.} = -224\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.} = -145\text{ }^{\circ}\text{C}$. В воде мало растворим и не реагирует с ней. Степень окисления кислорода равна +2. Молекула OF_2 имеет угловое строение; сильный окислитель (за счет O^{+2}); фторизирующий агент.



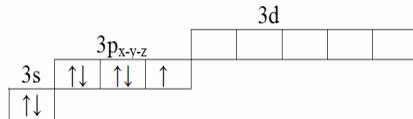


• Оксохлориды фтора



3.2. Химия хлора и его соединений

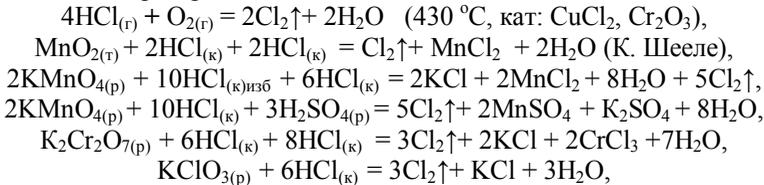
Хлор – зеленовато-желтый газ с удушающим острым запахом; тяжелее воздуха в 2,5 раза; в 1 л воды при 20 °С растворяется 2,5 л хлора с образованием хлорной воды; проявляет окислительно-восстановительные свойства, сильный окислитель; электронная формула: $1s^2 | 2s^2 p^6 | 3s^2 3p^5$; электронно-графическая формула:

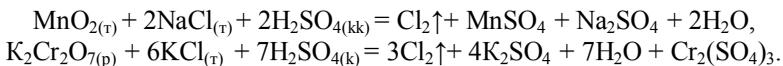


Водный раствор хлора следует хранить при температуре выше 9,6 °С во избежание образования твердого хлоргидрата Cl₂·8H₂O, который закупоривает трубопроводы.

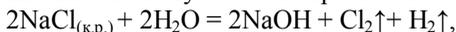
• Возможные пути получения

• В лаборатории:





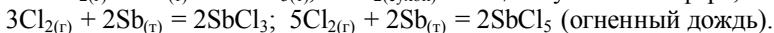
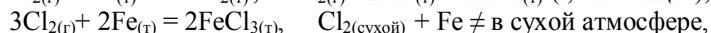
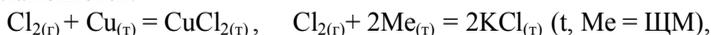
• В промышленности получают электролизом:



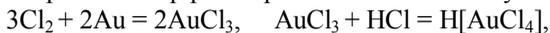
• **Окислительно-восстановительные свойства хлора**

• **Окислительные свойства:**

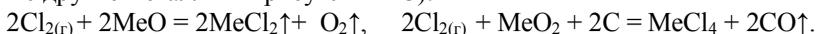
С некоторыми металлами (Cu, Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Sb, Fe, Sn и др., t) воспламеняется:



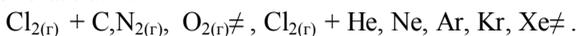
В растворе HCl хлор растворяет золото и платину:



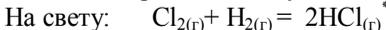
Реакции с оксидами металлов (1000 °С, Me = Mg, Fe, Al и многие другие металлы в присутствии C):



С неметаллами:



В темноте при обычных условиях: $\text{Cl}_{2(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{т})} \neq$.



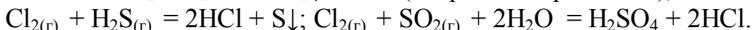
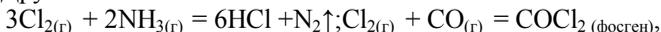
* При нагревании взрывается, температура пламени достигает 2200 °С.

Горит при комнатной температуре: $3\text{Cl}_2 + 2\text{P}_{(\text{т})} = 2\text{PCl}_3$; $5\text{Cl}_2 + 2\text{P}_{(\text{т})} = 2\text{PCl}_5$.

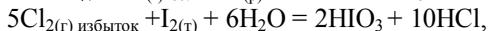
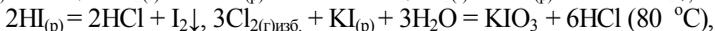
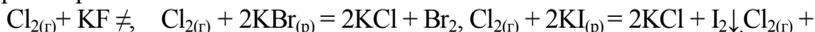
Горит в расплаве серы:



Другие окислительные свойства:

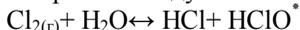


В подгруппе выше стоящий галоген вытесняет ниже стоящие из растворов солей



• **Окислительно-восстановительная двойственность**

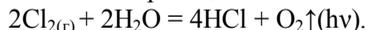
Водный раствор хлора на холоду называется хлорной водой:



* равновесие **внутримолекулярной дисмутации** сильно смещено влево, на свету или при слабом нагревании HClO легко разлагается:

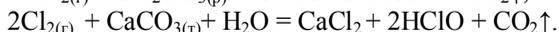
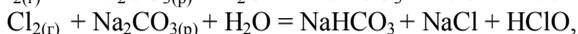
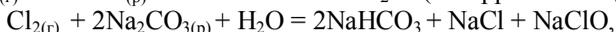


Поэтому можно записать реакцию:



Внимание! Обеззараживание воды хлором обусловлено образованием HClO и атомарного кислорода, которые и выступают в качестве сильных окислителей.

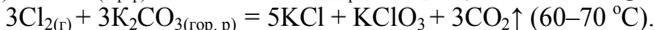
* На **холоде** (0–22 °C) хлор растворяется в растворах щелочей с образованием соответствующих солей за счет **внутримолекулярной дисмутации**:



* В этих реакциях хлор внутримолекулярно дисмутирует:

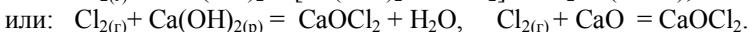


* При нагревании в растворах щелочей хлор также внутримолекулярно дисмутирует с образованием более устойчивого хлората:

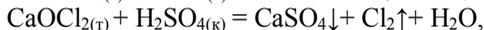


* **Хлорная или белильная известь, или хлорка** – это раствор хлора в известковой воде, основным компонентом которой является двойная соль – хлоридгипохлорит CaOCl_2 или смесь солей $[\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2]$.

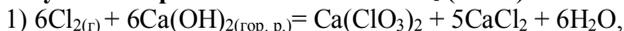
* **Получение хлорной извести:**



* **Свойства хлорной извести:**

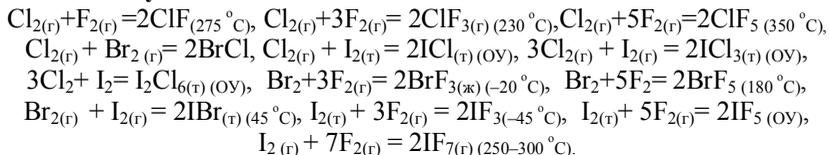


* **Получение бертолетовой соли KClO_3 (67 °C):**

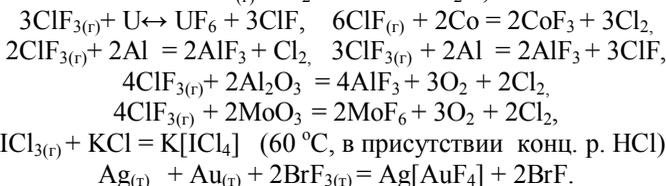
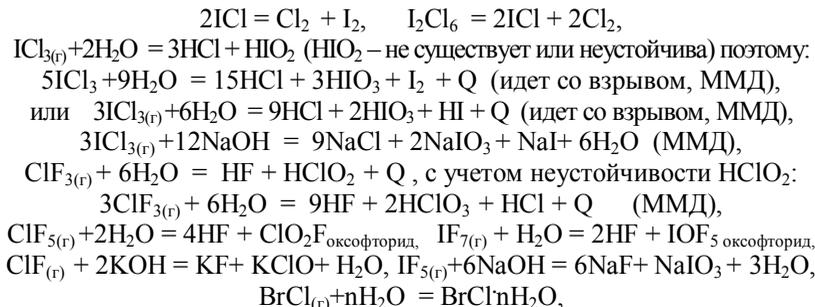


•Межгалогенные соединения

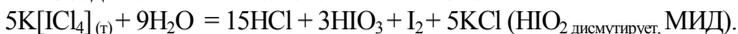
•Получение:



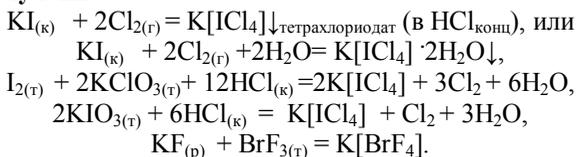
•Свойства межгалогенных соединений:



•Соединения межгалогенных анионов



•Получение:

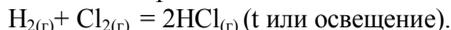


•Хлороводород, хлороводородная (соляная) кислота.

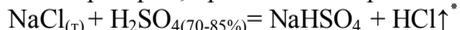
HCl – бесцветный газ; в 1 л воды при $^\circ\text{C}$ растворяется 500 л хлороводорода; соляная кислота – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ кислотные и восстановительные свойства усиливаются, а окислительные ослабевают.

• Возможные пути получения HCl

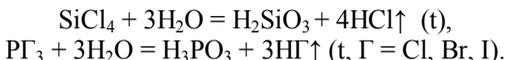
• В промышленности:



• В лаборатории, при слабом нагревании:



* соли многоосновных кислот реагируют со своими концентрированными кислотами с образованием кислых солей: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$.



• Свойства хлороводорода

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

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow

ΔG°	$\text{K}_{\text{кр}}$	$\text{Rb}_{\text{кр}}$	$\text{Ba}_{\text{кр}}$	$\text{Cs}_{\text{кр}}$	$\text{Sr}_{\text{кр}}$	$\text{Na}_{\text{кр}}$	$\text{Li}_{\text{кр}}$	$\text{Ca}_{\text{кр}}$	$\text{Mg}_{\text{кр}}$	$\text{Be}_{\text{кр}}$	$\text{Mn}_{\text{кр}}$
	-408	-406	-406	-404	-390,5	-384	-381	-375	-296	-234	-220
	$\text{KCl}_{\text{кр}}$	$\text{RbCl}_{\text{кр}}$	$\text{BaCl}_{2\text{кр}}$	$\text{CsCl}_{\text{кр}}$	$\text{SrCl}_{2\text{кр}}$	$\text{NaCl}_{\text{кр}}$	$\text{LiCl}_{\text{кр}}$	$\text{CaCl}_{2\text{кр}}$	$\text{MgCl}_{2\text{кр}}$	$\text{BeCl}_{2\text{кр}}$	$\text{MnCl}_{2\text{кр}}$

Окислительные свойства хлоридов усиливаются \rightarrow

Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow

ΔG°	$\text{Al}_{\text{кр}}$	$\text{Zn}_{\text{кр}}$	$\text{Cd}_{\text{кр}}$	$\text{Cr}_{\text{кр}}$	$\text{Pb}_{\text{кр}}$	$\text{Co}_{\text{кр}}$	$\text{Ni}_{\text{кр}}$	$\text{Fe}_{\text{кр}}$	$\text{Ag}_{\text{кр}}$	$\text{Sb}_{\text{кр}}$	$\text{Bi}_{\text{кр}}$
	-210	-185	-171,5	-167	-157	-141	-129	-113	-110	-107,5	-104
	$\text{AlCl}_{3\text{кр}}$	$\text{ZnCl}_{2\text{кр}}$	$\text{CdCl}_{2\text{кр}}$	$\text{CrCl}_{\text{кр}}$	$\text{PbCl}_{2\text{кр}}$	$\text{CoCl}_{2\text{кр}}$	$\text{NiCl}_{2\text{кр}}$	$\text{FeCl}_{3\text{кр}}$	$\text{AgCl}_{\text{кр}}$	$\text{SbCl}_{3\text{кр}}$	$\text{BiCl}_{3\text{кр}}$

Окислительные свойства хлоридов усиливаются \rightarrow

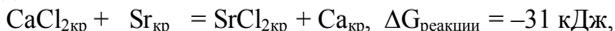
Восстановительные свойства простых веществ металлов понижаются \rightarrow

ΔG°	$\text{H}_{2\text{г}}$	$\text{Hg}_{\text{ж}}$	$\text{Cu}_{\text{кр}}$	$\text{Pt}_{\text{кр}}$	$\text{Au}_{\text{кр}}$
	-95	-90,5	-86	-41	-18
	$\text{HCl}_{\text{г}}$	$\text{HgCl}_{2\text{кр}}$	$\text{CuCl}_{2\text{кр}}$	$\text{PtCl}_{4\text{кр}}$	$\text{AuCl}_{3\text{кр}}$

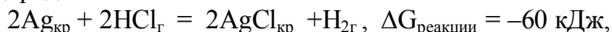
Окислительные свойства хлоридов усиливаются \rightarrow

Из этого ряда следует:

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



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

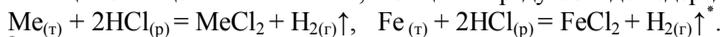


3) металлы после водорода не могут быть окислены хлороводородом:



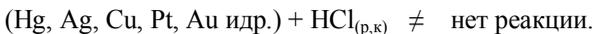
• Свойства соляной кислоты

• Реакции замещения с металлами, стоящими в ряду СЭП до водорода:

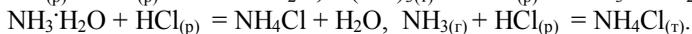


• FeCl_3 не образуется, так как имеет место реакция: $\text{FeCl}_3 + \text{H}_{(т)} = \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$ (H-атомарный водород в момент выделения).

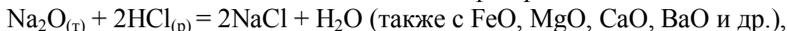
• С металлами, стоящими в ряду СЭП после водорода, HCl не реагирует:



• Реакции обмена с основными (основаниями) и амфотерными гидроксидами:

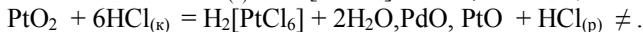
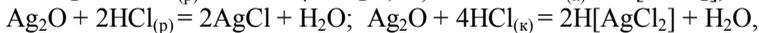
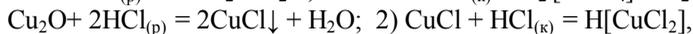


• Реакции обмена с основными и амфотерными оксидами:

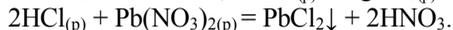
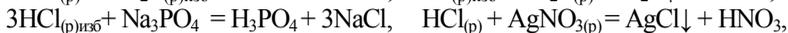
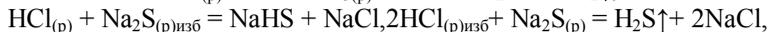
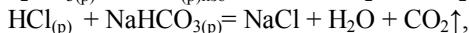
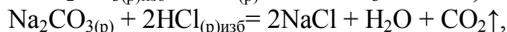
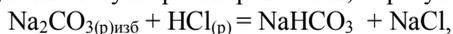


• Смешанно-валентный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ образует два ряда солей.

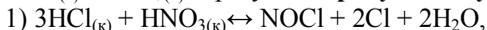
• С оксидами металлов, стоящих в ряду СЭП после водорода, HCl образует комплексные соединения:



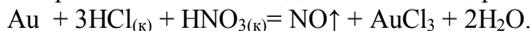
• Реакции обмена с солями и растворами солей (сильная кислота вытесняет слабую кислоту из растворов солей, образуя осадок):



• $\text{HCl}_{(к)}$ с $\text{HNO}_{3(к)}$ образует «царскую водку»:



• Окислительные свойства «царской водки» обусловлены атомарным хлором, который может окислить даже золото – «царя» металлов:



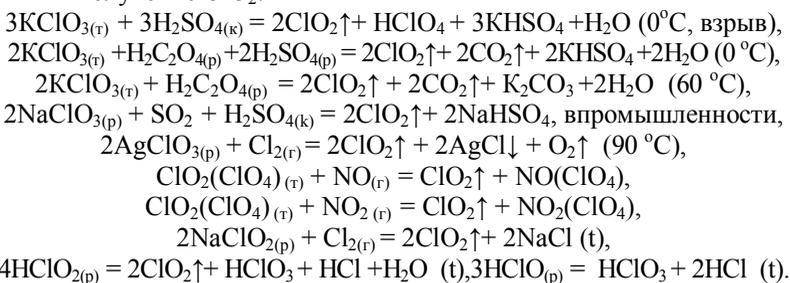
Внимание! $\text{HCl}_{(г,р)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(к)} \neq \text{HCl}_{(г,р)} + \text{O}_{2(г)} \neq \text{в оу.}$
 $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (кат: CuCl_2 , 450°C).

•Оксиды хлора

При 25°C сравнительно стабильны следующие кислородные соединения галогенов: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , I_2O_5 . Cl_2O – темно-желтый газ с резким запахом ($t_{\text{пл.}} = -116^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 2^\circ\text{C}$), ядовит и может взрываться; при комнатной температуре медленно распадается на ClO_2 и Cl_2 ; молекула Cl_2O имеет угловую форму, при растворении Cl_2O в воде образуется хлорноватистая кислота HOCl , сильный окислитель. ClO_2 – бурый газ с резким запахом ($t_{\text{кип.}} = 11^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -59^\circ\text{C}$), ядовит и может взрываться; молекула ClO_2 угловая; парамагнитна; энергичный окислитель. Cl_2O_6 при комнатной температуре – вязкая темно-красная жидкость ($t_{\text{пл.}} = 3,5^\circ\text{C}$); при этой температуре постепенно разлагается на ClO_2 и O_2 . Cl_2O_7 – маслянистая жидкость ($t_{\text{пл.}} = -90^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 83^\circ\text{C}$), взрывается при нагревании до 120°C ; более стабилен, чем другие оксиды хлора; при растворении в воде образуется HClO_4 .

•Получение и свойства оксидов

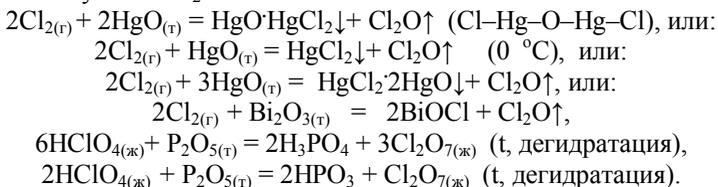
•Получение ClO_2 :



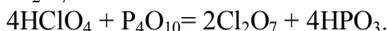
•Получение Cl_2O_6 :



•Получение Cl_2O :



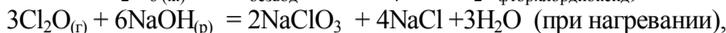
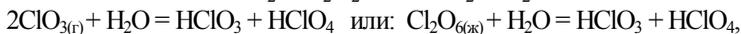
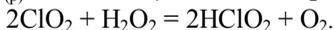
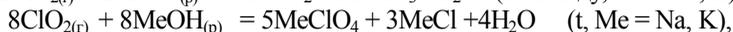
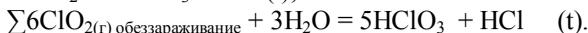
•Получение Cl_2O_7 :



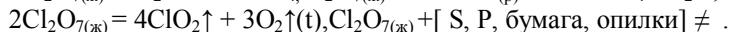
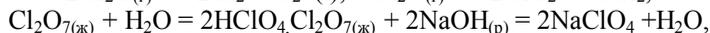
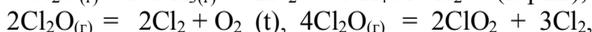
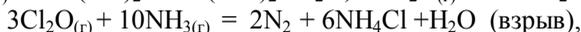
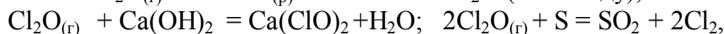
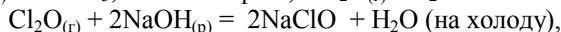
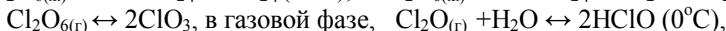
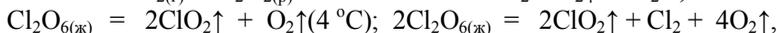
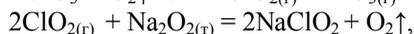
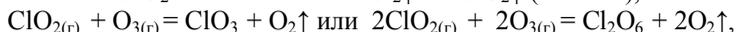
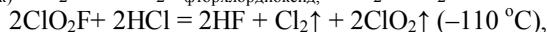
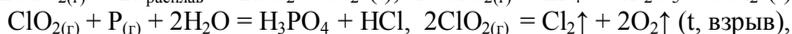
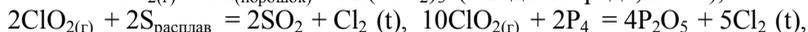
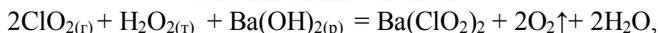
•Свойства оксидов хлора:

Окислительно-восстановительные свойства:





Окислительные свойства:



●Оксокислоты хлора и их соли

Оксокислоты, кроме хлорной HClO_4 , существуют только в разбавленных водных растворах.

•В ряду $\text{HClO}_{(\text{p})} > \text{HBrO}_{(\text{p})} > \text{HIO}_{(\text{p})}$ амфотерная кислотные и окислительные свойства убывают.

•В ряду $\text{HClO}_{(\text{p})} > \text{HClO}_{2(\text{p})} > \text{HClO}_{3(\text{p})} > \text{HClO}_{4(\text{p})}$ окислительные свойства в ОУ убывают, а в темноте и на холоду усиливаются.

•В ряду $\text{HClO}_{(\text{p})}$ <слабая < $\text{HClO}_{2(\text{p})}$ <средняя < $\text{HClO}_{3(\text{p})}$ <сильная < $\text{HClO}_{4(\text{p})}$ <сильная кислотные свойства усиливаются.

•В ряду $\text{HClO}_{(\text{p})} < \text{HBrO}_{(\text{p})} < \text{HIO}$ скорость разложения $3\text{HGO}_{(\text{p})} = 2\text{HG}\uparrow + \text{HGO}_3$ усиливается.

• В ряду $\text{HClO}_{3(\text{p})} > \text{HBrO}_{3(\text{p})} > \text{HIO}_{3(\text{p})}$ сила кислот, окислительные свойства и растворимость убывают.

• В ряду $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$ термодинамическая стабильность усиливается.

• В ряду $\text{HClO}_4 \text{ (сильная)} > \text{HBrO}_4 \text{ (сильная)} > \text{HIO}_4 \text{ (H}_5\text{IO}_6 \text{) (слабая)}$ кислотные свойства убывают.

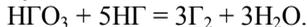
• В ряду $\text{HClO}_4 < \text{H}_5\text{IO}_6 \text{ (сильный)}$ окислительные свойства в разбавленных растворах усиливаются, HClO_4 в разбавленных растворах окислительные свойства не проявляет.

•Свойства и получение хлорноватистой кислоты и гипохлоритов:

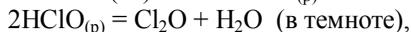
Кислоты НГО сравнительно устойчивы лишь в разбавленных водных растворах. Наиболее стабильна HClO , но при выделении из раствора разлагается. Являясь очень слабой кислотой, HClO практически не реагирует с CaCO_3 . Растворы HClO и гипохлоритов имеют желто-зеленую окраску и резкий запах. В водных растворах кислоты НГО диспропорционируют межмолекулярно (ММД):



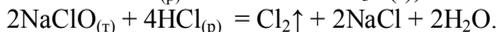
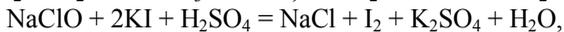
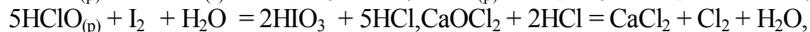
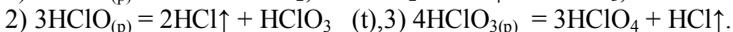
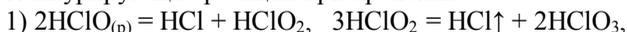
В случае с HClO реакция протекает очень медленно, а с участием HBrO и HIO – быстро. Далее происходит вторичный процесс межмолекулярной конмутации:



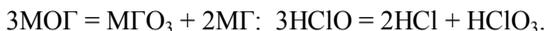
•Окислительно-восстановительные свойства HClO :



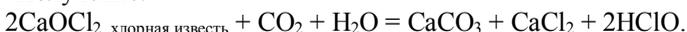
Конкурирующие реакции при хранении:



Соли НГО – гипогалогениты более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:



•Получение:



• Гипохлоритная система очистки воды основана на электролизе раствора хлорида натрия без мембраны:

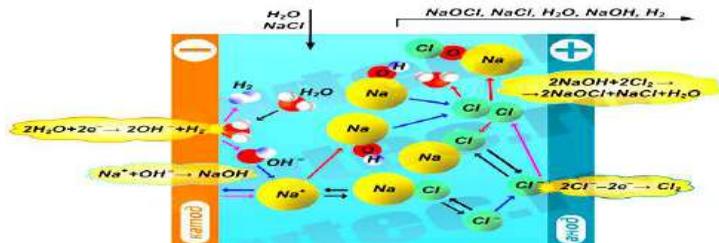
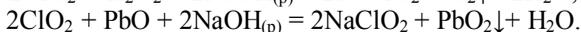
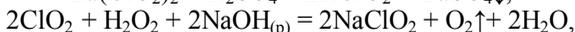
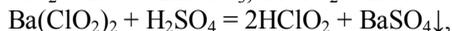
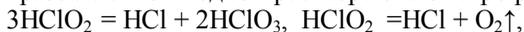


Схема электролиза раствора хлорида натрия

• Свойства и получение хлористой кислоты и хлоритов:

Даже в разбавленном водном растворе она быстро разлагается:

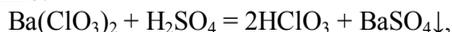


• Свойства хлорноватой кислоты и хлоратов

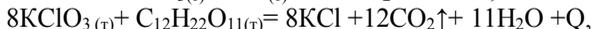
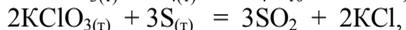
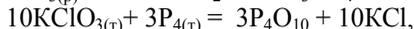
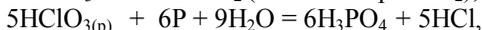
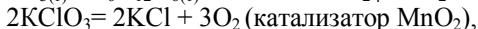
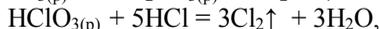
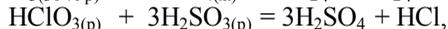
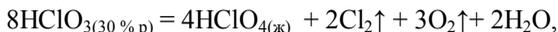
(KClO_3 – бертолетова соль):

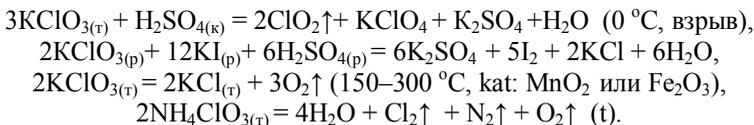
Водные растворы кислот HClO_3 – сильные одноосновные кислоты, HClO_3 в растворе диссоциирует практически полностью. Из кислот HClO_3 хлорноватая и бромноватая кислоты HClO_3 и HBrO_3 в свободном виде нестабильны: HClO_3 диспропорционирует на ClO_2 и HClO_4 , HBrO_3 разлагается на H_2O , Br_2 и O_2 , лишь йодноватая кислота HIO_3 устойчива; для HClO_3 и HBrO_3 ангидриды неизвестны. Все эти кислоты – сильные окислители.

• Получение:



• Свойства:

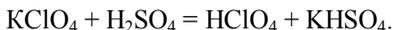




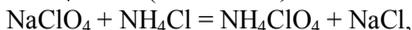
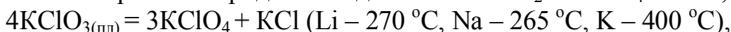
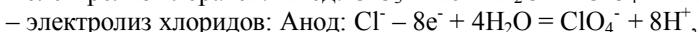
•Хлорная кислота и перхлораты

Хлорная кислота HClO_4 известна в свободном виде. Это подвижная, дымящая на воздухе жидкость, одна из наиболее сильных кислот.

•Получение:

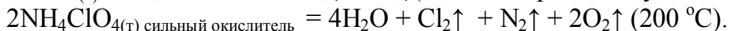
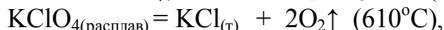
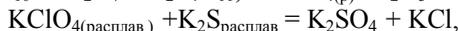
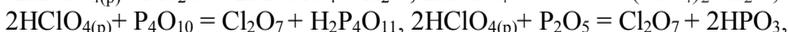
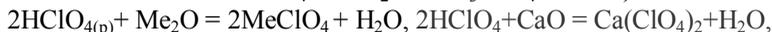
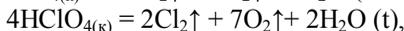
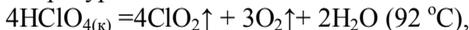


Электролизом растворов хлоратов или хлоридов (без диафрагмы, анод – платина):



•Свойства:

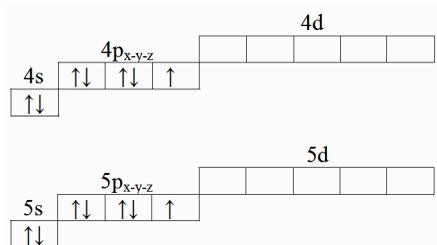
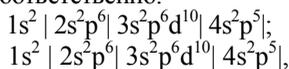
В разбавленных растворах перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в концентрированном и сухом состоянии, и при повышенной температуре являются мощными окислителями:



3.3. Химия брома, йода и их соединений

Бром – красно-бурая летучая жидкость; пары имеют резкий удушливый запах; малорастворим в воде; раствор брома в воде – «бромная вода». Йод – черно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском и ост-

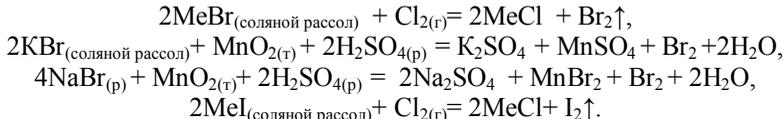
рым запахом; летуч (возгоняется); мало растворим в воде; водный раствор – «йодная вода»; электронные и электронно-графические формулы брома и йода соответственно:



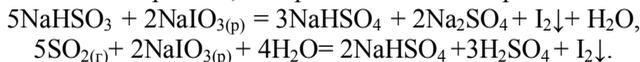
В ряду галогенидов меди (I) F–Cl–Br–I (CuF неизвестен) устойчивость возрастает из-за большей способности более тяжелого галогенид-иона участвовать в образовании дативных связей. CuBr и CuI при более высоких температурах испытывают дальнейшее превращение.

• Возможные пути получения:

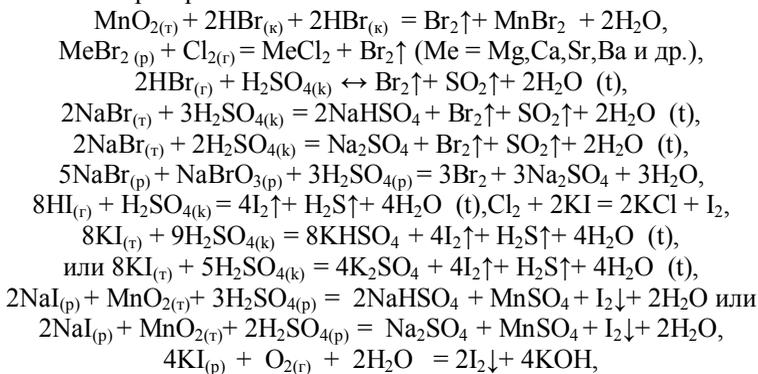
• Из буровых вод и морской воды, содержащих NaBr и KBr (pH =3,5):

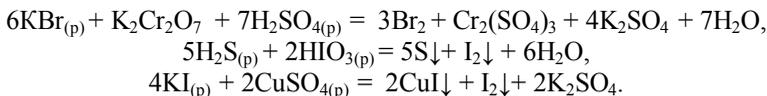


• Из золы водорослей, содержащих йодат натрия:



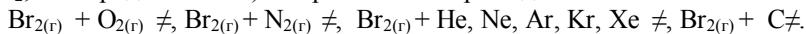
• В лаборатории:



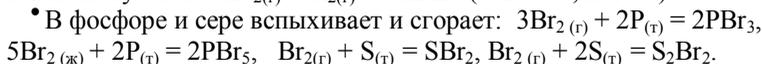


• **Свойства брома:**

Бром реагирует с металлами и неметаллами (за исключением O_2 , N_2 , благородных газов) с образованием бромидов:



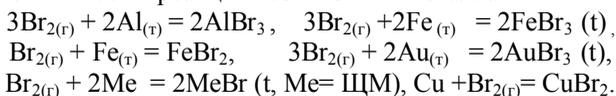
• С водородом реагирует обратимо и при нагревании, поэтому HBr так не получают: $\text{Br}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{HBr}$ ($t > 230^\circ\text{C}$, кат: Pt).



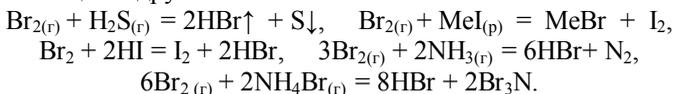
• В хлорной воде окисляется:



• Вспыхивает в реакциях со многими металлами:



• Реакции с другими восстановителями:



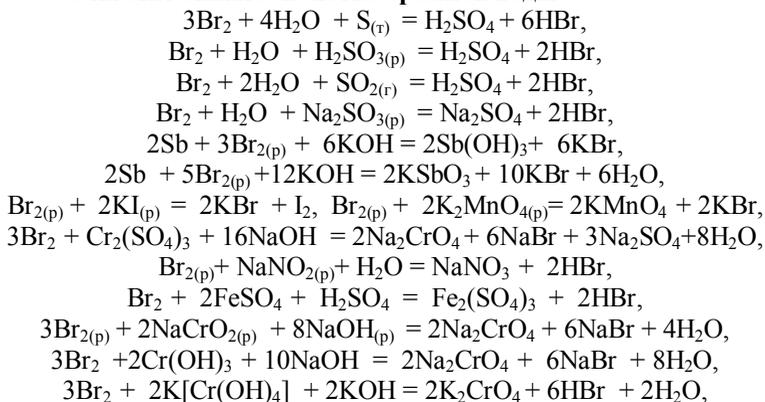
• **Свойства бромной воды (раствор брома в воде):**

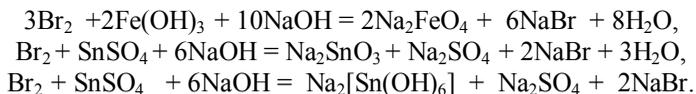


* Равновесие реакции сильно смещено влево; окислительные свойства проявляются за счет бромноватистой кислоты, которая, разлагаясь, выделяет атомарный кислород – сильный окислитель:



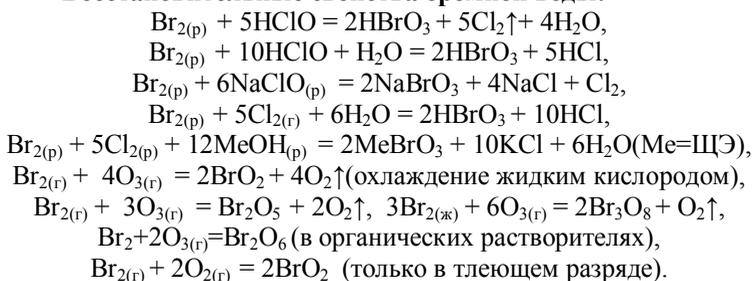
• **Окислительные свойства бромной воды:**



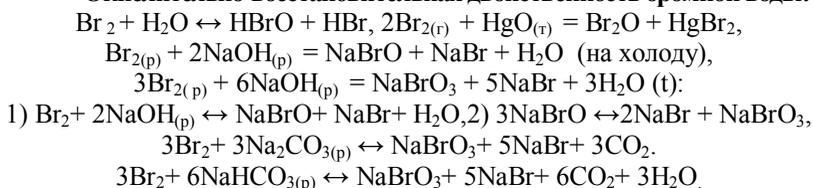


Бромная вода обесцвечивается в реакциях с алкенами, алкинами, алкадиенами, альдегидами, фенолами, ароматическими углеводородами, кроме бензола (см. соответствующие разделы в главе «Органические соединения»).

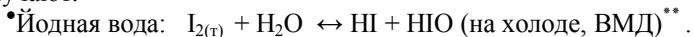
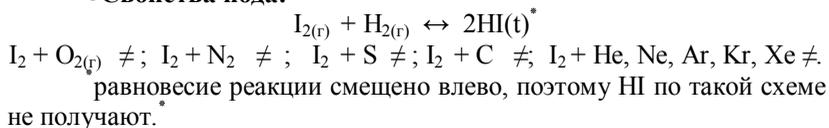
• **Восстановительные свойства бромной воды:**



• **Окислительно-восстановительная двойственность бромной воды:**

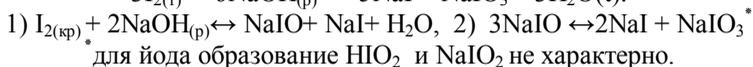
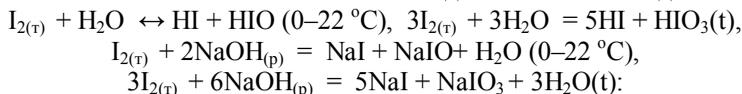


• **Свойства йода:**



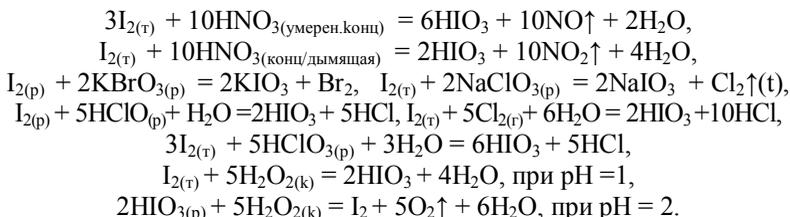
****** Равновесие реакции очень сильно смещено влево; растворимость йода в воде очень и очень мала, поэтому о йодной воде говорят с большой осторожностью.

• **Окислительно-восстановительная двойственность йода:**

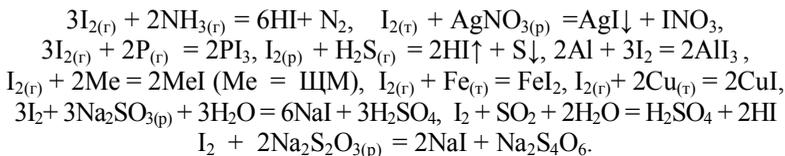


• **Восстановительные свойства:**





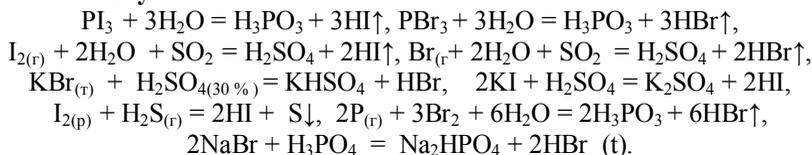
•Окислительные свойства:



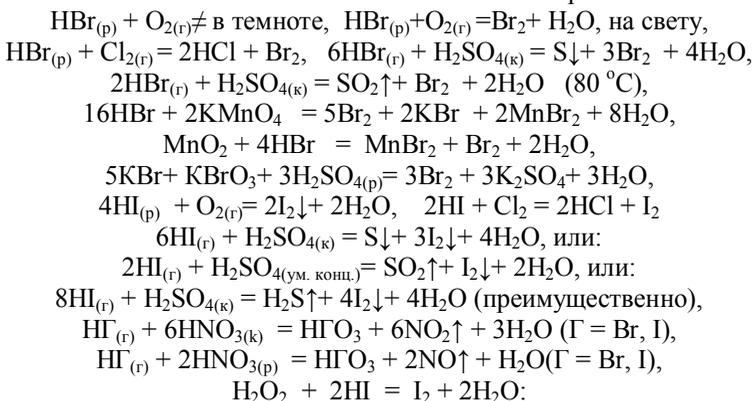
•Галогеноводороды брома и йода

При обычных условиях галогеноводороды – газообразные вещества, очень хорошо растворимые в воде. Водные растворы являются сильными кислотами и более сильными восстановителями, чем хлороводородная.

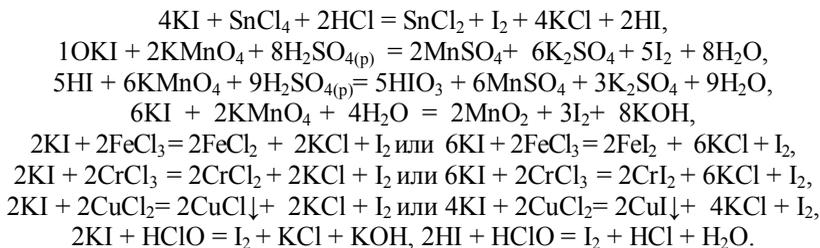
•Получение **HBr** и **HI**:



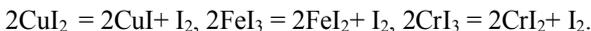
•Восстановительные свойства **HBr** и **HI** выражены сильно:



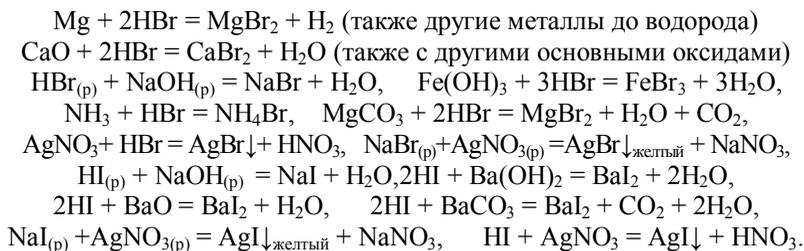
- 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HI} = \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$, медленно, 2) $\text{HIO} + \text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, быстро,
 $6\text{KI} + 2\text{NaNO}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O},$
 $2\text{NaI} + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4,$



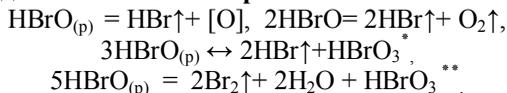
Внимание! Соли, содержащие одновременно окислитель и восстановитель, неустойчивы и распадаются за счет ВМОВ, поэтому не существуют:



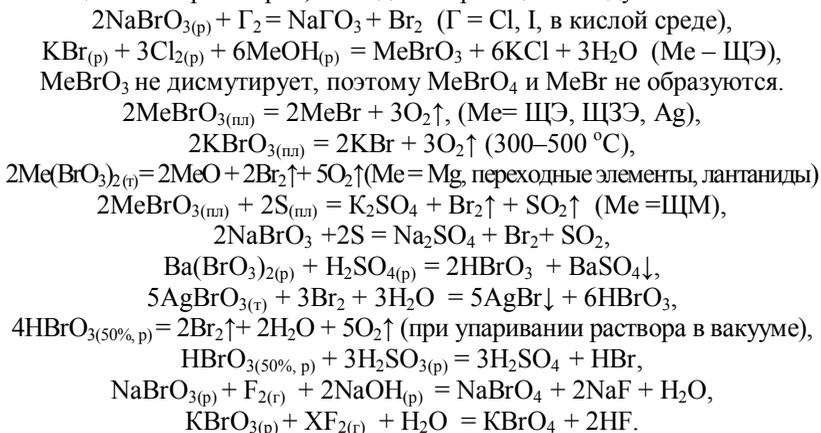
•Кислотно-основные свойства:



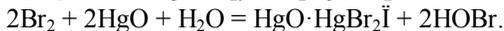
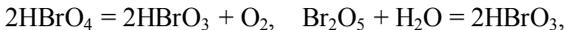
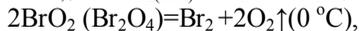
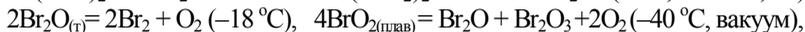
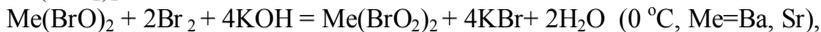
• Оксиды и оксокислоты брома. Свойства:



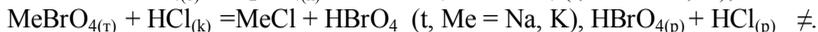
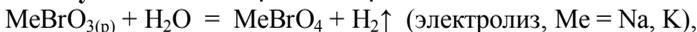
* в щелочных растворах, ** вследствие реакции между HBrO и HBr.



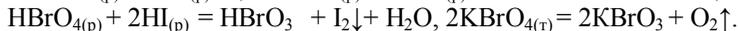
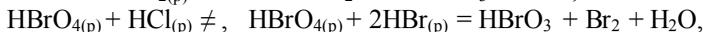
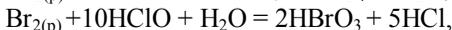
Для Br образование HBrO_2 и NaBrO_2 не характерно, но получено $\text{Me}(\text{BrO}_2)_2$:



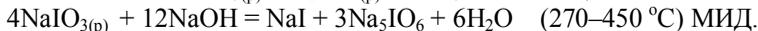
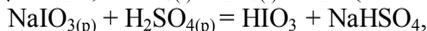
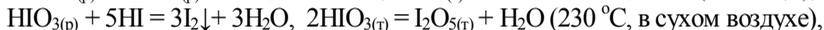
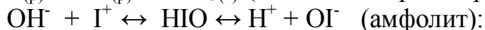
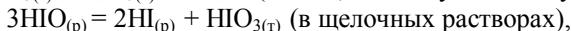
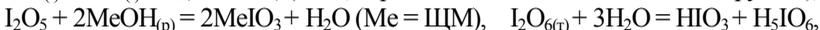
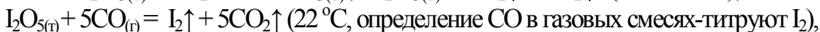
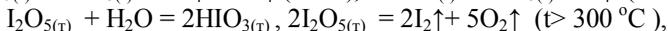
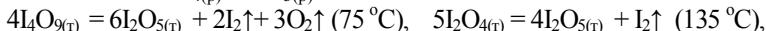
***Получение MeBrO_4 и HBrO_4 :**



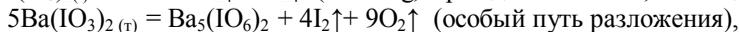
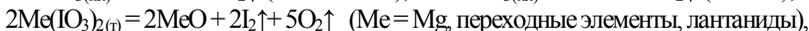
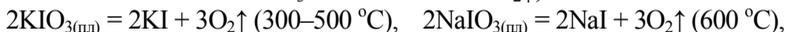
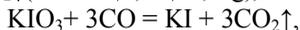
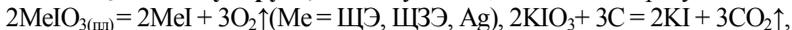
***Получение MeBrO_3 и HBrO_3 :**

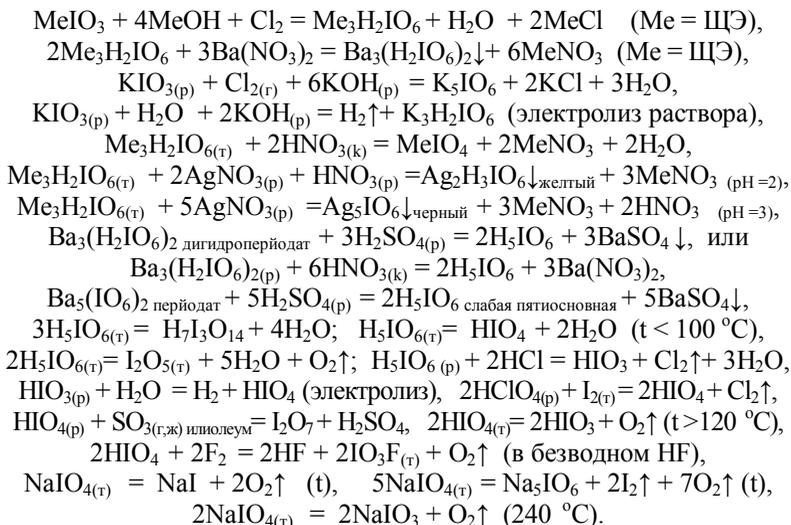


●Оксиды и оксокислоты йода



MeIO_3 не дисмутирует, поэтому MeIO_4 и MeI не образуются.



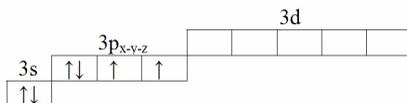


• Колебательные реакции:

- $\text{NaIO}_{3(\text{p})} + 3\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{p})} = \text{NaI} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (в присутствии H_2SO_4),
 - $\text{NaIO}_{3(\text{p})} + 5\text{NaI}_{(\text{p})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = 3\text{I}_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (ММК),
 - $3\text{I}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{p})} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$.
- $2\text{HIO}_{3(\text{r})} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2\downarrow + 5\text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$,
 - $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

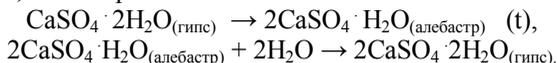
3.4. Химия серы, селена и теллура

Аллотропные модификации серы: ромбическая (α -сера, циклические молекулы S_8 ; более устойчивая; именно в этом виде встречается в природе; $t_{\text{пл}}=112,8^\circ\text{C}$, нерастворимые в воде кристаллы лимонно-желтого цвета), моноклинная (β -сера; циклические молекулы S_8 ; $t_{\text{пл}}=119,3^\circ\text{C}$; устойчивая выше 96°C , почти белые кристаллические пластинки), пластическая (каучукоподобная, малоустойчивая, спиральная цепь S_n ; коричнево-желтый цвет); кристаллическая решетка молекулярная; в парах имеется: $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_6 450^\circ\text{C}$, $\text{S}_6 \rightarrow \text{S}_4 650^\circ\text{C}$, $\text{S}_4 \rightarrow \text{S}_2 900^\circ\text{C}$, $\text{S}_2 \rightarrow \text{S} 1500^\circ\text{C}$; электронная формула: $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^4$; электронно-графическая формула:



Природные минералы:

• Гипс, алебастр:



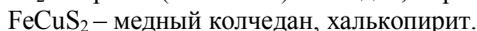
• Купоросы:



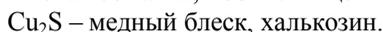
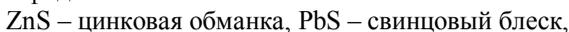
• Квасцы:



• Колчеданы:



• Сульфиды:

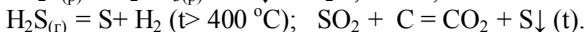
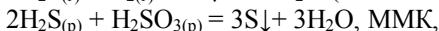
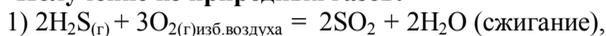


• Получение серы, селена, теллура и полония:

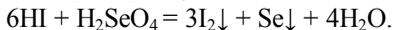
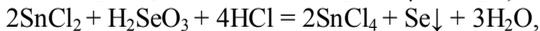
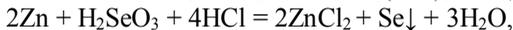
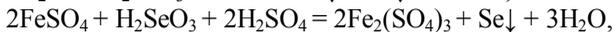
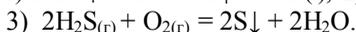
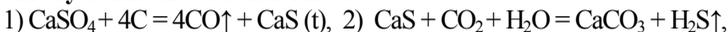
• Получение самородной серы:

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

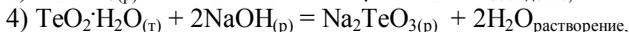
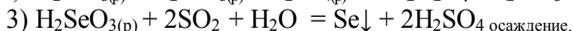
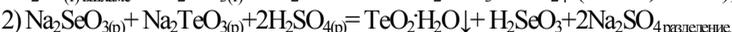
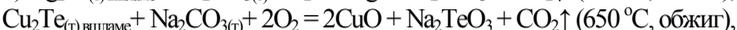
• Получение из природных газов:



• Получение из солей и кислот:



• Получение из шламов (остатков):



5) $\text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{p}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Te}\downarrow + 2\text{NaOH}(\text{p}) + \text{O}_2\uparrow$ (электролиз раствора),
или $\text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{p}) + 2\text{HCl} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te}\downarrow_{\text{черный}} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

• **Получение термическим разложением:**

$\text{PoS} = \text{Po} + \text{S}$ (t, в вакууме), $\text{PoO}_2 = \text{Po} + \text{O}_2\uparrow$ (t, в вакууме)

• **Получение восстановлением из оксидов и галогенидов:**

$\text{PoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Po} + 2\text{H}_2\text{O}$ (t), $3\text{PoBr}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{Po} + \text{N}_2 + 6\text{HBr}$ (200 °C)

• **Окислительные свойства S, Se, Te и Po:**

$2\text{Al}(\text{т}) + 3\text{S}(\text{т, расплав}) = \text{Al}_2\text{S}_3$ (t), $2\text{Na}(\text{т}) + \text{S}(\text{т, расплав}) = \text{Na}_2\text{S}$ (t, ЩМ),

$\text{Me}(\text{т}) + \text{S}(\text{т, расплав}) = \text{MeS} + \text{Q}$ (t, Me = металлы, кроме Au, Pt, Ir),
 $\text{H}_2(\text{т}) + \text{S}(\text{т}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{т})$ (150–350 °C), $\text{Se} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{Se}$ (400 °C), $\text{Te} + \text{H}_2 \neq$,
 $2\text{S}(\text{т}) + \text{C}(\text{т}) = \text{CS}_2$ (800–900 °C), $3\text{S}(\text{расплав}) + 2\text{P}_{\text{расплав}} = \text{P}_2\text{S}_3$ (t),

$5\text{S}(\text{расплав}) + 2\text{P}_{\text{расплав}} = \text{P}_2\text{S}_5$ (t), $\text{S}(\text{избыт}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{p}) = \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{S})_{\text{гипосульфит}}$,

$\text{S}(\text{избыт}) + \text{K}_2\text{SO}_3(\text{т}) = \text{K}_2\text{SO}_3(\text{S})$ (t), $\text{S}(\text{т}) + 2\text{HI}(\text{т}) = \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2$,

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

• **Восстановительные свойства S, Se, Te и Po:**

$\text{O}_2(\text{т}) + \text{S}(\text{т}) = \text{SO}_2(\text{т})$ (650 °C), $3\text{S}(\text{т}) + \text{SO}_2(\text{т}) = 2\text{S}_2\text{O}$ (в глущем разряде),

$\text{S}(\text{т}) + \text{Cl}_2(\text{т}) = \text{SCL}_{2(\text{ж})}$, $2\text{S}(\text{т}) + \text{Cl}_2(\text{т}) = \text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{S}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} + \text{Cl}_2(\text{т}) \leftrightarrow \text{SCL}_2$,

$\text{S}(\text{т}) + 3\text{F}_2(\text{т}) = \text{SF}_6$ (загорается), $2\text{S}(\text{т}) + \text{Br}_2(\text{т}) = \text{S}_2\text{Br}_{2(\text{ж})}$ (t),

$\text{S}_2\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{Br}_{2(\text{ж})}$,

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2_{\text{тиосернистая}} + \text{S}_2\text{Br}_{2(\text{ж})} = 2\text{HBr} + \text{SO}_2 + 3\text{S}$, $\text{S}(\text{т}) + 4\text{CoF}_3 = 4\text{CoF}_2 + \text{SF}_{4(\text{т})}$ (t),

$2\text{Э}(\text{т}) + 4\text{NaOH}(\text{расплав}) + 3\text{O}_2(\text{т}) = 2\text{Na}_2\text{ЭO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t, Э = S, Se, Te),

$\text{S}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (t), $2\text{S}(\text{т}) + \text{H}_2\text{SeO}_{4(\text{к})} = 2\text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{Se}\uparrow$ (t),

$\text{S} + 2\text{HNO}_3(\text{p}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$ (t), $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (t),

$\text{Se} + 4\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$,

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

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

$2\text{Te} + 8\text{HNO}_3(\text{к}) + \text{HNO}_3(\text{к}) = \text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3_{\text{оксогидроксонитрат}} + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Se}(\text{т}) + 2\text{KNO}_3(\text{т}) = \text{K}_2\text{SeO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$ (t, сплавление),

$3\text{S}(\text{т}) + 2\text{KClO}_3(\text{т}) = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{KCl}$ (t),

$\text{S}_8 + 3\text{AsF}_5 = \text{S}_8^{2+}[\text{AsF}_6]_2 + \text{AsF}_3$, в среде $\text{HF}_{(\text{ж})}$,

$2\text{S}_8 + 3\text{SbF}_5 = \text{S}_{16}^{2+}[\text{SbF}_6]_2 + \text{SbF}_3$, $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ (100–160 °C),

$\text{Э} + \text{HCl}(\text{p}) \neq$; $\text{Э} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \neq$ (Э = S, Se),

$\text{P}_0 + 2\text{HCl}(\text{p}) = \text{PoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$; $\text{P}_0 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{PoSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$,

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

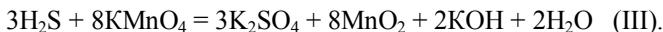
$\text{Se} + 2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl}$ (t, также с Te),

$\text{S} + 2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2$ (в щелочной среде)*.

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

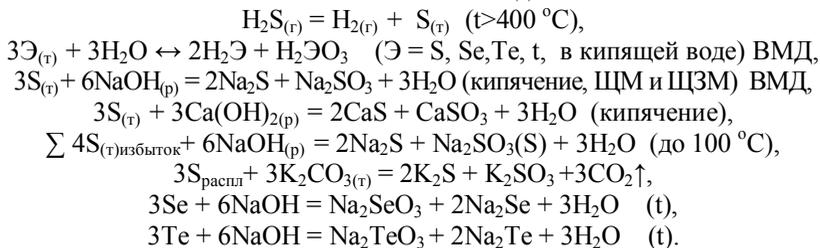
$3\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH} = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (I),

$\text{S} + 2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2$ (II),



Таким образом, вводимые в систему для создания определенной среды щелочь или кислота ведут себя подобно воде: она может участвовать в реакции (I), не участвовать в ней (II) или даже дополнительно получаться в результате реакции (III).

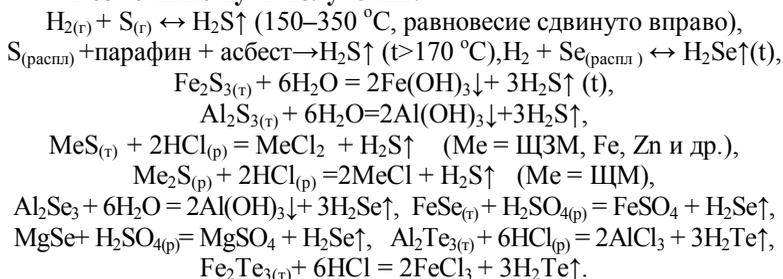
•Окислительно-восстановительная двойственность:



•Водородные соединения

H_2S , H_2Se , H_2Te и H_2Po – ковалентные гидриды; H_2S (моносulfан) – ядовитый, бесцветный газ с неприятным запахом; очень токсичен; водный раствор H_2S является слабой кислотой; сила кислот и восстановительные свойства в ряду $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ увеличиваются; H_2S имеет угловое строение; характерна sp^3 -гибридизация атома серы; валентный угол в H_2S 92° .

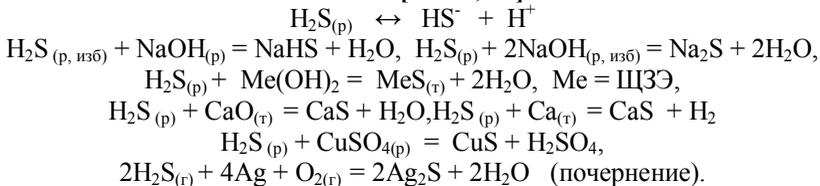
•Возможные пути получения:



•электролизом раствора H_2SO_4 на телуровом катоде при 20°C :

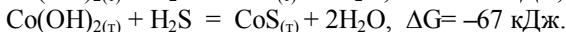
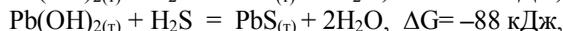
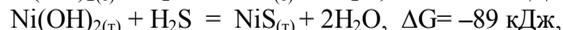
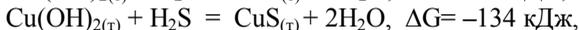
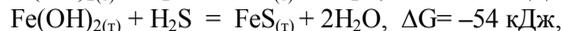
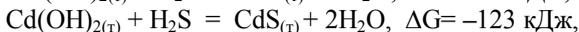
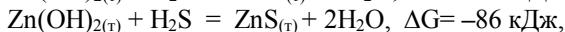


•Кислотные свойства H_2S [12–15, 25]:

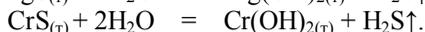
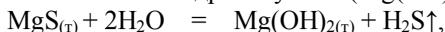


• Растворение слабых оснований в сероводороде

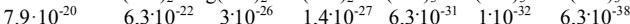
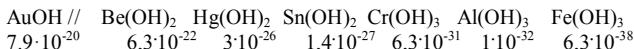
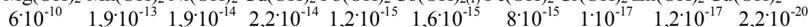
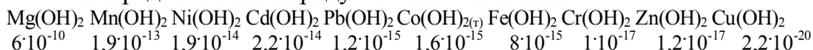
Рассмотрены вопросы взаимодействия слабых оснований с сероводородом. С точки зрения термодинамики показано, что некоторые слабые основания растворяются в сероводороде с образованием нерастворимых в воде сульфидов, другие сульфиды необратимо гидролизуются.



Произведения растворимости этих сульфидов значительно ниже, чем гидроксидов, и они в воде практически не растворяются. Сероводород растворяет те гидроксиды, произведение растворимости которых больше 10^{-20} . Исключением являются те гидроксиды металлов, сульфиды которых полностью гидролизуются (Mg(OH)_2 , Cr(OH)_2):



В представленном ряду слабых оснований



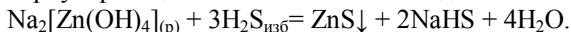
с сероводородом могут реагировать только те, которые расположены до гидроксида бериллия. Отсюда следует, что в ходе реакции нейтрализации гидроксокомплексов гидроксидов, расположенных до бериллия, вначале выпадает осадок гидроксида:



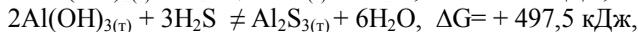
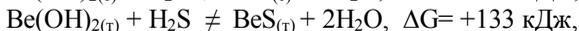
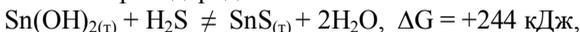
который затем растворяется в избытке H_2S с образованием менее растворимого сульфида:



Суммарную реакцию можно записать в виде:



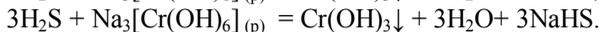
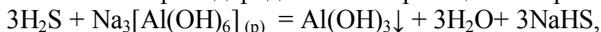
Основания, произведение растворимости которых меньше 10^{-20} , не растворяются в сероводороде:





Это значит, что сульфиды MgS , SnS , BeS , CrS , Al_2S_3 , Fe_2S_3 и Cr_2S_3 необратимо гидролизуются, и в водных растворах они не могут быть получены.

Поэтому представленные основания полностью осаждаются из гидроксокомплексов сероводородом за счет реакций нейтрализации:

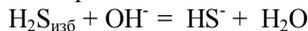


Эти реакции нейтрализации можно представить следующими схемами:

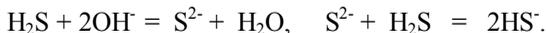
1) диссоциация анионного гидроксокомплекса в растворе:



2) нейтрализация гидроксид-ионов OH^- сероводородом:



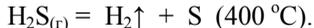
или:



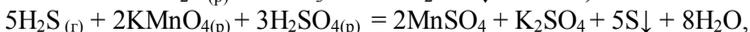
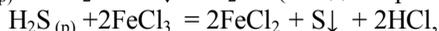
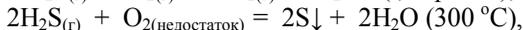
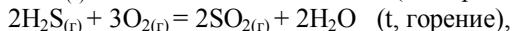
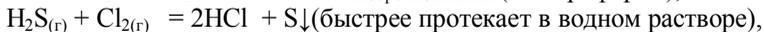
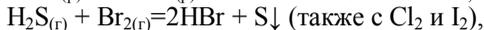
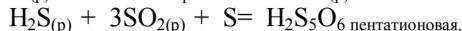
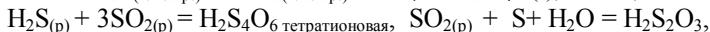
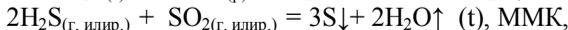
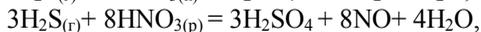
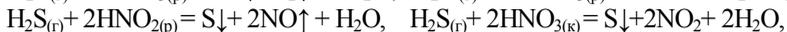
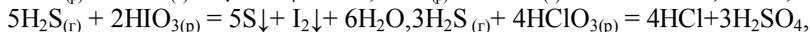
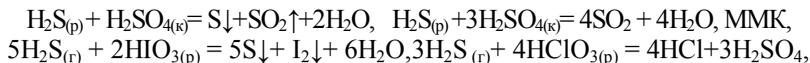
В осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$, так как он не растворяется даже в избытке H_2S :

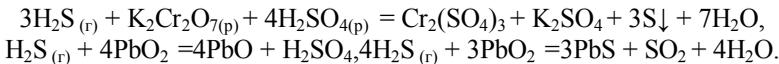


•Окислительно-восстановительная двойственность:



•Восстановительные свойства:

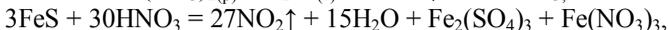
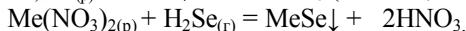
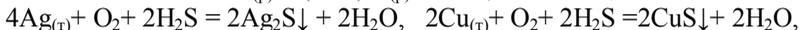
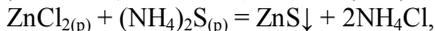
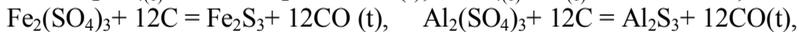
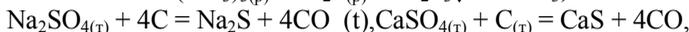
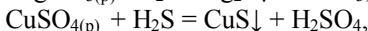
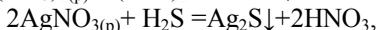
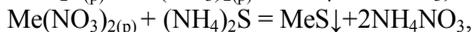
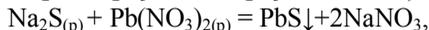
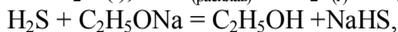
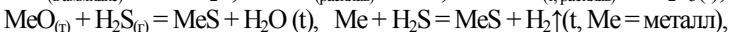




• **Сульфиды**

• **Получение сульфидов:**

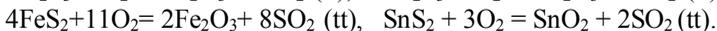
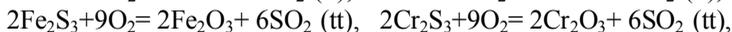
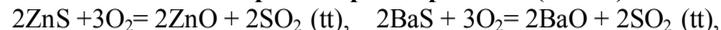
- растворимые в воде сульфиды Me_2S образованы: ЩЭ , ЩЗЭ и NH_4^+ ,
- растворимые в $\text{HCl}_{(p)}$ сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{La}$),
- растворимые в HNO_3 сульфиды: MeS , Me_2S_3 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Cu},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



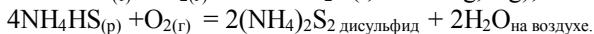
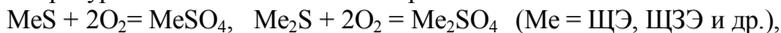
Внимание! Сульфиды металлов Ba , Ca , Mg , Al , $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ не могут быть получены в водных растворах, так как гидролизуются полностью.

• **Свойства сульфидов**

• **Окисление кислородом при нагревании (обжиг):**

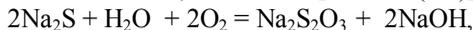


•Окисление кислородом во влажном состоянии при обычной температуре или незначительном нагревании:



•Гидролиз основных сульфидов:

Сульфиды и гидросульфиды щелочных металлов и аммония растворяются в воде на холоду и подвергаются гидролизу полностью по первой ступени, а при нагревании – необратимо, создавая щелочную среду:



Сульфиды щелочноземельных металлов в воде не растворяются, но подвергаются гидролизу:

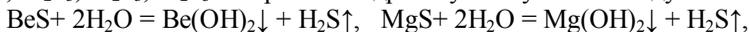


а при кипячении необратимо протекает вторая ступень гидролиза:



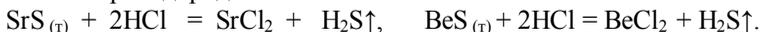
Большинство сульфидов тяжелых металлов имеют столь низкие значения произведения растворимости, что гидролизу не подвергаются и разбавленными сильными кислотами не разлагаются. Поэтому при пропускании сероводорода такие сульфиды будут выпадать в осадок даже из очень кислых растворов.

Сульфиды BeS, MgS, CaS, SrS, BaS гидролизуются даже на холоду полностью по первой ступени, а при нагревании – необратимо. Сульфиды CrS, Cr₂S₃, Al₂S₃, Fe₂S₃ необратимо гидролизуются уже на холоду:



*Необходимо учесть способность соединений железа и хрома (+2) быстро окисляться до соединений (+3) кислородом воздуха:

Сульфид бериллия, например, медленно гидролизуеться холодной водой, а в горячей воде реакция протекает быстро. Такие сульфиды разлагаются разбавленными кислотами с образованием солей и выделением сероводорода:



На основе представленного ряда произведения растворимости сульфидов:

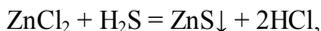
MnS $2,5 \cdot 10^{-10}$	MgS $2,0 \cdot 10^{-15}$	FeS $5 \cdot 10^{-18}$	NiS $3,2 \cdot 10^{-19}$	Tl ₂ S $7 \cdot 10^{-20}$	CoS $4 \cdot 10^{-21}$	ZnS $1,1 \cdot 10^{-21}$	PbS $2,5 \cdot 10^{-27}$	SnS $2,5 \cdot 10^{-27}$
1		2			3			
CdS $1,6 \cdot 10^{-28}$	CuS $6,3 \cdot 10^{-36}$	Cu ₂ S $1 \cdot 10^{-48}$	Ag ₂ S $2 \cdot 10^{-50}$	HgS $4 \cdot 10^{-53}$				
4								

можно сделать следующие выводы:

- Сульфиды (1), произведение растворимости (ПР) которых не ниже 10^{-18} , растворяются в разбавленных кислотах на холоде.
- Сульфиды, ПР которых ниже 10^{-18} , не растворяются в разбавленных кислотах на холоде.
- При нагревании в разбавленных кислотах растворяются свежеосажденные сульфиды (2), ПР которых не ниже 10^{-21} .
- Свежеосажденные сульфиды (3), произведение растворимости которых не ниже 10^{-28} , растворяются в сильных концентрированных кислотах.
- Сульфиды (4), растворимость которых ниже 10^{-30} , не растворяются в кислотах, но растворяются в концентрированной азотной кислоте:



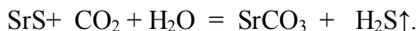
Различной растворимостью сульфидов пользуются в аналитической химии для разделения катионов различных металлов с помощью сероводорода. Так, если на слабокислые растворы солей Ca^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} подействовать сероводородом, то в осадок выделится CuS (не растворяется в кислотах). Первые два катиона останутся в растворе, так как их сульфиды растворяются в разбавленных кислотах. Но, если к полученному раствору добавить водный раствор аммиака до слабощелочной среды и снова пропустить сероводород, то в осадок выделится сульфид цинка:



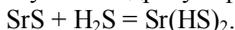
так как HCl нейтрализуется аммиаком: $HCl + NH_3 \cdot H_2O = NH_4Cl + H_2O$.

Сульфид кальция при этом не выпадает в осадок, так как гидролизуеться.

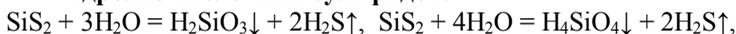
Сероводород – слабая кислота, может вытесняться из солей даже углекислым газом:



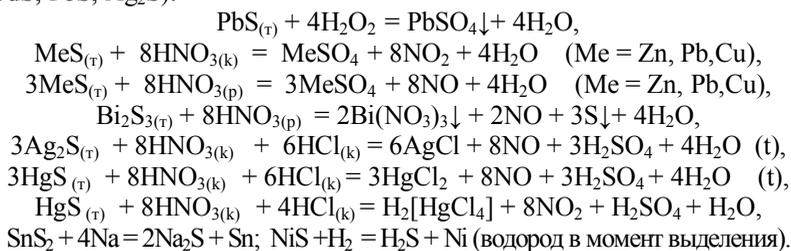
В избытке SrS образуются гидросульфиды за счет реакции:



• **Гидролиз кислотных сульфидов:**

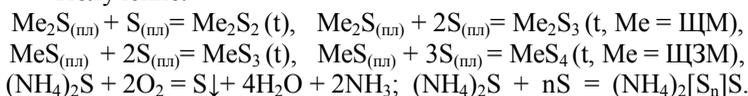


•Сульфиды, не растворимые в воде и разбавленных кислотах, но растворимые в $\text{HNO}_{3(\text{k})}$, H_2O_2 и $[\text{HNO}_{3(\text{k})}+3\text{HCl}_{(\text{k})}]$ (ZnS , CuS , CdS , PbS , Ag_2S):



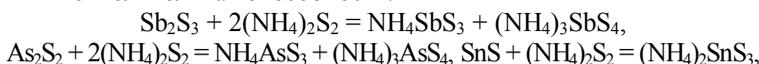
•Персульфиды ($\text{H}_2[\text{S}_n]$, $n = 2 - 23$)

•Получение:

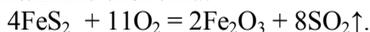


•Окислительно-восстановительные свойства:

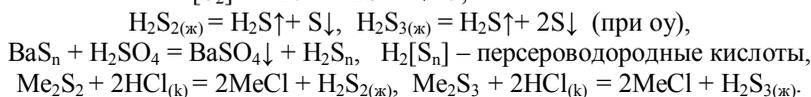
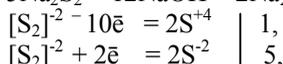
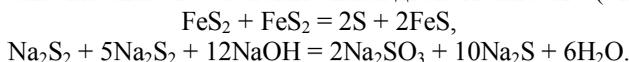
– окислительная способность:



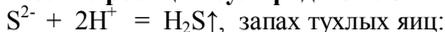
– восстановительные свойства:



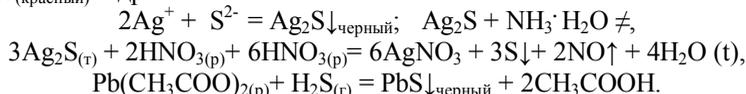
– окислительно-восстановительная двойственность (ММД):



•Аналитические реакции сульфид-иона S^{2-} :



Сульфид-анион с катионами многих тяжелых металлов образует разноцветные осадки: $\text{ZnS}_{(\text{белый})}$, $\text{CdS}_{(\text{желтый})}$, CuS , PbS , $\text{NiS}_{(\text{черный})}$, $\text{HgS}_{(\text{красный})}$ и др.

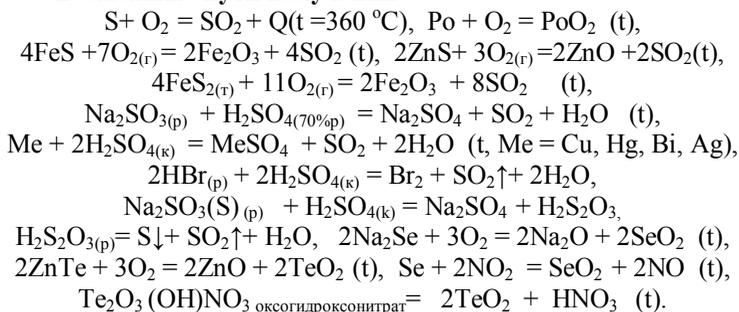


Нитропруссид натрия в щелочном растворе с S^{2-} окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

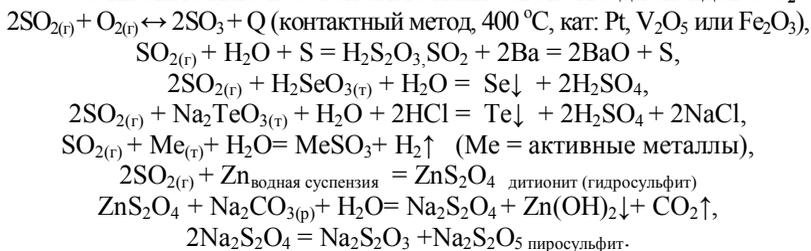
• **Диоксиды ЭО₂ серы, селена, теллура и полония [12–15, 27]**

SO₂ – хорошо растворимый в воде газ с резким запахом; токсичен; легко сгущается в жидкость; кислотный оксид; молекула имеет угловое строение – 120°, sp²-гибридизация.

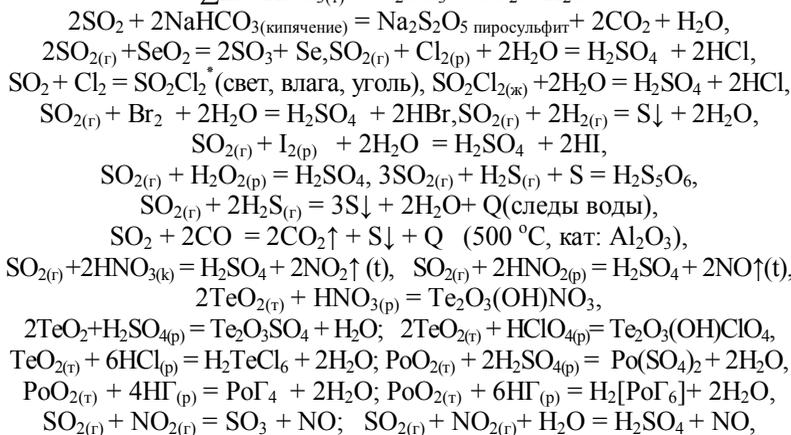
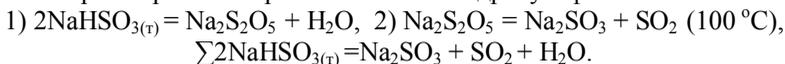
• **Возможные пути получения:**

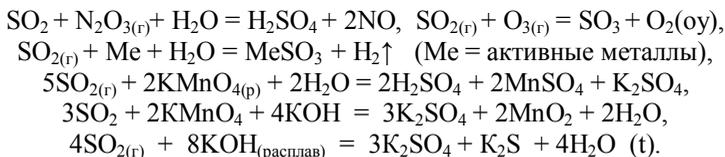


• **Окислительно-восстановительные свойства диоксидов ЭО₂:**

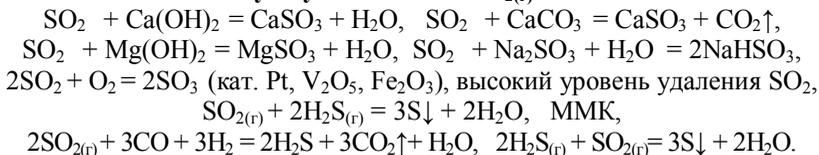


При нагревании кристаллических гидросульфитов Na или K:

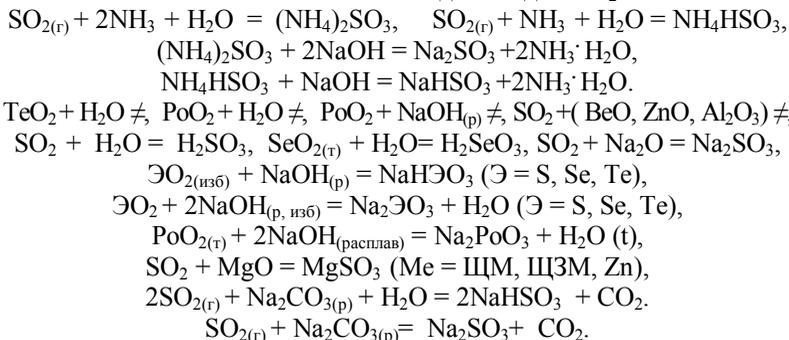




• Возможные пути улавливания SO_{2(r)}:



• Кислотно-основные свойства диоксидов ЭО₂:



Взаимодействие SO_{2(r)} с слабыми основаниями:

в представленном ряду слабых оснований (указано ПР-произведение растворимости)

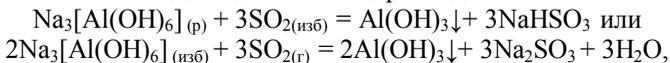
* сульфурил хлористый.

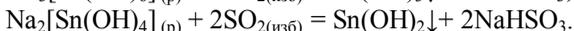
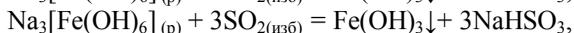
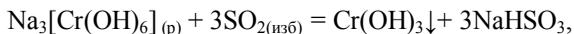
Mg(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Co(OH) _{2(r)}	Fe(OH) ₂	Cr(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cu(OH) ₂
6·10 ⁻¹⁰	1,9·10 ⁻¹³	1,9·10 ⁻¹⁴	2,2·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	8·10 ⁻¹⁵	1·10 ⁻¹⁷	1,2·10 ⁻¹⁷	2,2·10 ⁻²⁰
AuOH	Be(OH) ₂	// Sn(OH) ₂	Cr(OH) ₃	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	Co(OH) ₃			
9·10 ⁻²⁰	6,3·10 ⁻²²	// 1,4·10 ⁻²⁷	6,3·10 ⁻³¹	1·10 ⁻³²	6,3·10 ⁻³⁸	1,6·10 ⁻⁴⁴			

с сернистой кислотой могут реагировать только те, которые расположены до Sn(OH)₂.

Из представленного ряда следует, что **основания правее гидроксида бериллия** с очень низкими значениями произведения растворимости **не взаимодействуют с сернистой кислотой:**

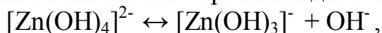
Al(OH)₃ + SO₂ ≠, Cr(OH)₃ + SO₂ ≠, Sn(OH)₂ + SO₂ ≠, Fe(OH)₃ + SO₂ ≠, поэтому при пропуске углекислого газа через их растворимые гидросокомплексы всегда выделяются гидроксиды:





Эти реакции относятся к реакциям нейтрализации:

1) происходит очень слабая обратимая диссоциация аниона:



2) нейтрализация щелочи:



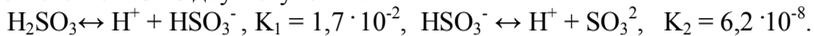
• Сернистая, селенистая и теллуристая кислоты.

Сульфиты, селениты и теллуриды

Сернистая кислота H_2SO_3 из раствора не выделена, селенистая кислота H_2SeO_3 – белое кристаллическое вещество, теллуристая кислота $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – выпадает в виде белого осадка; $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – сила кислот и восстановительные свойства; окислительные – возрастают, а затем убывают; из растворов выделены только кислые соли Rb и Cs.

• Кислотно-основные свойства:

Сернистый ангидрид SO_2 при растворении в воде образует двухосновную сернистую кислоту H_2SO_3 средней силы, существующую только в разбавленных водных растворах; диссоциирует обратимо соответственно по двум ступеням:

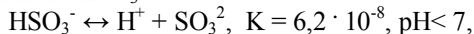


По первой ступени диссоциации она ведет себя как кислота средней силы, а по второй ступени – как слабая кислота. Образует соответственно два ряда солей – сульфиты и гидросульфиты. Сульфиты аммония и щелочных металлов хорошо растворимы в воде, в водных растворах гидролизуются по первой ступени по аниону с образованием щелочной среды:



Сульфиты щелочноземельных и некоторых других металлов практически не растворимы в воде. Из кислых солей в свободном состоянии выделены лишь гидросульфиты щелочных металлов. Остальные гидросульфиты существуют только в водных растворах.

Внимание! Водные растворы растворимых гидросульфитов имеют не щелочную, а кислую среду, как и дигидрофосфаты, так как константа диссоциации иона HSO_3^-



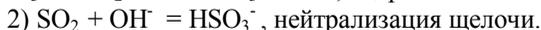
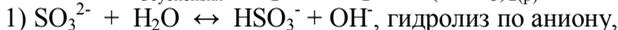
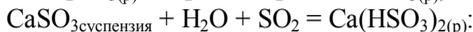
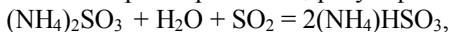
больше, чем константа гидролиза иона HSO_3^- :



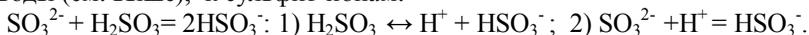
$$K_r = K_w / K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1 \cdot 10^{-14} / 1,7 \cdot 10^{-2} = 5,9 \cdot 10^{-13}, \text{KHSO}_3^- > K_r \text{HSO}_3^-.$$

При хранении растворов сернистой кислоты и сульфитов необходимо исключить доступ воздуха, иначе сернистая кислота, медленно поглощая кислород, окисляется до серной.

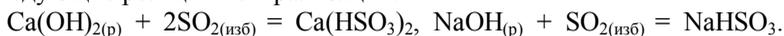
В избытке сернистого газа растворимые и нерастворимые сульфиты растворяются как за счет гидролиза сульфит-иона, так и за счет нейтрализации с образованием растворимого гидросульфита (кислые соли):



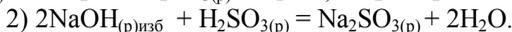
Образование кислой соли в этих реакциях можно объяснить и с точки зрения протонной теории. Сульфит-ион SO_3^{2-} является сильным основанием (акцептор протона), так как гидросульфит-ион HSO_3^{2-} – очень слабая кислота. Поэтому в кислой среде имеет место реакция протолиза – перенос протона от сернистой кислоты, а не от молекул воды (см. выше), к сульфит-ионам:



Поэтому при избытке сернистого газа можно записать также следующие реакции нейтрализации:



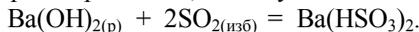
Образование кислой соли при избытке сернистого газа можно объяснить следующим образом. При введении сернистого газа в раствор щелочи последний оказывается в избытке, поэтому образуется средняя соль:



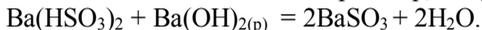
Если продолжать введение SO_2 в раствор, получим:



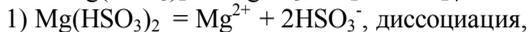
Наоборот, если в насыщенный водный раствор сернистого газа внести по каплям раствор щелочи, то получим:



Если продолжать введение щелочи в раствор, получим:



Гидросульфиты при легком нагревании вновь превращаются в средние сульфиты за счет внутримолекулярного (межионного) кислотно-основного взаимодействия:

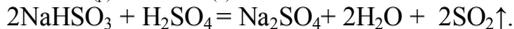
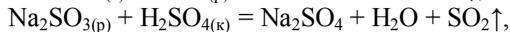
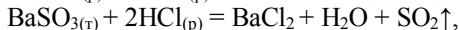
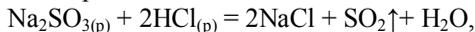


При дальнейшем нагревании без доступа воздуха сульфиты ЩЗМ разлагаются:



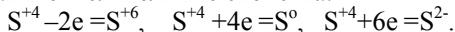
а сульфиты ЩМ межмолекулярно диспропорционируют (см. ниже).

Сульфиты легко разлагаются сильными кислотами с выделением SO_2 :

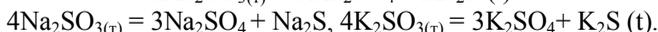


•Окислительно-восстановительные свойства:

Сульфиты и сернистая кислота способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства:



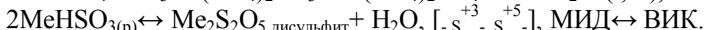
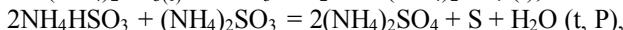
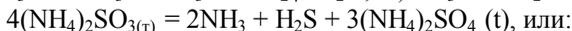
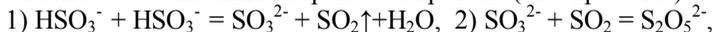
Сульфиты щелочных металлов диспропорционируют межмолекулярно:



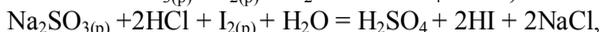
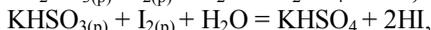
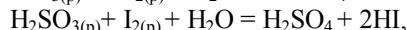
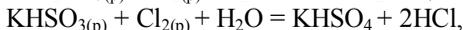
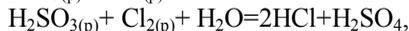
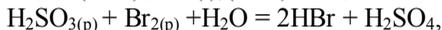
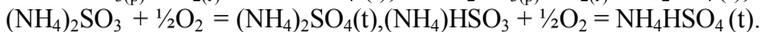
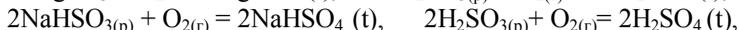
При нагревании гидросульфитов натрия или калия образуются пиросульфиты:

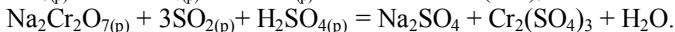
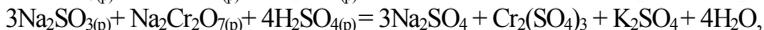
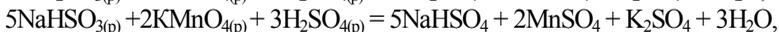
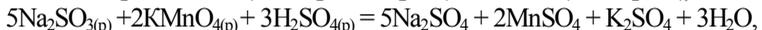
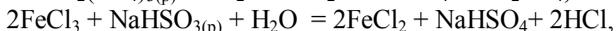
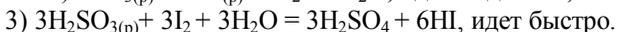
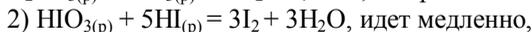
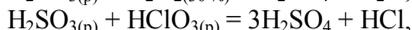


что объясняется межмолекулярным переносом протона (автопротолиз):

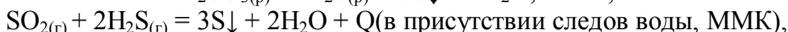
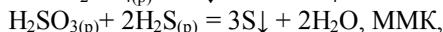
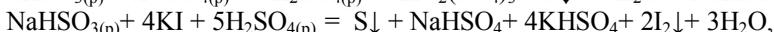
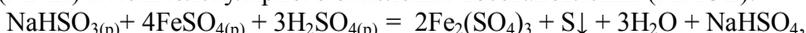


Внимание! Сульфиты и сернистая кислота – относительно хорошие восстановители, окисляются в растворах окислителей до серной кислоты и сульфатов соответственно. При нагревании или хранении на воздухе сульфиты ЩЗМ легко окисляются до сульфатов:

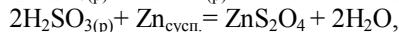
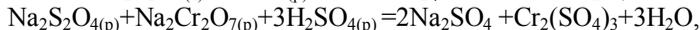
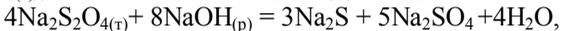
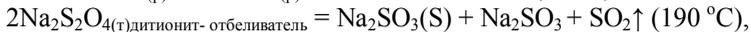
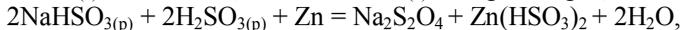




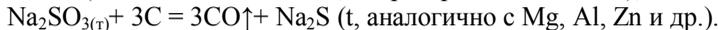
Внимание! В растворах восстановителей сульфиты проявляют окислительные свойства по схемам межмолекулярной коммутации (ММК) и межмолекулярного окисления-восстановления (ММОВ):



В среде других восстановителей (C, Mg, Al, Zn):

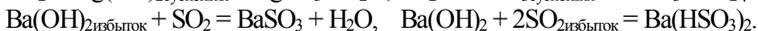
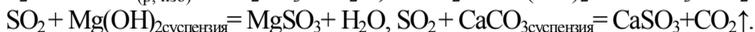


($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – дитионистая, гидросернистая кислота),

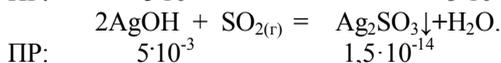
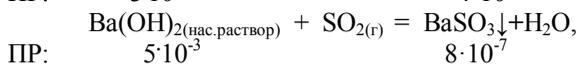
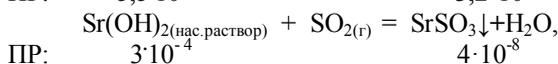
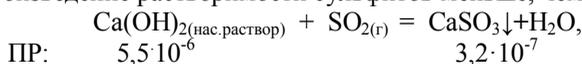


•Получение сульфитов:

Средние сульфиты ЩЭ получают взаимодействием водного раствора M_2CO_3 или MOH с SO_2 , а **сульфиты ЩЗЭ** – пропуская SO_2 через водную суспензию MCO_3 или $\text{M}(\text{OH})_2$:

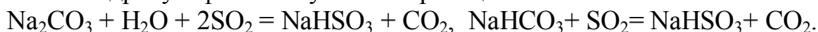


Внимание! Эти реакции характерны для гидроксидов металлов, катионы которых не подвергаются гидролизу (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+), так как произведение растворимости сульфитов меньше, чем гидроксидов:

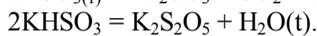
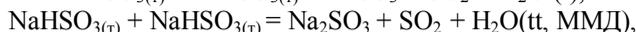
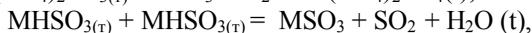
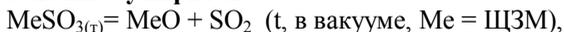


ПР – произведение растворимости.

Гидросульфиты получают по реакциям:

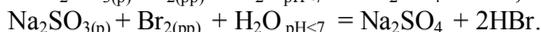


•Разложение сульфитов:

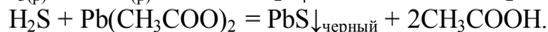
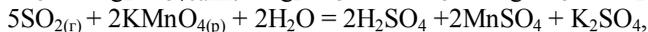


•Реакции сульфит-иона SO_3^{2-} :

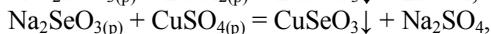
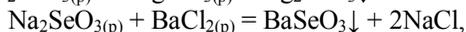
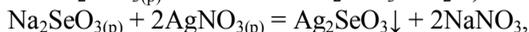
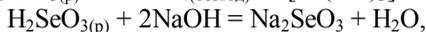
Йодная и бромная вода, раствор перманганата калия обесцвечиваются в растворах сульфатов:

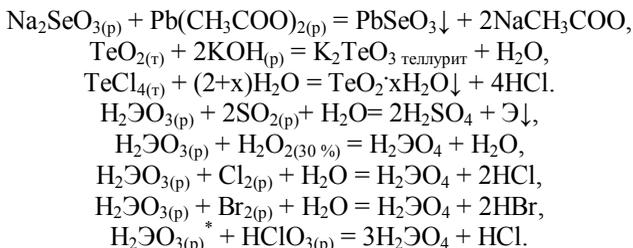


Разбавленные минеральные кислоты выделяют сернистый газ SO_2 , который обесцвечивает растворы KMnO_4 , йода и брома:



•Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_2EO_3 ($\text{E} = \text{Se, Te}$):



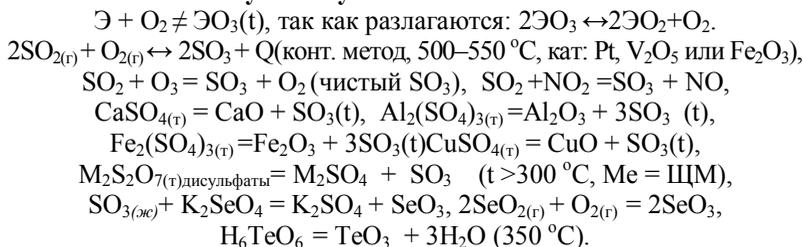


* Молекула H_2TeO_3 не существует, существует гидратированный диоксид: $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{SeO}_{3(\text{p})} + 2\text{KMnO}_{4(\text{p})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = 5\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

•Триоксиды ЭO₃ серы, селена, теллура и полония

SO_3 – бесцветная летучая маслянистая жидкость; кислотный оксид; сильный окислитель; сильная кислота Льюиса; $t_{\text{пл.}} = 17^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 66^\circ\text{C}$; на воздухе «дымит»; сильно поглощает влагу; хранят в запаянных сосудах; sp^2 -гибридизация атома серы; валентный угол составляет 120° ; имеет треугольное плоскостное строение.

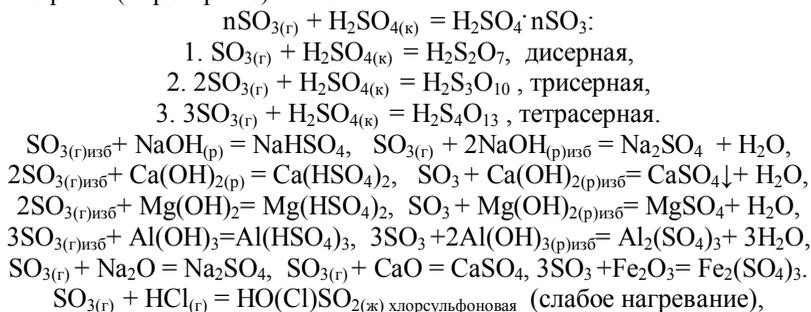
•Возможные пути получения:

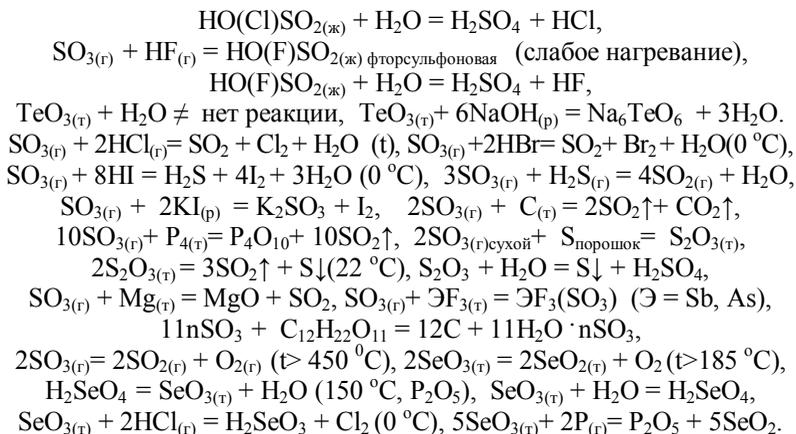


•Кислотно-основные и окислительные свойства ЭO₃:

$\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 90 \text{ кДж/моль}$; плохо поглощается водой; образуется туман.

Олеум! Олеум – раствор SO_3 в 100 % серной кислоте, смесь полисерных (пироксерных) кислот:





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

H_2SO_4 и H_2SeO_4 – сильные двухосновные кислоты; H_6TeO_6 – слабая-двухосновная кислота; окислительная способность $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$ убывает; $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безвод})$ – вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета; водный раствор – сильная кислота по первой ступени диссоциации, средняя – по второй ступени диссоциации; в концентрированном виде – сильный окислитель, а в разбавленном – слабый окислитель; $t_{\text{пл}}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{безвод}) = 10,4^\circ\text{C}$, $\rho = 1,84\text{г/мл}$, $t_{\text{кип}} = 338^\circ\text{C}$, $\epsilon_0 = 100$, sp^3 -гибридизация атома серы, валентный угол $109^\circ 5'$.

•**Возможные пути получения H_2SO_4**

Контактный способ:

Получают по схеме: S или FeS_2 , или $\text{FeS} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{олеум} \rightarrow \text{nH}_2\text{SO}_4$:

I. Обжиг пирита: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + \text{Q}$, $\Delta\text{H} = -853,8 \text{ кДж/моль}$.

1) метод «кипящего слоя», 2) $800\text{--}900^\circ\text{C}$, отвод лишнего тепла, принцип теплообмена,

3) увеличение концентрации кислорода в воздухе.

$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow$ очистка SO_2 от примесей при 300°C ,

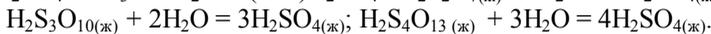
II. $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{Q}$:

1) контактный аппарат, 2) $500\text{--}550^\circ\text{C}$, теплообмен, 3) катализатор ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$), давление, циркуляция.

III. Получение олеума: $\text{nSO}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{nSO}_3$:

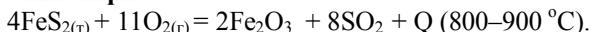
1) поглотительная башня, 2) концентрированная серная кислота.

Получение кислоты необходимой концентрации из олеума потребителем:

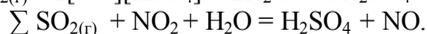
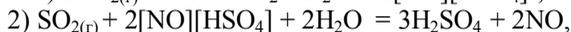
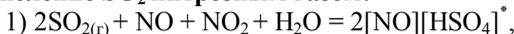


Нитрозный (башенный) способ (не используется):

I. Обжиг пирита:

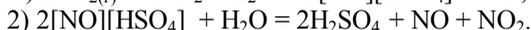
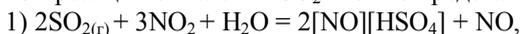


II. Окисление SO₂ нитрозным газом:

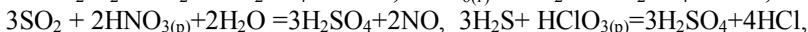


* $[\text{NO}][\text{HSO}_4]$ – гидросульфат нитрозония, нитроза, нитрозилсерная кислота.

Механизм реакции окисления SO₂ можно представить так:



Лабораторные способы:



Способ алхимиков (середина XVIII века):



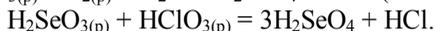
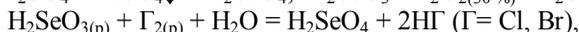
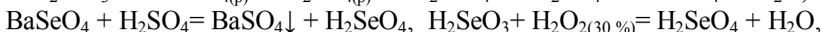
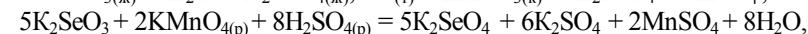
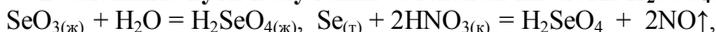
Из природного сульфата кальция:



При этом SO₂ улавливают так:



***Возможные пути получения селеновой кислоты H₂SeO₄:**

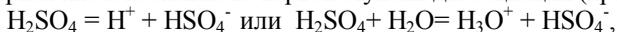


***Возможные пути получения теллуровой кислоты H₆TeO₆:**



***Кислотно-основные свойства H₂SO₄:**

Серная кислота сильна по первой ступени диссоциации (протолиз):

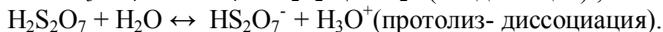
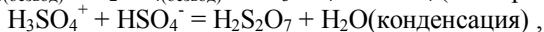
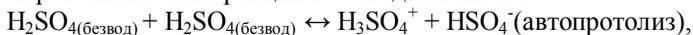


однако является кислотой средней силы по второй ступени диссоциации:

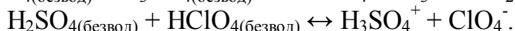
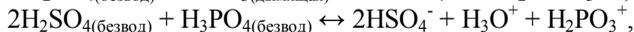
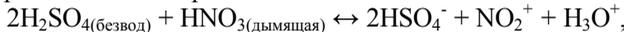


За счет обратимости второй ступени, даже при бесконечном разбавлении раствора избавиться от анионов HSO_4^- не удастся.

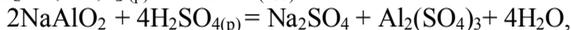
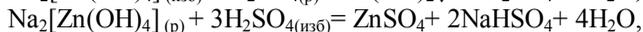
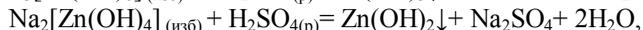
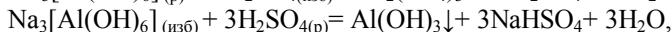
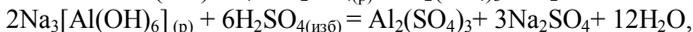
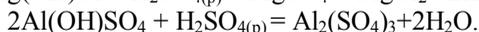
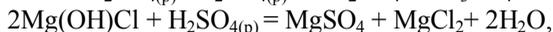
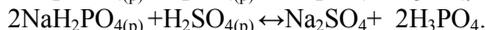
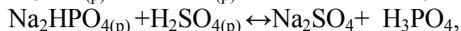
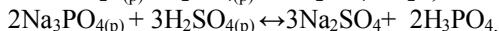
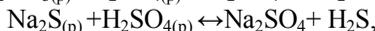
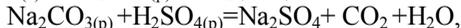
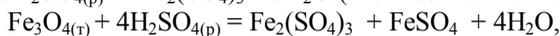
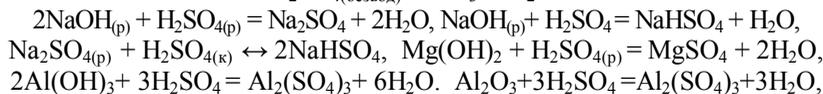
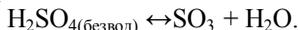
Протолитические реакции в безводной кислоте:



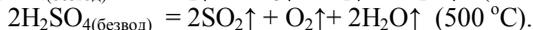
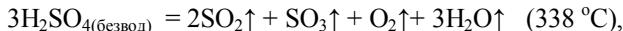
Протолитические реакции в смеси кислот:



Имеет место термическая диссоциация:



•Окислительно-восстановительная двойственность H_2SO_4 :

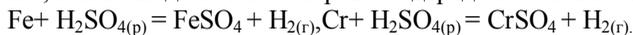


•Окислительные свойства разбавленной H_2SO_4 :

Внимание! Реагирует только с металлами до водорода в ряду СЭП:



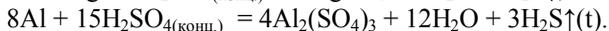
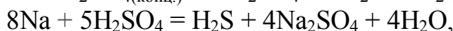
Внимание! Металлы с переменной валентностью окисляются только до низших степеней окисления: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{2+}$, $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, $\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, так как выделяется атомарный водород-восстановитель:



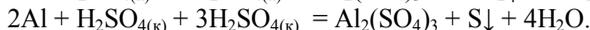
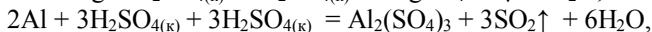
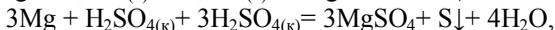
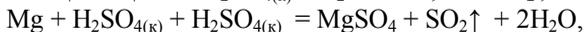
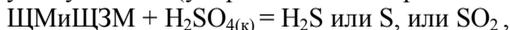
•Окислительные свойства концентрированной H_2SO_4 :

Металлы с переменной валентностью окисляются до более высоких степеней окисления: $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{4+}$. Но Pb окисляется до Pb^{+2} .

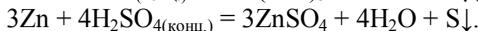
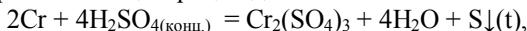
Внимание! Активные металлы в ряду напряжений до алюминия включительно восстанавливают $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ до H_2S :



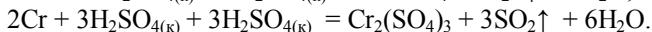
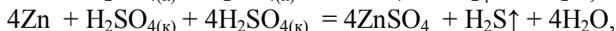
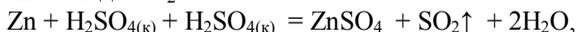
При других условиях (умеренная концентрация и температура):



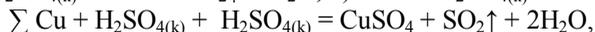
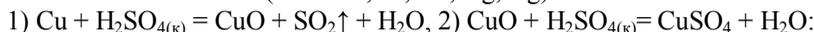
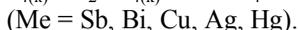
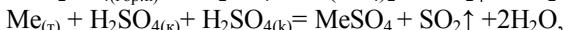
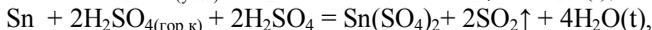
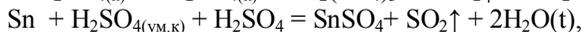
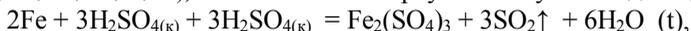
Внимание! Металлы между алюминием и железом в ряду напряжений металлов (металлы средней активности) восстанавливают кислоту умеренной концентрации до S:



При других условиях (концентрация и температура) кислота восстанавливается до SO_2 :

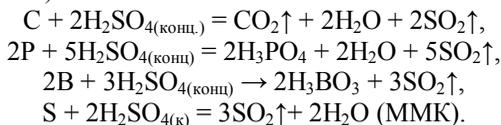


Внимание! Все металлы, начиная с железа в ряду напряжений (кроме *Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt*), восстанавливают серную кислоту только до SO_2 :

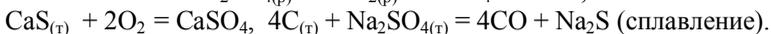
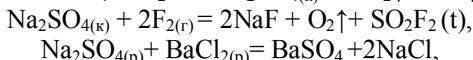
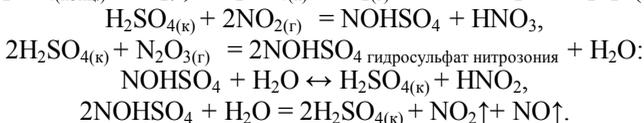
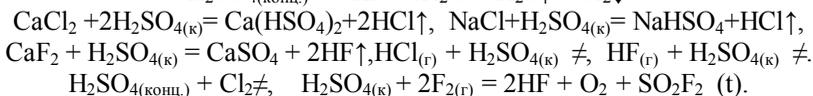
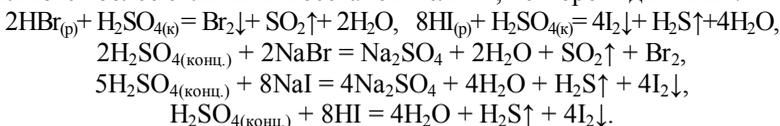


Металлы Fe, Al, Cr, Co, Ni, Ba + H₂SO_{4(к)} ≠ на холоде пассивируются, а Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ta + H₂SO_{4(к)} ≠ не растворяются ни при каких условиях.

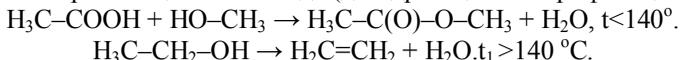
Внимание! H₂SO_{4(к)} окисляет некоторые **неметаллы** до максимальной (высшей) степени окисления:



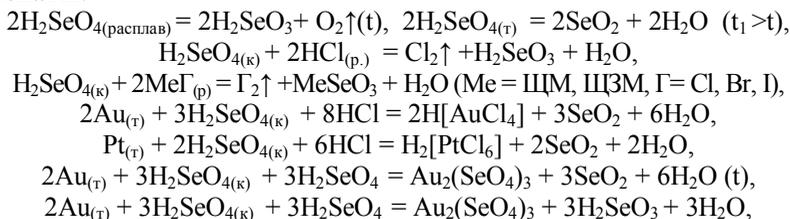
Внимание! Окисляет галогениды и галогеноводороды (кроме хлоридов, фторидов, хлороводорода и фтороводорода). Йодиды и HI являются более сильными восстановителями, чем бромиды и HBr:

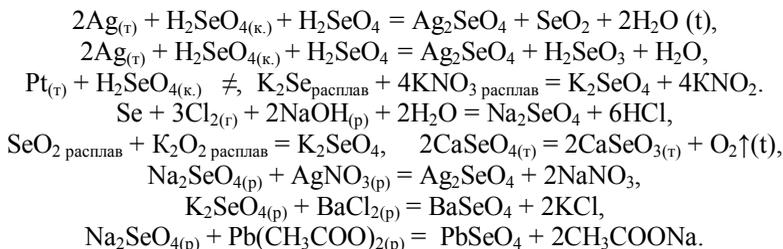


H₂SO_{4(к)} обладает водоотнимающим свойством. Это позволяет использовать ее для осушения веществ в качестве катализатора в реакциях, в которых отщепляется вода (дегидратация и этерификация):

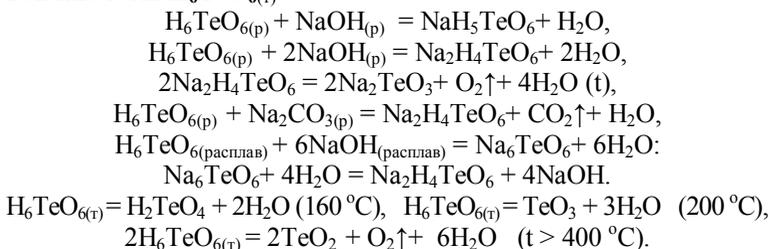


***Кислотно-основные и окислительные свойства H₂SeO₄, селенаты:**

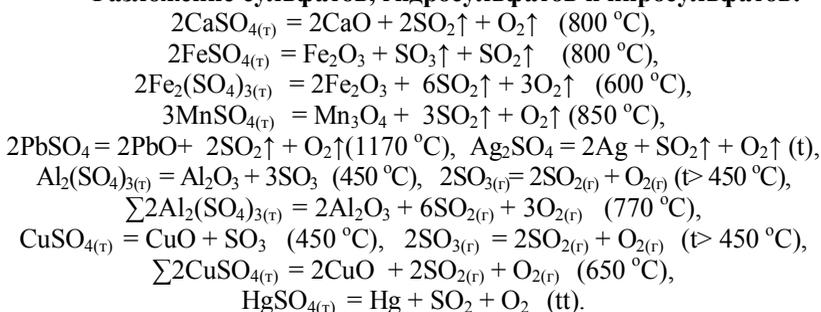




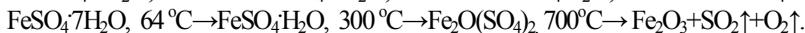
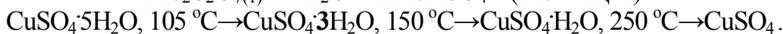
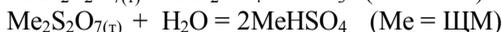
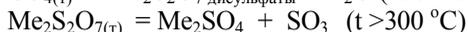
***Кислотно-основные и окислительные свойства ортотеллуровой кислоты $\text{H}_6\text{TeO}_{6(г)}$:**



***Разложение сульфатов, гидросульфатов и пиросульфатов:**



$\text{Me}_2\text{SO}_{4(г)} \rightarrow$ не разлагаются ($\text{Me} = \text{ЦМ}$).



***Реакции сульфат-иона SO_4^{2-} :**



• Пероксодисерная (надсерная) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8(г)$ [$\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$], пероксодисульфаты (персульфаты) – сильные окислители.

• **Получение $H_2S_2O_8$:**

• **Электролизом 50 %-ного раствора серной кислоты:**

1) диссоциация: $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$;

2) электролиз:

катод: $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$

анод: $2HSO_4^- - 2e^- = H_2S_2O_8$ | 1,

$\sum 2HSO_4^- + 2H^+ = H_2 \uparrow + H_2S_2O_8$ или $\sum 2H_2SO_4 = H_2 \uparrow + H_2S_2O_8$.

• **Получение надсерной кислоты $K_2S_2O_8$:**

• Электролизом раствора $KHSO_4$ без диафрагмы:

1) $KHSO_4 = K^+ + HSO_4^-$; 2) электродные процессы:

катод: $2H_2O + 2e^- = H_2 \uparrow + 2OH^-$ | 1

анод: $2HSO_4^- - 2e^- = H_2S_2O_8$ | 1

$\sum 2HSO_4^- + 2H_2O = H_2 \uparrow + H_2S_2O_8 + 2OH^-$ или

$\sum 2KHSO_4 + 2H_2O = H_2 \uparrow + H_2S_2O_8 + 2KOH$,

3) $H_2S_2O_8 + 2KOH = K_2S_2O_8 \downarrow + 2H_2O$, $\sum 2KHSO_4 = K_2S_2O_8 \downarrow + H_2 \uparrow$.

• **Кислотно-основные и окислительные свойства $H_2S_2O_8$ и ее солей:**

$H_2S_2O_8 (p) + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$ (1, быстро),

$H_2SO_5 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$ (2, медленно),

$\sum H_2S_2O_8 (r) + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$.

$H_2S_2O_8 (r) + H_2O_{2(k)} = 2H_2SO_5 (r)$, мононадсерная кислота,

$2KOH (p) + H_2S_2O_8 (p) = K_2S_2O_8 \downarrow + 2H_2O$, $2K_2S_2O_8 (r) = 2K_2S_2O_7 (r) + O_2 (t)$,

$2MnSO_4 (p) + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 \downarrow + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$,

$2MnSO_4 (p) + 5K_2S_2O_8 + 8H_2O = 2KMnO_4 + 4K_2SO_4 + 8H_2SO_4$ (кат: Ag^+),

$6FeSO_4 (p) + 3(NH_4)_2S_2O_8 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$,

$2CoCl_2 (p) + K_2S_2O_8 (p) + 6KOH (p) = 2Co(OH)_3 \downarrow + 2KHSO_4 + 4KCl$,

$2Ag + H_2S_2O_8 (p) = Ag_2SO_4 + H_2SO_4$,

$2(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = O_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$, ВМД,

$(NH_4)_2S_2O_8 + 2Ag = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$.

• **Пероксомоносерная кислота (мононадсерная кислота)**

H_2SO_5 или $H_2S^{+6}O_3^2O_2^-$, одноосновная кислота Каро

$H_2O_2 (безвод) + HOS^{+6}O_2Cl (p)$ хлорсульфоновая = $H_2SO_5 + HCl$,

$K_2S_2O_8 (r) + H_2O + H_2SO_4 (k) = H_2SO_5 + 2KHSO_4$ или

$K_2S_2O_8 (r) + H_2O = H_2SO_5 + K_2SO_4$ (в присутствии $H_2SO_4 (k)$),

$KHSO_5 (r) = O_2 + 2KHSO_4$, $H_2SO_5 (r) + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$, $H_2SO_5 + KMnO_4 \neq$.

• **Галогенсульфоновые кислоты $HOS^{+6}O_2F$ или HSO_3F**

$HOSO_2F (ж)$, $[SO_2(OH)F + SO_3]$ и $[SO_2(OH)F + SbF_5]$ –

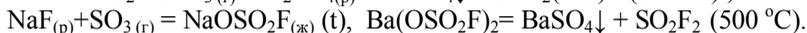
самые сильные кислоты из всех известных.

$HГ (r) + SO_3 = S^{+6}O_2(OH)Г$ (галогенсульфоновые кислоты, $Г = F, Cl, Br$),

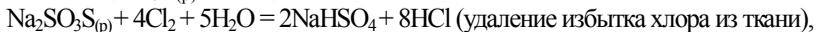
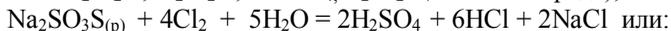
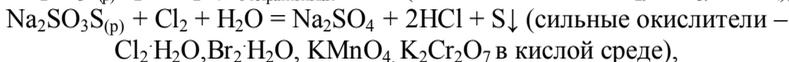
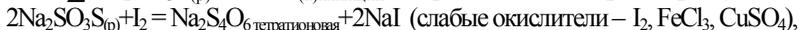
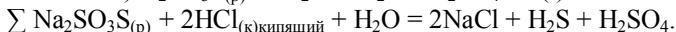
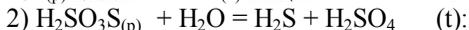
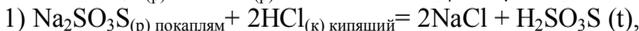
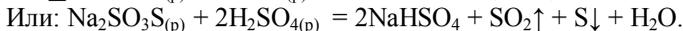
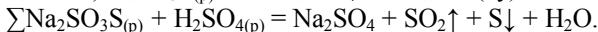
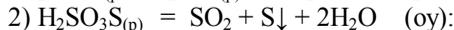
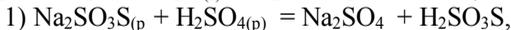
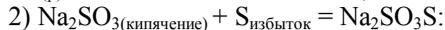
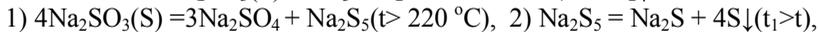
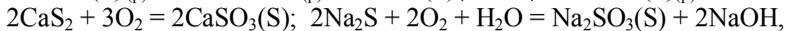
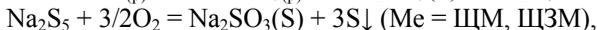
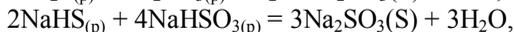
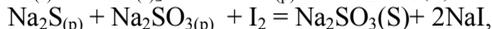
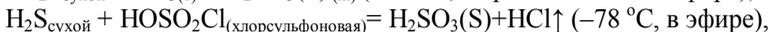
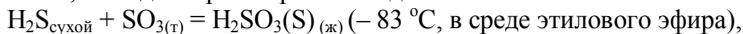
$SO_3 (r) + HCl (r) = SO_2(OH)Cl (ж)$, $SO_3 (r) + HF (r) = SO_2(OH)F (ж)$,

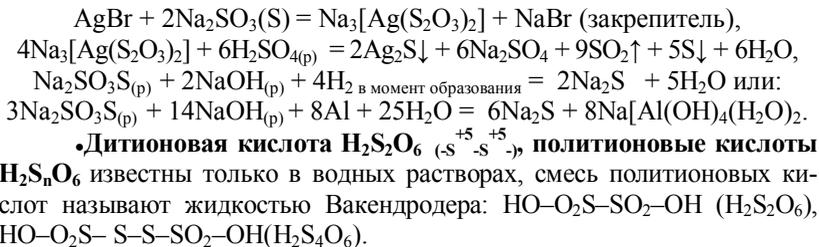
$SO_2(OH)F (ж) + H_2O \leftrightarrow HF + H_2SO_4$,

$SO_2(OH)F (ж) + KClO_4 = KHSO_4 + ClO_3F$ фторхлортриоксид.

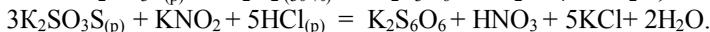
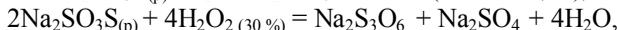
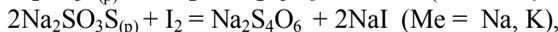
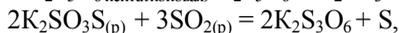
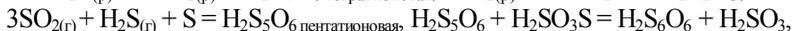
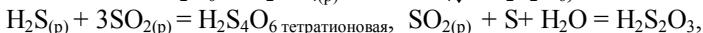
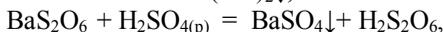
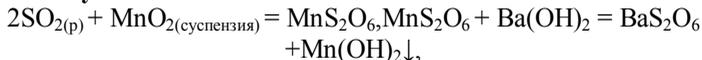


• **Серноватистая (тиосерная) кислота $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$, гипосульфиты (тиосульфаты).** $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{S})$ – сильная кислота (сильнее серной), неустойчивая, из водных растворов не выделяется.

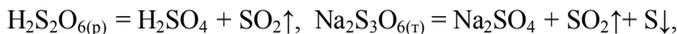




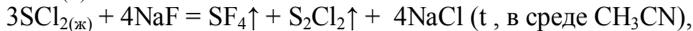
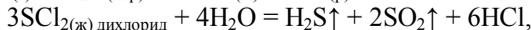
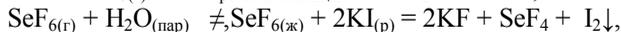
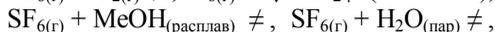
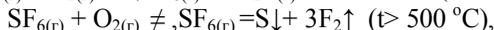
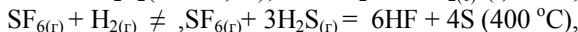
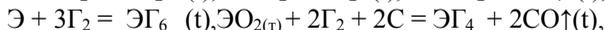
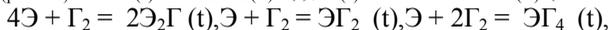
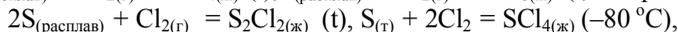
•Получение:

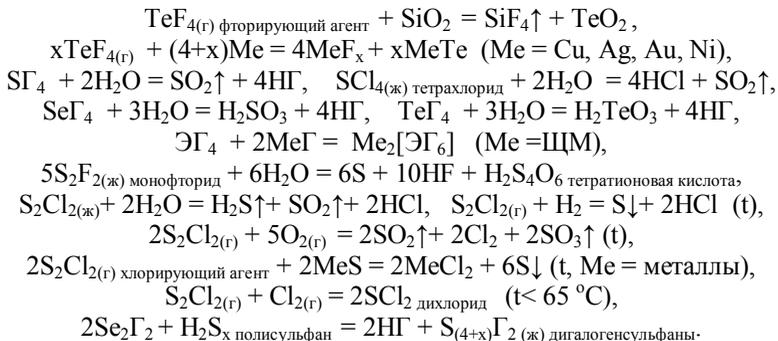


•Свойства:



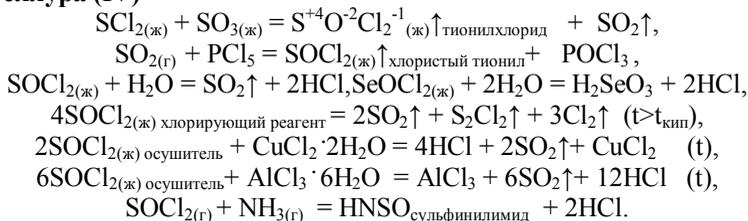
•Галогениды серы, селена и теллура ($\text{Э} = \text{S, Se, Te, Po}$; $\text{Г} = \text{F, Cl, Br}$)



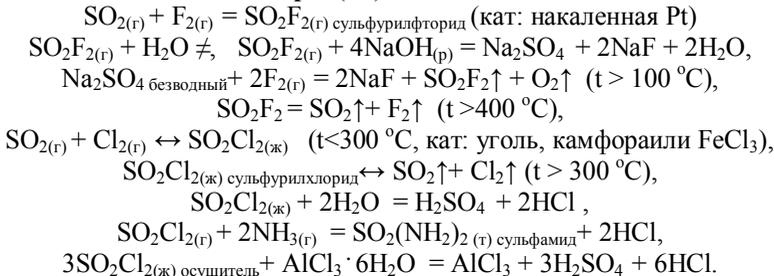


• Оксогоалогениды (тионилгалогениды) серы (IV), селена (IV)

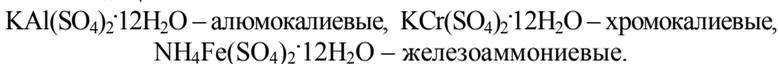
и теллура (IV)



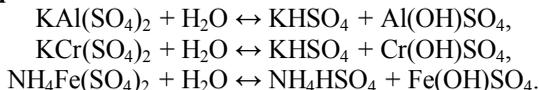
• Оксогоалогениды серы (VI)



• Квасцы

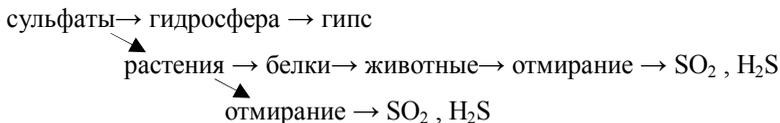


• Гидролиз



• Круговорот серы:

Разложение органических и неорганических веществ + вулканические выбросы $\rightarrow \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ окисление до $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ почва: $[\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}] \rightarrow$



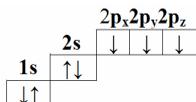
Почва + гидросфера + серобактерии → 2H₂S + O₂ = 2H₂O + 2S → гибель серобактерий → 2S + 3O₂ + 2H₂O = 2H₂SO₄ → почва или вода → H₂SO₄ + CaCO₃ = CaSO₄ + CO₂↑ + H₂O → более глубокие слои земли → CaSO₄ + CH₄ = CaS + CO₂↑ + 2H₂O → CaS + CO₂↑ + 2H₂O = CaCO₃ + H₂S↑ + H₂O.

3.5. Химия азота

N₂ – весьма мало растворимый в воде газ без вкуса, цвета и запаха; тройная связь :N≡N: очень прочная, энергия диссоциации составляет 945 кДж/моль, термическая диссоциация происходит при t > 3000 °C; не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами, с галогенами и серой.

Запомните! Азот – более электроотрицательный (активный) неметалл, чем хлор.

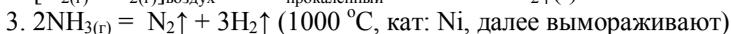
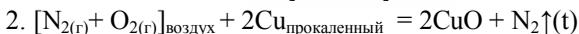
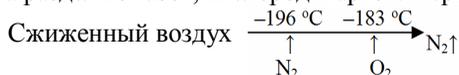
Ряд электроотрицательности неметаллов: H, As, I, Si, P, Se, C, S, Br, Cl, N, O, F.



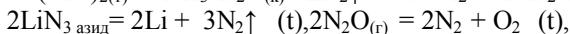
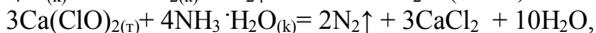
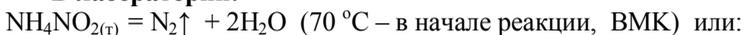
• Возможные пути получения

• В промышленности:

1. Фракционная перегонка сжиженного воздуха включает три стадии. На первой стадии из воздуха удаляют частицы пыли, пары воды и углекислый газ. Затем воздух сжижают, охлаждая его и сжимая до высоких давлений. На третьей стадии фракционной перегонкой жидкого воздуха разделяют азот, кислород и аргон. Первым отгоняется азот:



• В лаборатории:



$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{N}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ($t > 250^\circ\text{C}$) ММК+ММОВ,
 $7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 3\text{CaSO}_4 + 8\text{N}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 18\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ($t > 250^\circ\text{C}$),

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т}) = \text{N}_2\uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (t) или

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{т}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т}) = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\uparrow + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1:1, t),
 $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (t), $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{N}_2\uparrow + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t),
 $2\text{NaN}_3(\text{т}) = 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$ и $2\text{LiN}_3 = 3\text{N}_2 + 2\text{Li}$ (особо чистый азот, 300°C),

$10\text{Fe}(\text{г}) + 6\text{KNO}_3(\text{г}) = 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{O} + 3\text{N}_2\uparrow$ (t),
 $2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (t, Cu, Pt, ММК),
 $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HNO}_2(\text{р}) = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t, кат: Cu, Pt, ММК),

$2\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{Br}_2(\text{р}) = 6\text{HBr} + \text{N}_2(\text{т})$,

$5\text{Mg} + 2\text{HNO}_3(\text{р}) + 10\text{HNO}_3(\text{п}) = 5\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (t).

• **Окислительно-восстановительные свойства N и N₂:**

$3\text{Hg} + 2\text{N} = \text{Hg}_3\text{N}_2$ (oy), $3\text{S} + 2\text{N} = \text{S}_3\text{N}_2$ (oy), $3\text{P} + 5\text{N} = \text{P}_3\text{N}_5$ (oy),
 $3\text{As} + 5\text{N} = \text{As}_3\text{N}_5$ (oy), $\text{N}_2 + 6\text{Li} = 2\text{Li}_3\text{N}(\text{г})$ (oy), $\text{N}_2 + 6\text{Na}(\text{г}) = 2\text{Na}_3\text{N}(\text{г})$ (100°C),

$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{N}_2(\text{г})$ ($700\text{--}800^\circ\text{C}$, также с Sr и Ba),

$\text{N}_2(\text{г}) + \text{Mg} = \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{г})$ (300°C), $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{Mn} = \text{Mn}_3\text{N}_2(\text{г})$ (1200°C),

$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3$ (450°C , P = 30 МПа, кат: Pt или Fe),

$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}$ (элек. разряд или $t > 2000^\circ\text{C}$),

$\text{N}_2 + \text{Г}_2 \neq (\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, $\text{N}_2 + \text{S} \neq$, $\text{N}_2 + \text{P} \neq$, $\text{N}_2 + \text{C} \neq$, $\text{N}_2 + 3\text{F}_2 = 2\text{NF}_3$,
 $\text{N}_2 + 2\text{B} = 2\text{BN}$ (t), $\text{N}_2 + 2\text{C} = \text{C}_2\text{N}_2$ (эл. разряд); $\text{N}_2 + 3\text{LiH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3$ (500°C),

$\text{N}_2(\text{г}) + \text{CaC}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2$ ($300\text{--}350^\circ\text{C}$), $\text{N}_2(\text{г}) = \text{N}$ ($t > 3000^\circ\text{C}$),

$\text{N}_2(\text{г}) + \text{CaC}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}_{\text{г}}$ ($1000\text{--}1150^\circ\text{C}$).

• **Нитриды**

• **Получение ионных (солеобразных основных) нитридов с элементами 1А, ПА (кроме Be), 1Б и 1П групп, с некоторыми d-элементами:**

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

$6\text{Me} + \text{N}_2(\text{г}) = 2\text{Me}_3\text{N}$ (t, Me = ЩМ, устойчив только Li_3N).

$3\text{Mn} + \text{N}_2(\text{г}) = \text{Mn}_3\text{N}_2$ (t), $2\text{NH}_3(\text{г}) + 6\text{Me} = 2\text{Me}_3\text{N} + 3\text{H}_2\uparrow$ (t, Me = ЩМ),

$3\text{Me}(\text{г}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{Me}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ (t, Me = Ca, Mg, Ba, Sr, Zn),

$3\text{Me}(\text{NH}_2)_2$ амиды = $\text{Me}_3\text{N}_2 + 4\text{NH}_3\uparrow$ (t, Me = Ca, Ba, Sr, Mg, Zn),

$6\text{CuO} + 4\text{NH}_3 = 2\text{Cu}_3\text{N} + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (t), $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 2\text{Cu}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t),

$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2(\text{г}) + 2\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{N}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$ (t), $3\text{Zn}(\text{NH}_2)_2(\text{г})$ амид = $\text{Zn}_3\text{N}_2 + 4\text{NH}_3\uparrow$ (t),

$3\text{ZnCl}_2(\text{г}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{Zn}_3\text{N}_2 + 6\text{HCl}\uparrow$ (t), $\text{CrCl}_3(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) = \text{CrN} + 3\text{HCl}\uparrow$ (t).

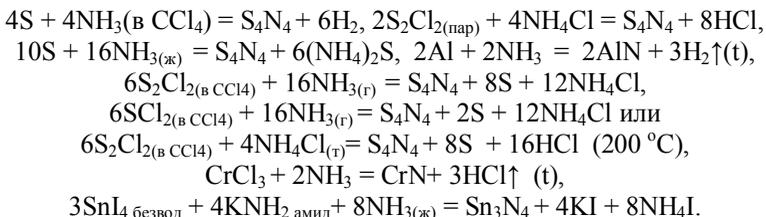
• **Получение ковалентных (кислотных) и амфотерных нитридов с более электроположительными неметаллами (C, B, Si, P, As, S) и амфотерными s- и p-элементами (Be, Al, Ga, In, Ge, Sn и др):**

$3\text{Be} + \text{N}_2 = \text{Be}_3\text{N}_2(\text{г})$ (t), $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2\uparrow = 2\text{AlN} + 3\text{CO}\uparrow$ (t)

$2\text{B} + \text{N}_2 = 2\text{BN}$ (t), $\text{N}_2 + 2\text{C} = \text{C}_2\text{N}_2$ (эл. разряд), $2\text{N}_2 + 3\text{Si} = \text{Si}_3\text{N}_4$ ($1200\text{--}1500^\circ\text{C}$),

$3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 + 6\text{C} = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}\uparrow$ (t), $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ (t),

$3\text{SiS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2 + \text{S}$ (t), $3\text{SiCl}_4 + 16\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{NH}_4\text{Cl}$ (t),

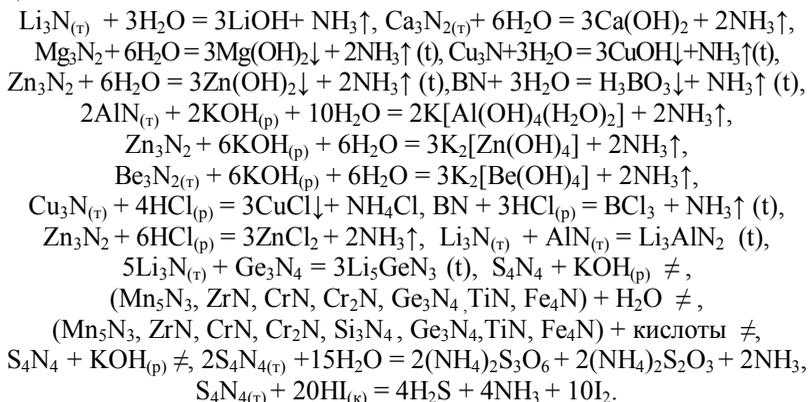


• **Нитриды с промежуточным типом связи:**

Fe_4N , W_2N , Mo_2N , Mn_3N_2 . Эти соединения, как правило, совершенно инертны и обладают хорошей электрической проводимостью.

• **Свойства нитридов:**

Нитриды активных металлов разлагаются водой или растворами щелочей и кислот:

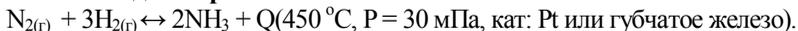


• **Аммиак NH_3 , соли аммония [12–15, 27, 34]**

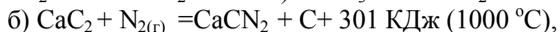
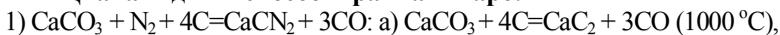
NH_3 – бесцветный газ с характерным резким запахом; очень хорошо растворим в воде (1 объем воды растворяет 700 объемов при комн. темп.); при $t \leq -33,4$ °C – жидкость; при $t \leq -77,8$ °C – твердое вещество, sp^3 -гибридизация; валентный угол $107^\circ 3'$; триганально пирамидальное строение; слабое основание (проявляет также очень слабые кислотные свойства); восстановитель; окислитель за счет атомных частиц водорода; 25 % водный раствор NH_3 называется *нашатырным спиртом*. Натрий, калий, барий и кальций растворяются в аммиаке, образуя растворы голубого цвета; их можно извлечь из раствора, испарив аммиак. При длительном хранении образуются амиды металлов MNH_2 .

• **Получение аммиака NH_3**

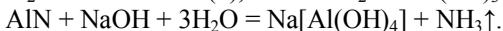
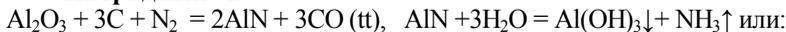
Метод Габера-Боша:



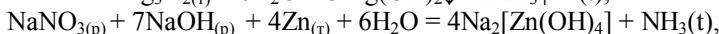
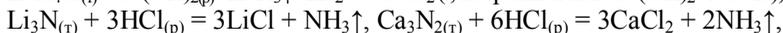
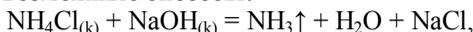
Цианамидный способ Франка и Каро:



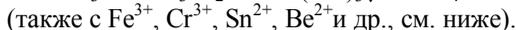
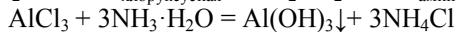
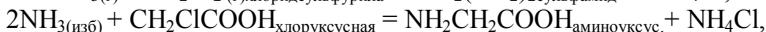
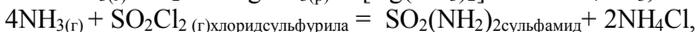
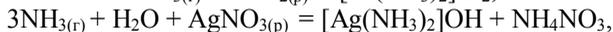
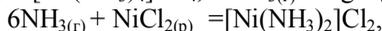
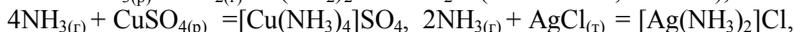
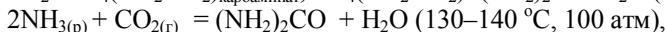
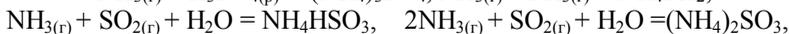
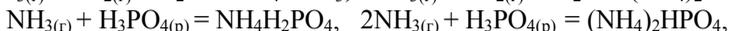
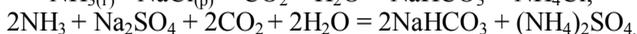
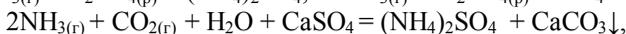
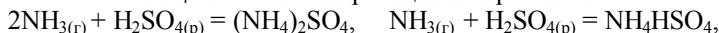
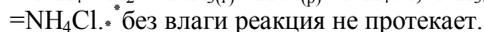
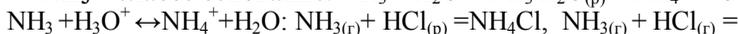
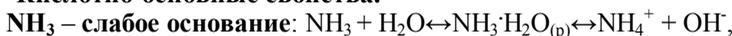
Нитридный способ:



Другие возможные способы:



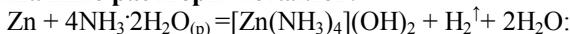
*Кислотно-основные свойства:

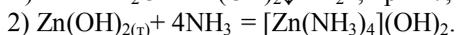
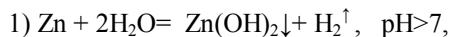


*Взаимодействие аммиака с металлами, оксидами металлов

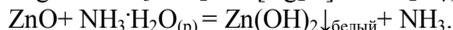
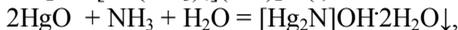
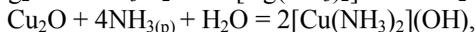
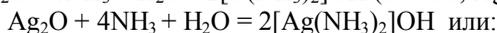
и солями

Аммиачные растворы металлов:

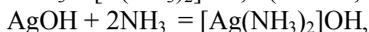
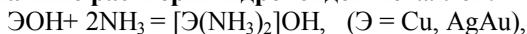




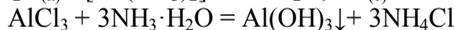
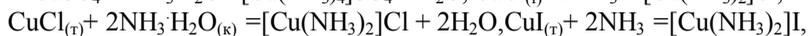
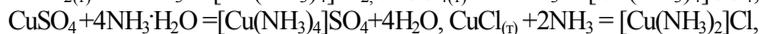
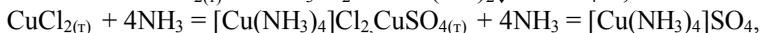
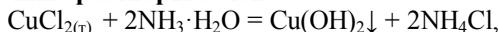
Аммиачные растворы оксидов металлов:



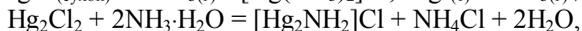
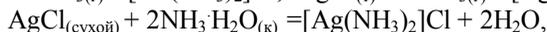
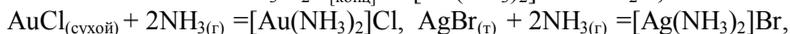
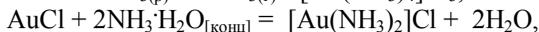
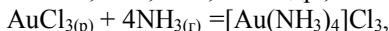
Аммиачные растворы гидроксидов металлов:



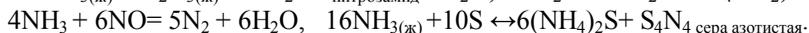
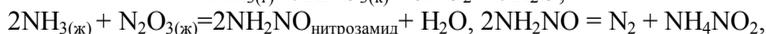
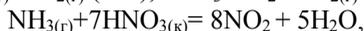
Аммиачные растворы солей:



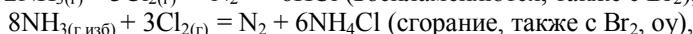
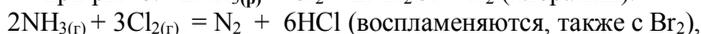
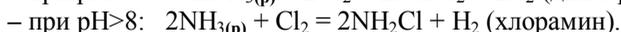
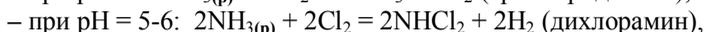
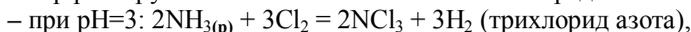
(также с Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Be^{2+} и др., см. ниже),

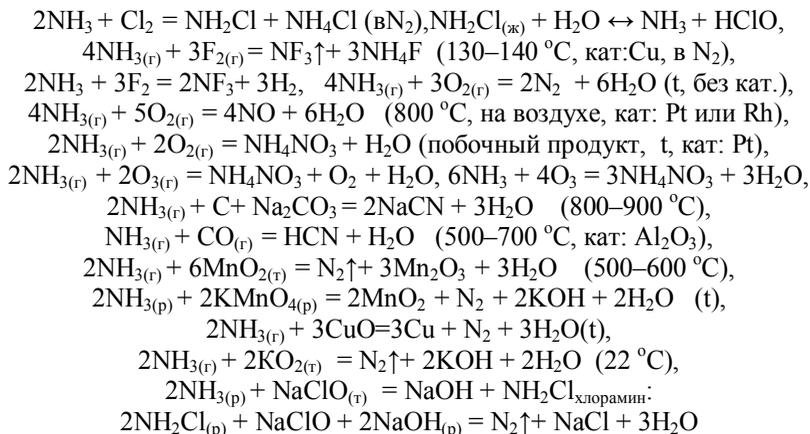


•Окислительно-восстановительные свойства:

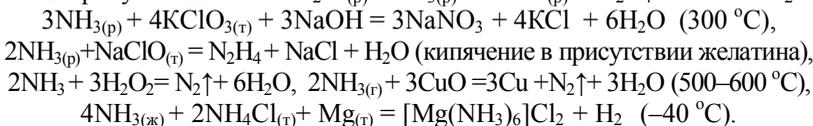


Хлор реагирует в зависимости от кислотности среды:

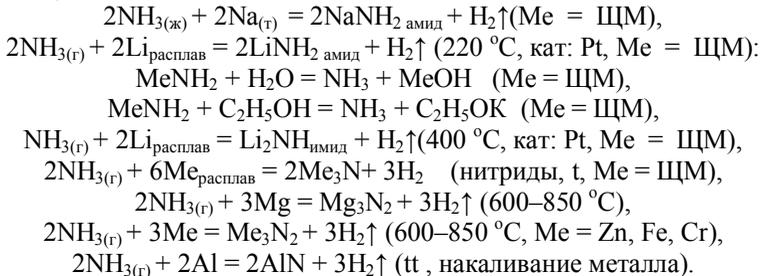




или в присутствии клея: $\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{p})} + \text{NH}_{3(\text{p})} + \text{NaOH}_{(\text{p})} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

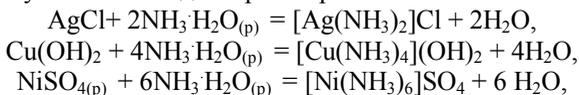


Аммиак также является очень слабой кислотой, но более слабой, чем вода:



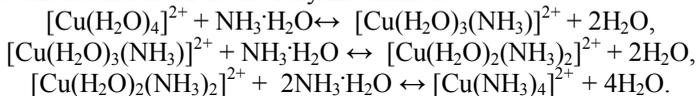
• Взаимодействие аммиака с слабыми основаниями

В насыщенном растворе аммиака растворяются слабые основания с образованием устойчивых аммиакатов, произведение растворимости которых не ниже 10^{-20} . Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с аммиаком в водных растворах, либо обработкой тех же солей в кристаллическом состоянии газообразным или жидким аммиаком, когда аммиачный комплекс неустойчив в водном растворе:





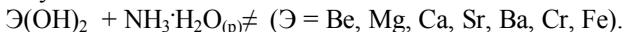
Образование аминокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного замещения молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов на молекулы аммиака:



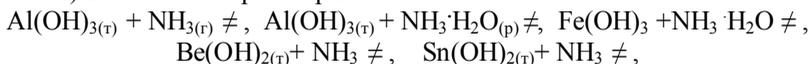
Внимание! Нами показано, что в представленном ряду слабых оснований:

Mg(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Co(OH) _{2(т)}	Fe(OH) ₂	Cr(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cu(OH) ₂
6·10 ⁻¹⁰	1,9·10 ⁻¹³	1,9·10 ⁻¹⁴	2,2·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	8·10 ⁻¹⁵	1·10 ⁻¹⁷	1,2·10 ⁻¹⁷	2,2·10 ⁻²⁰
AuOH	//	Be(OH) ₂	Hg(OH) ₂	Sn(OH) ₂	Cr(OH) ₃	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	→	
7,9·10 ⁻²⁰		6,3·10 ⁻²²	3·10 ⁻²⁶	1,4·10 ⁻²⁷	6,3·10 ⁻³¹	1·10 ⁻³²	6,3·10 ⁻³⁸	→	

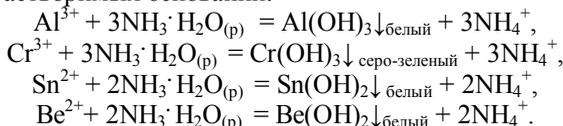
в аммиаке или в концентрированных растворах аммиака растворяются с образованием устойчивых аммиачных комплексов только те, которые стоят до Be(OH)₂, однако гидроксиды Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Pb(OH)₂, Fe(OH)₂ и Cr(OH)₂ не растворяются в аммиаке, так как их аммиакаты в растворе неустойчивы:



Основания с низким произведением растворимости (правее AuOH) в аммиаке не растворяются:



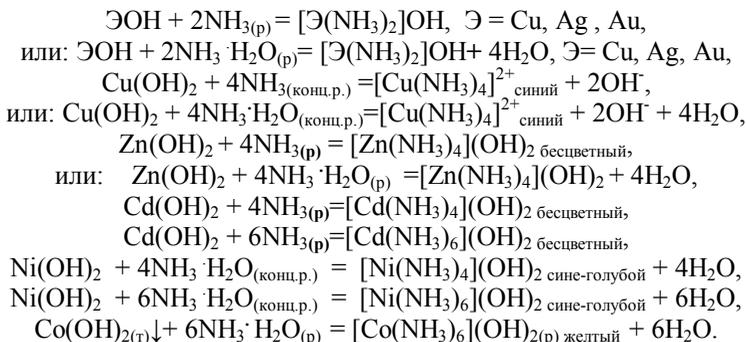
так как константы устойчивости образуемых при этом аммиакатов очень низки и разрушаются. Таким образом, основания катионов Be²⁺, Sn²⁺, Al³⁺ и Cr³⁺ не переводятся в комплексные соединения насыщенным раствором аммиака, а потому происходит их полное осаждение в виде малорастворимых оснований:



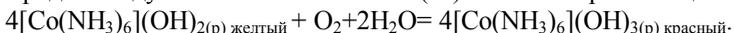
Гидроксид хрома (III) в избытке водного раствора аммиака все же растворяется частично:



Основания до Be(OH)₂ (кроме Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Pb(OH)₂, Fe(OH)₂ и Cr(OH)₂) растворяются при избытке водного раствора аммиака с образованием устойчивых растворимых аммиакатов:



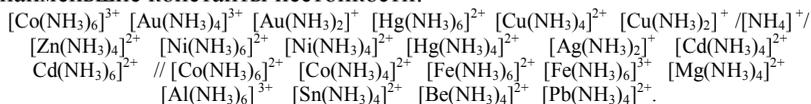
Аммиакат кобальта (II) желто-бурого цвета постепенно окисляется кислородом воздуха в аммиакат кобальта (III) вишнево-красного цвета:



В присутствии окислителей эта реакция протекает мгновенно.

Катионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} дают устойчивые растворимые аммиакаты, а Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} менее склонны к комплексообразованию с аммиаком и осаждаются в виде гидроксидов, что позволяет разделить эти две группы катионов.

Наиболее устойчивые в растворах комплексные частицы имеют наименьшие константы нестойкости:



В представленном ряду устойчивость аммиакатов убывает. Устойчивость аммиачных комплексов увеличивается в ряду Fe–Co–Ni. Комплексные катионы до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водных растворах устойчивы, а правее – нет. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ устойчивы только в твердой фазе и насыщенном водном растворе аммиака. Аммиачный комплекс железа (III) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ неустойчив в растворе, а никеля (III) не существует.

С помощью значений констант нестойкости можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями: при сильном различии констант устойчивости реакция пойдет в сторону образования комплекса с меньшей константой нестойкости. Например, для комплексного катиона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $K_{\text{нест}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$, а для комплексного катиона NH_4^+ $K_{\text{нест}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$, поэтому под действием кислот аммиакат серебра разрушается:



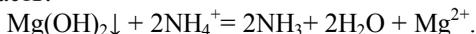
В то же время катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{нест}} = 5 \cdot 10^{-34}$) не разрушается при комнатной температуре даже в концентрированной соляной кислоте: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}^+ \neq$

Таким образом, в представленном ряду аммиакат-ионов с разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4) при обычных условиях реагируют только те, которые расположены правее NH_4^+ : $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

• Соли аммония [12–15, 27, 33]

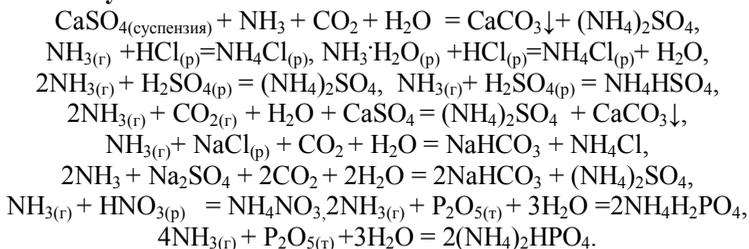
В химической технологии хлорид аммония имеет огромное значение. Его используют в качестве хлорирующего агента; для высаливания из растворов трудно растворимых соединений; при обезвоживании кристаллогидратов редкоземельных элементов; в аналитической химии для создания определенной среды раствора и т.д.

Например, осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ растворяется в растворах солей аммония. Следовательно, в присутствии NH_4^+ осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может совсем не выпасть:

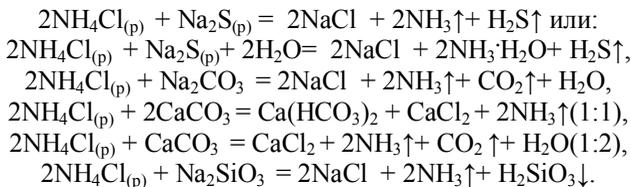


Свойство $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяться в растворах солей аммония используется при разделении ионов I и II аналитических групп с помощью группового реагента карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии раствора NH_3 и NH_4Cl ($\text{pH} \approx 9,2$). За счет наличия в анализируемом растворе соли NH_4Cl ионы Mg^{2+} остаются в растворе и не осаждаются вместе с катионами II группы в виде гидроксида.

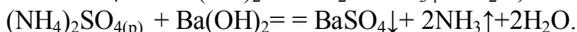
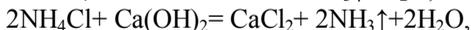
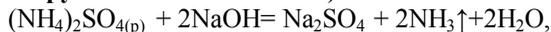
• Получение солей аммония:



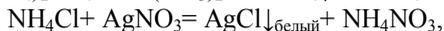
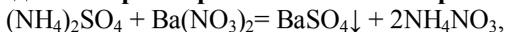
• Взаимодействие растворов солей аммония с растворами солей слабых кислот:



•Взаимодействие растворов солей аммония с растворами щелочей (обнаружение иона аммония):



•Взаимодействие растворов солей аммония с растворами солей:



•Другие реакции:



•Взаимодействие солей аммония с металлами, оксидами металлов и слабыми основаниями:

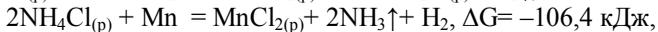
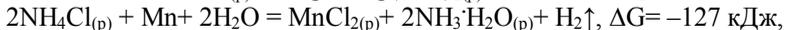
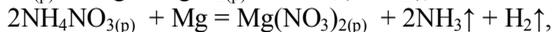
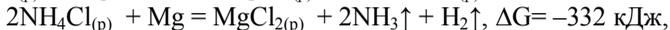
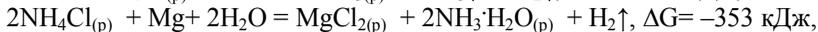
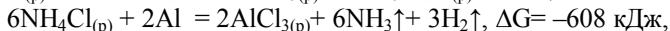
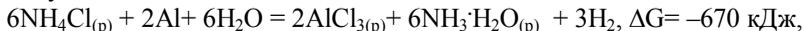
С точки зрения термодинамики, при стандартных условиях в растворах хлорида и сульфата аммония растворяются металлы до железа. В насыщенных растворах хлорида и сульфата аммония растворяются те слабые основания, константа основности которых больше, чем $NH_3 \cdot H_2O$.

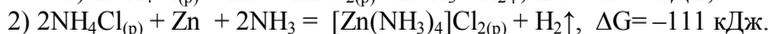
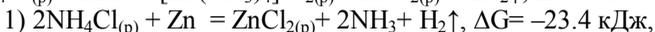
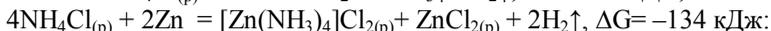
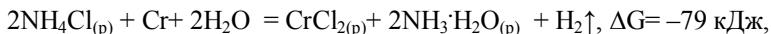
В водных растворах аммонийных солей сильных кислот создается кислая среда за счет гидролиза: $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCl$, а при нагревании соли разлагаются: $NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow$.

Очевидно, что взаимодействие хлорида аммония и его водных растворов с металлами, оксидами металлов, основными и амфотерными гидроксидами обусловлено образованием соляной кислоты в ходе гидролиза или хлороводорода при термическом разложении.

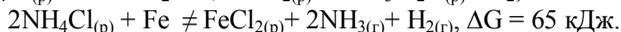
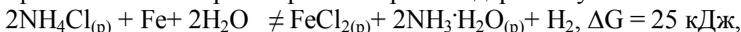
•Взаимодействие с металлами:

Металлы до железа в ряду напряжений растворяются в насыщенных водных растворах хлорида и сульфата аммония при стандартных условиях:

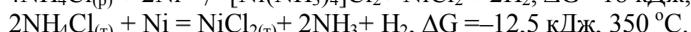
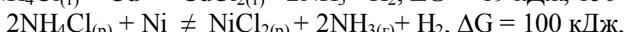
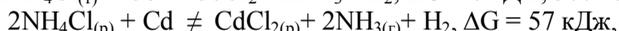
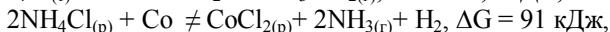
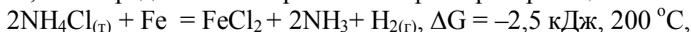




Металлы от железа в ряду напряжений в растворах хлорида и сульфата аммония не растворяются при стандартных условиях:



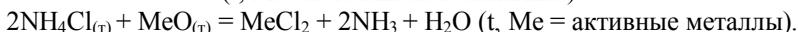
Но твердофазные реакции протекают при более высоких температурах, что определяется энтропийным фактором реакций:



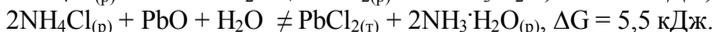
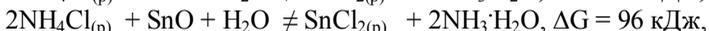
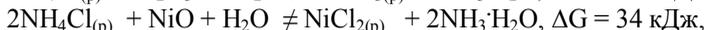
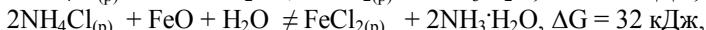
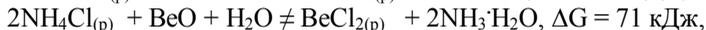
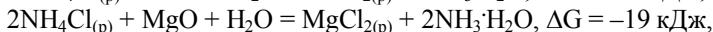
• Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



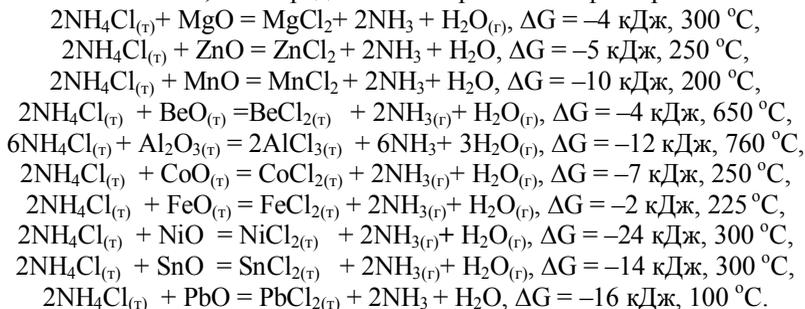
(t, Me=металлы малоактивные).



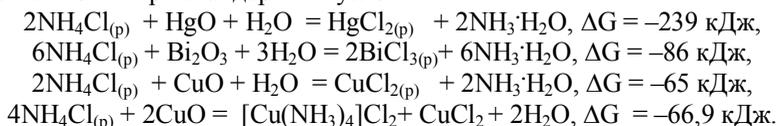
Соли аммония при стандартных условиях не взаимодействуют с оксидами металлов, расположенных между оксидами калия и меди в ряду увеличения энергии Гиббса оксидов: **CaO, MgO, Na₂O, MnO, K₂O//ZnO, SnO, FeO, CdO, CoO, NiO, PbO//CuO, HgO:**



Однако твердофазные реакции при более высоких температурах имеют место быть, что определяется энтропийным фактором:



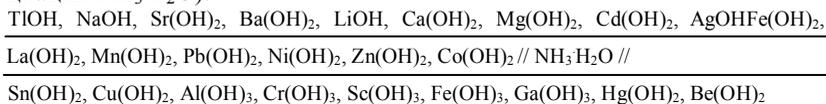
Оксиды металлов после водорода растворяются в растворах солей аммония при стандартных условиях:



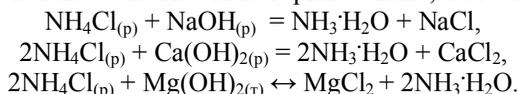
• Взаимодействие солей аммония с основными и амфотерными гидроксидами

Анализ литературных данных по свойствам хлорида и сульфата аммония показывает, что в их насыщенных водных растворах растворяются те слабые основания, константа основности которых (K_0) выше, чем константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

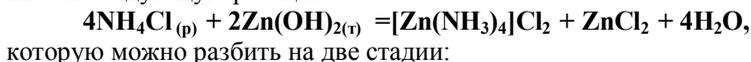
В представленном ряду оснований константа основности уменьшается слева направо (учитывается истинная константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



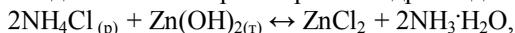
Отсюда можно сделать вывод, что в стандартных условиях в водных растворах хлорида и сульфата аммония растворяются только те основания, константа основности которых больше, чем $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



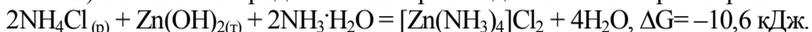
Для катионов, способных к комплексообразованию, можно записать следующую реакцию:



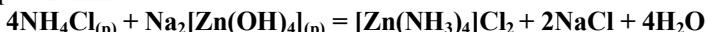
1) происходит частичное растворение гидроксида цинка:



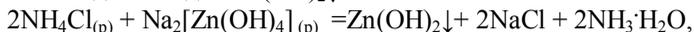
2) в избытке хлорида аммония происходит его полное растворение:



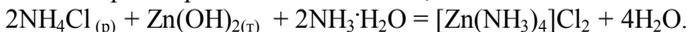
Поэтому в ходе протекания реакции нейтрализации и комплексобразования



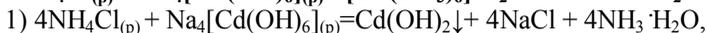
вначале выпадает осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$:



который затем растворяется в избытке NH_4Cl :

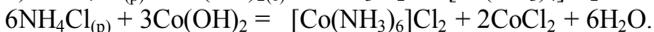
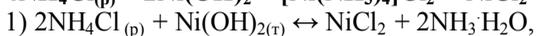


Аналогично можно записать реакцию полной нейтрализации $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{OH})_6]$:

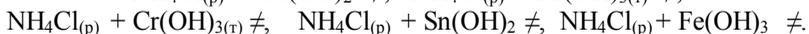
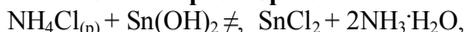


2) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в избытке $\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)}$ растворяется так же, как и гидроксид цинка: $2\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)} + \text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$

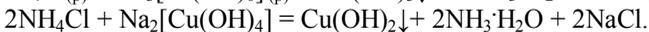
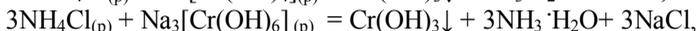
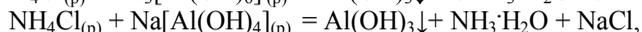
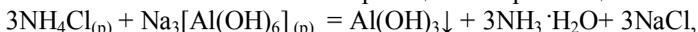
Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) растворяются в солях аммония с образованием устойчивых аммиачных комплексов:



Основания, стоящие в представленном ряду правее $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в солях аммония не растворяются:



Поэтому такие основания полностью осаждаются из гидроксокомплексов солями аммония за счет реакций нейтрализации:

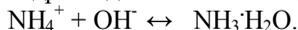


Эти реакции нейтрализации можно представить следующими схемами:

1) диссоциация анионного гидроксокомплекса в растворе:



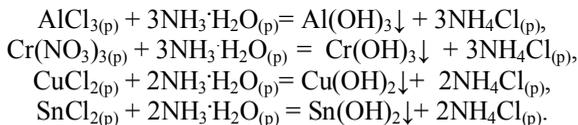
2) нейтрализация гидроксид-ионов OH^- катионами аммония NH_4^+ :



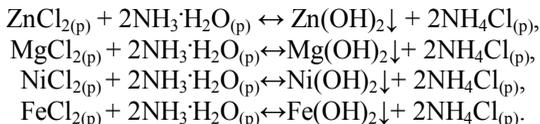
В осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$, так как не растворяется в избытке $\text{NH}_4\text{Cl}_{(p)}$:



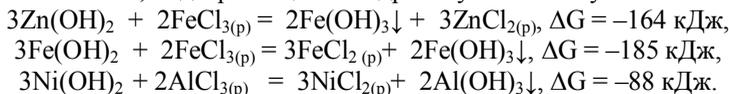
Таким образом, реакции осаждения малорастворимых оснований, расположенных правее аммиака, раствором аммиака протекают необратимо:



Реакции осаждения малорастворимых оснований, расположенных в представленном ряду до аммиака, раствором аммиака протекают обратимо:

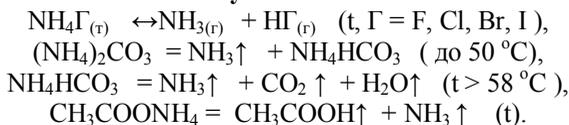


Из представленного ряда оснований также следует, что впереди стоящее основание вытесняет последующие из растворов солей сильных кислот, подвергающихся гидролизу по катиону:

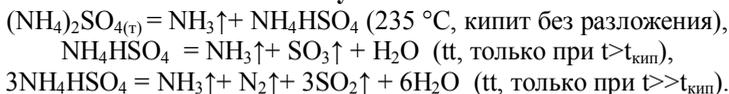


• **Разложение солей аммония:**

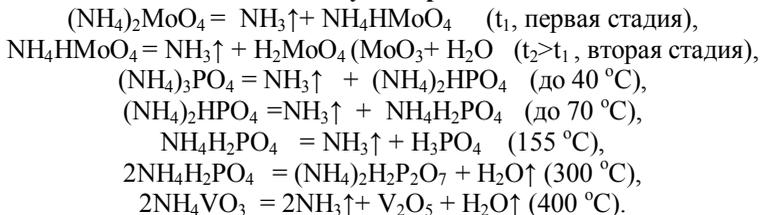
• **Разложение солей летучих кислот-неокислителей:**



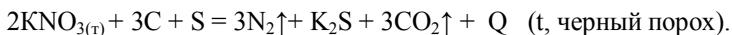
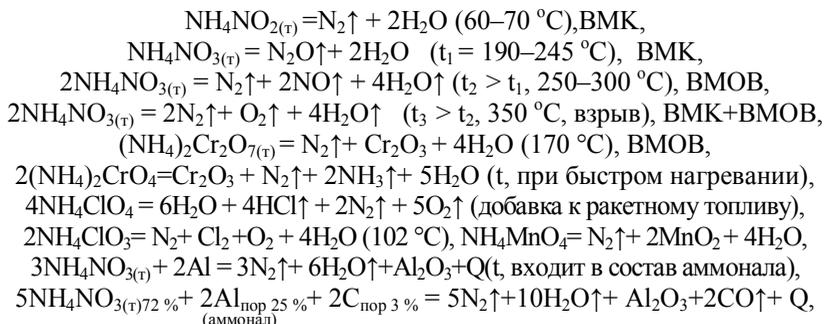
• **Разложение солей нелетучих сильных кислот:**



• **Разложение солей нелетучих средних и слабых кислот:**



•Разложение солей кислот-окислителей:



•Разложение солей пиро- и метакилот:



•Реакции катиона аммония NH_4^+ :

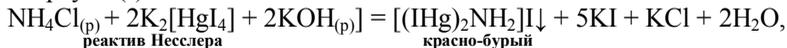


– по характерному резкому запаху аммиака,

– по посинению влажной лакмусовой бумаги,

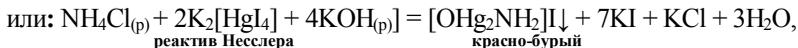
– по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором

соли ртути (I).



реактив Несслера

красно-бурый



реактив Несслера

красно-бурый



красный

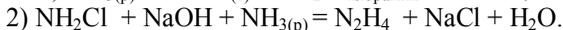
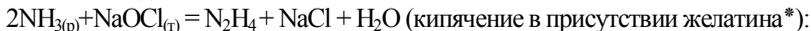


•Безводный гидразин N_2H_4

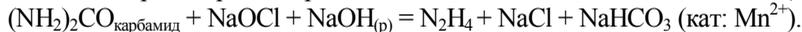
N_2H_4 – бесцветная, дымящая, ядовитая жидкость; более слабое основание, чем аммиак; проявляет окислительно-восстановительные свойства; сильный восстановитель, хорошо растворяется в воде.

•Получение:

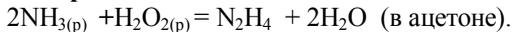
Метод Рашига:



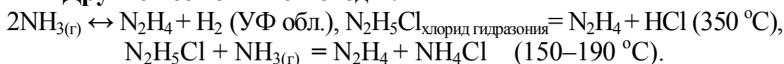
*Желатин предотвращает реакцию: $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_2\text{Cl} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2\uparrow$.



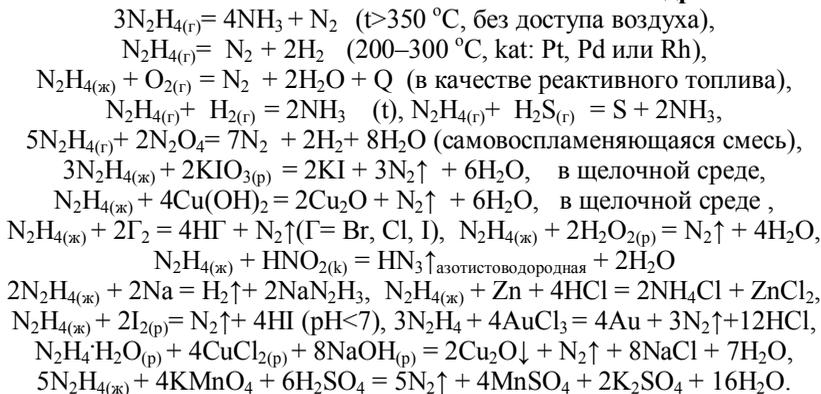
Метод Байера:



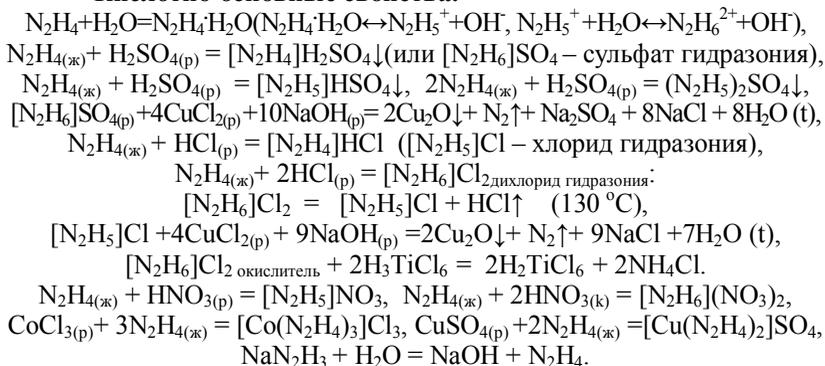
Другие возможные методы:



•Окислительно-восстановительные свойства гидразина:



•Кислотно-основные свойства:

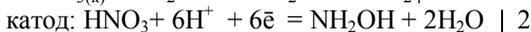
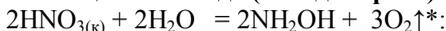


•Гидроксиламин $\text{N}^{\text{I}}\text{H}_2\text{OH}$

NH_2OH – бесцветное кристаллическое вещество, слабое основание, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстановительные преобладают, sp^3 -гибридизация (Н-Н), валентный угол 107° .

•Получение NH_2OH :

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

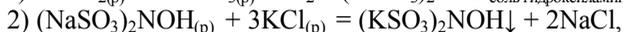


* для осаждения NH_2OH добавляют HCl : $\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} = (\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}\downarrow$:

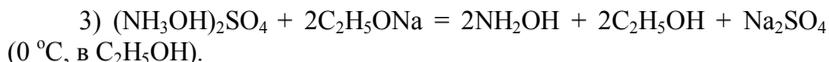
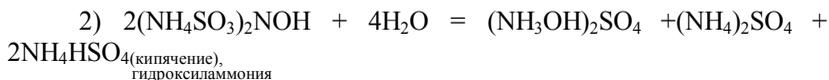
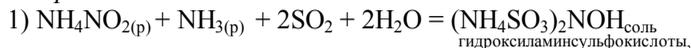


Метод Рашига:

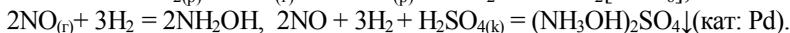
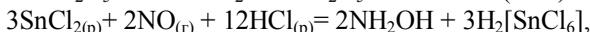
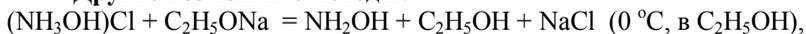
Первый способ



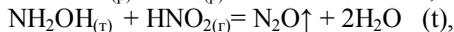
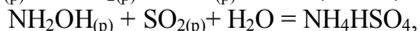
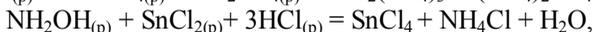
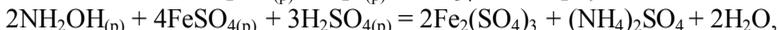
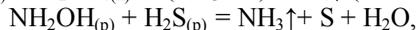
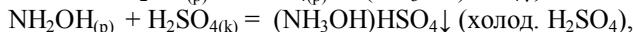
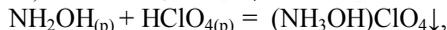
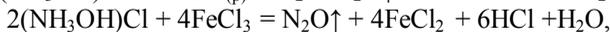
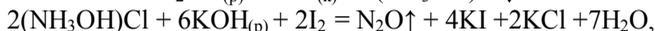
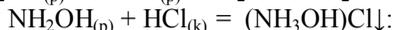
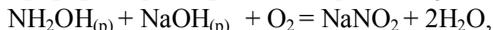
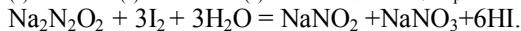
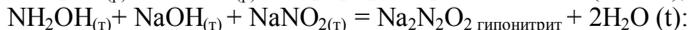
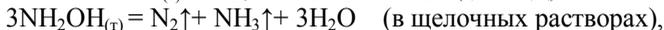
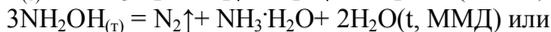
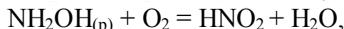
Второй способ

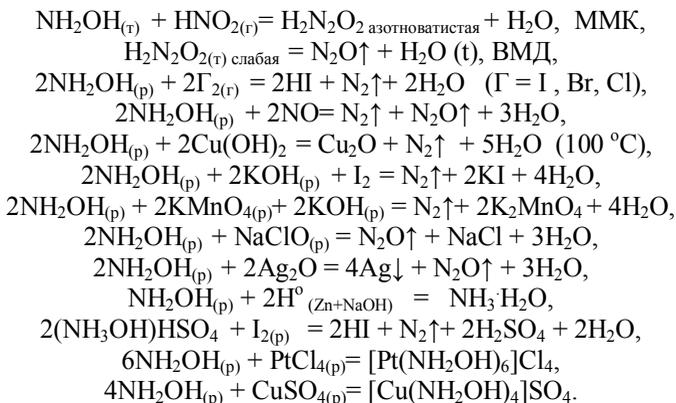


Другие возможные методы:



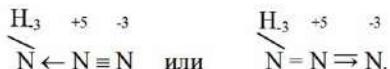
• Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства $\text{N}^1\text{H}_2\text{OH}$:





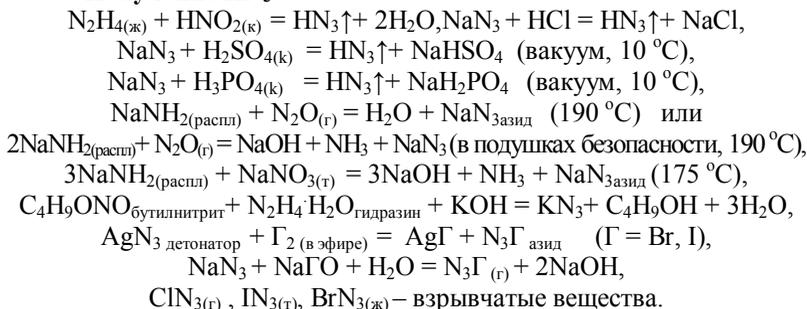
• **Азотистоводородная кислота (азидоводород, динитридонитрат (V) водорода HN_3 или HNN_2). Азиды [12–15, 27]**

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



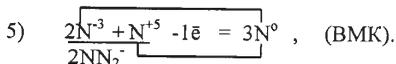
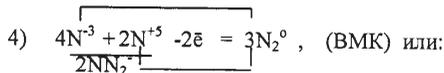
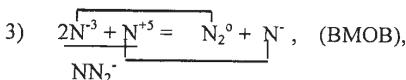
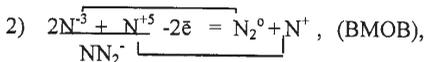
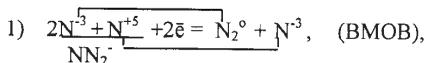
Азиды переходных элементов взрываются при ударе или нагревании.

• **Получение HN_3 :**

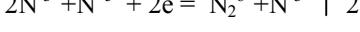
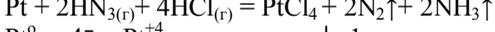
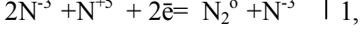
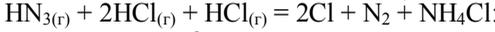
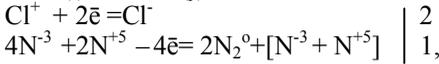
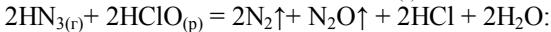
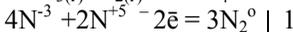
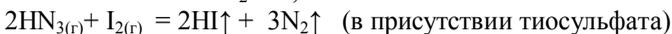
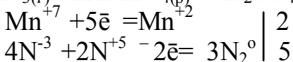
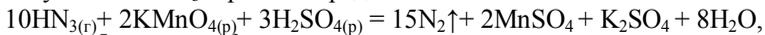


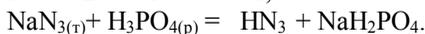
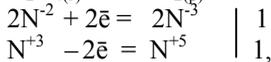
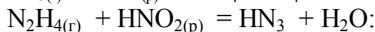
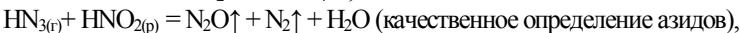
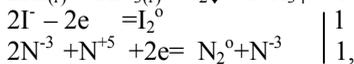
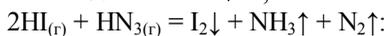
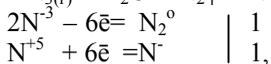
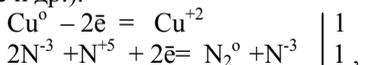
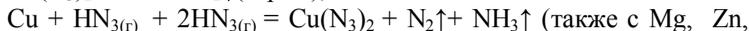
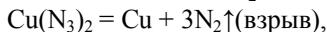
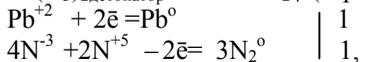
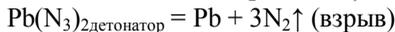
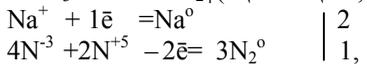
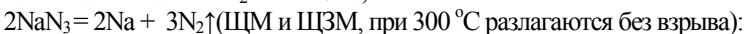
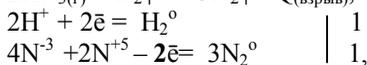
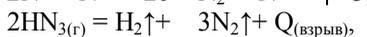
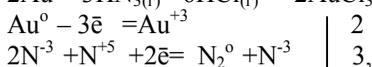
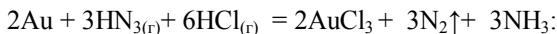
•Окислительно-восстановительные свойства HN_3 :

Для того чтобы было легко определить продукты и тип окислительно-восстановительной реакции с участием HN_3 , нами представлены возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления-восстановления (ВМОВ) и внутримолекулярной конмутации (ВМК) HN_3 :

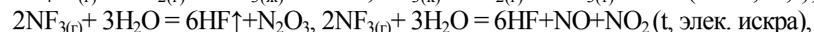
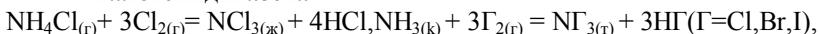


Рассмотрим конкретные окислительно-восстановительные реакции с участием HN_3 в рамках представленных схем:





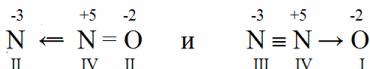
• Галогениды азота



• Оксиды азота [12–15, 27]

• Оксид азота (I), или оксид диазота N_{2}O , или оксонитрид азота (V)

N_{2}O – бесцветный газ со сладковатым вкусом и слабым запахом; мало растворим в воде; не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами; несолеобразующий оксид; sp-гибридизация атома азота; валентный угол 180° , имеет линейное строение; резонансные структурные формулы оксида азота (I) можно представить так:



Ковалентность центрального азота равна четырем, степень окисления (+5), а крайнего – двум или трем, степень окисления (–3), $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2$, N_2O_3 , N_2O_5 : такие переходы невозможны.

В данном разделе проанализированы свойства оксонитрида азота (V) в соответствии с представленной классификацией окислительно-восстановительных реакций [12–15, 18, 27, 28]. Нами представлены возможные электронные схемы внутримолекулярного окисления-восстановления N_2O :

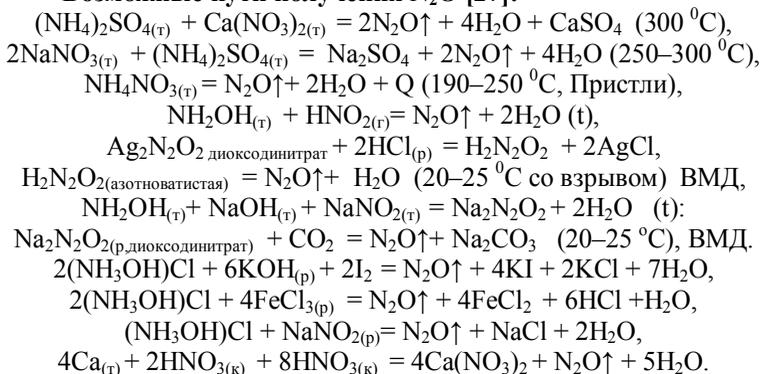
1. $\text{N}^{-3} + \text{N}^{+5} + 2\bar{e} = \text{N}_2^0$, ВМК,
2. $\text{N}^{-3} + \text{N}^{+5} + 4\bar{e} = 2\text{N}^-$, ВМК,
3. $\text{N}^{-3} + \text{N}^{+5} + 8\bar{e} = 2\text{N}^{-3}$, ВМК,
4. $\text{N}^{-3} + \text{N}^{+5} - 8\bar{e} = 2\text{N}^{+5}$, окисление,
5. $\text{N}^{-3} + \text{N}^{+5} - 2\bar{e} = 2\text{N}^{+2}$, ВМК

Схема классификации ОВР*



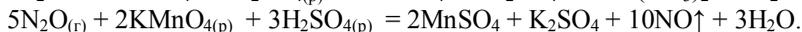
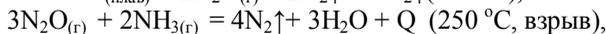
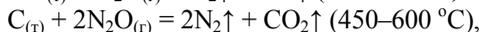
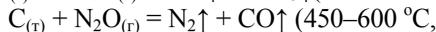
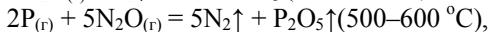
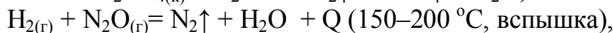
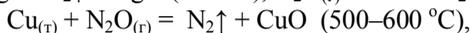
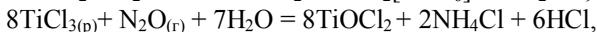
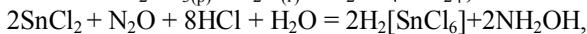
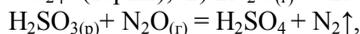
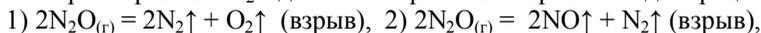
*Классификация ОВР, разработанная автором [11, 12, 19, 20]

• Возможные пути получения N₂O [27]:



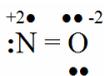
• Окислительно-восстановительные свойства N₂O:

При нагревании N₂O до 750 °С параллельно протекают два процесса:



• Оксид азота (II) или монооксид азота NO.

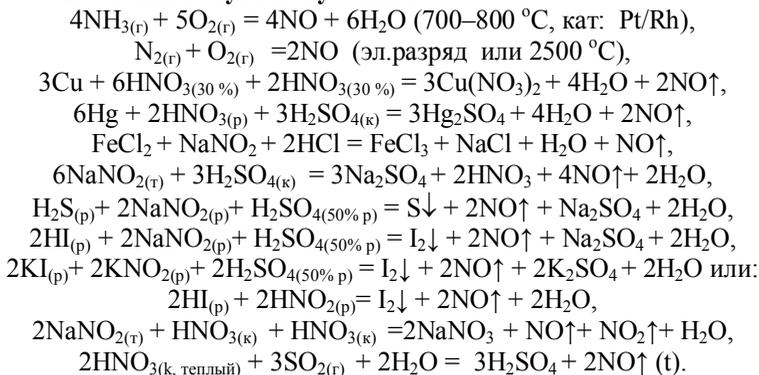
NO – несолеобразующий оксид; бесцветный, ядовитый и мало растворимый в воде газ; $t_{\text{кип}} = -151,7\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -163,7\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{разл}} > 1000\text{ }^\circ\text{C}$; окислительные свойства преобладают; образуются одна σ - и одна π -двух-центровые связи, образованные по обменному механизму:



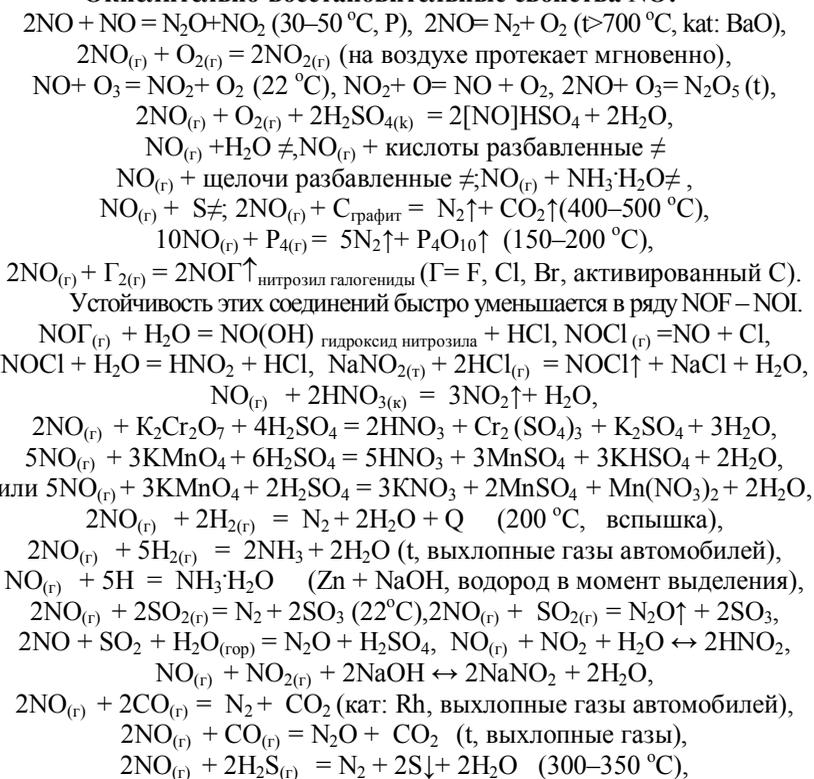
С позиции МО ЛКАО, кратность связи составляет $\Pi = 6 - 1/2 = 2,5$, т.е. на связывающих МО локализируются 6 электронов, 1 электрон – на

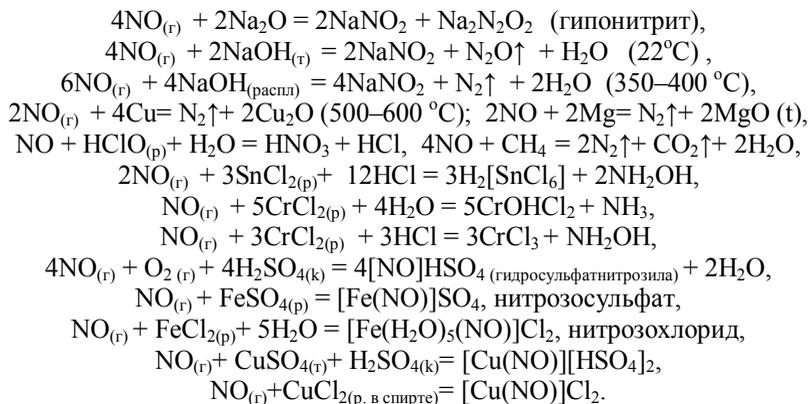
π-разрыхляющей МО. Такая молекулярная частица содержит один неспаренный электрон, за счет которого она димеризуется в N_2O_2 .

• Возможные пути получения NO:



• Окислительно-восстановительные свойства NO:





• Оксид азота (IV), или диоксид азота NO₂

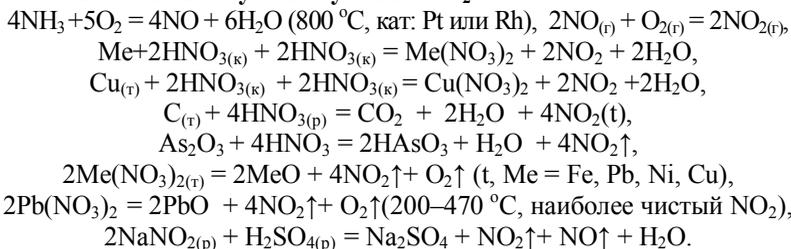
NO₂ – бурый ядовитый газ с характерным запахом; кислотный оксид; хорошо растворяется в воде и реагирует с ней с образованием двух кислот; при $t \leq 21^\circ\text{C}$ – красноватая жидкость, при $t \leq -11,2^\circ\text{C}$ – бесцветное твердое вещество димерной формы N₂O₄; sp²-гибридизация; валентный угол 134°:



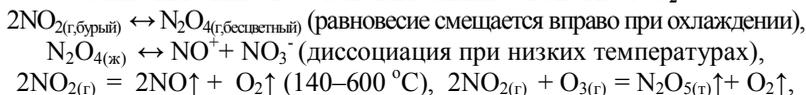
Две σ-связи являются двухцентровыми (одна образована по донорно-акцепторному механизму); π-связь делокализована и является трехцентровой, на молекулярной частице имеется неспаренный электрон, что способствует димеризации молекулы:

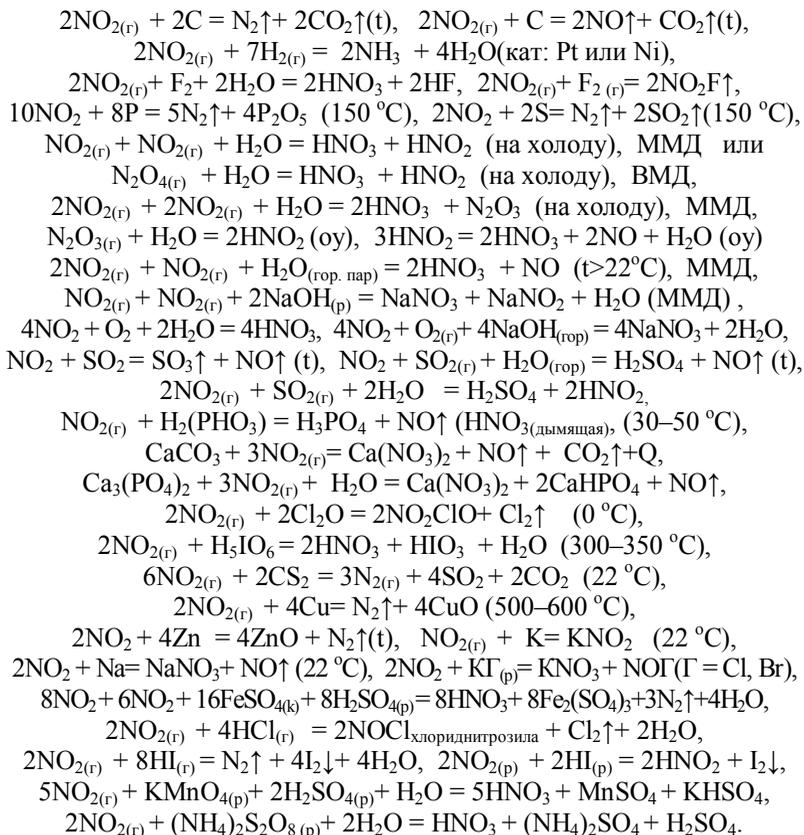


• Возможные пути получения NO₂:



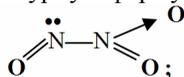
• Окислительно-восстановительные свойства NO₂:





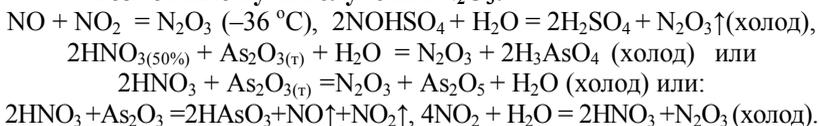
•Оксид азота (III) или триоксид диазота N₂O₃:

Азотистый ангидрид при низких температурах темно-синяя ядовитая неустойчивая жидкость; кислотный оксид; растворяется в воде и реагирует с ней, имеет структурную формулу:

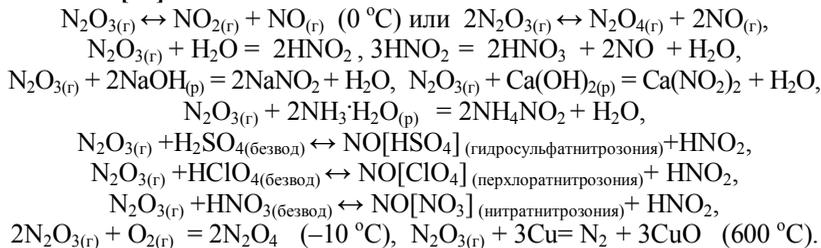


π-связь на втором азоте является трехцентровой.

•Возможные пути получения N₂O₃:

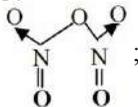


•Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства [27]:



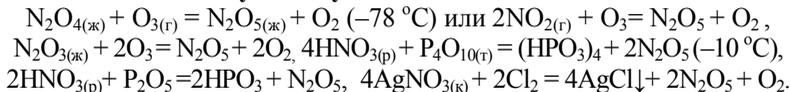
•Оксид азота (V), или пентаоксид диазота N_2O_5 :

N_2O_5 – бесцветное, летучее ядовитое взрывчатое гигроскопичное и кристаллическое вещество; кислотный оксид; сильный окислитель; хорошо растворяется в воде и реагирует с ней; структурная формула:

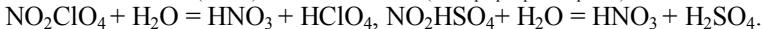
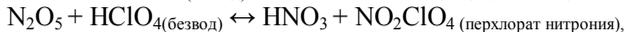
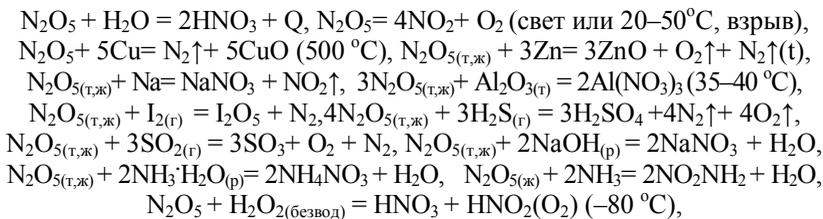


π -связи являются трехцентровыми.

•Возможные пути получения N_2O_5 :

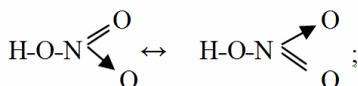


•Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства:



•Азотная кислота HNO_3 [12–15, 27]

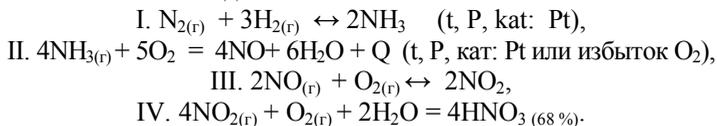
Бесцветная жидкость; при $t \leq -42^\circ\text{C}$ – прозрачная кристаллическая масса; на воздухе дымит; водный раствор – сильная кислота; сильный окислитель; на свету разлагается; сильно разбавленная – $<5\%$; разбавленная – $10\text{--}40\%$; концентрированная – $45\text{--}75\%$; очень концентрированная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



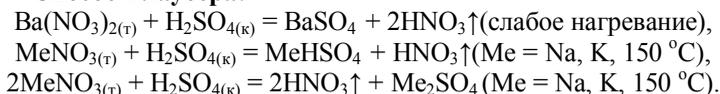
л-связь является трехцентровой – делокализована между тремя атомами.

• Возможные пути получения HNO₃:

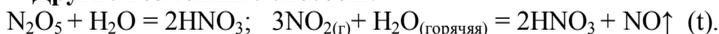
Способ Оствальда:



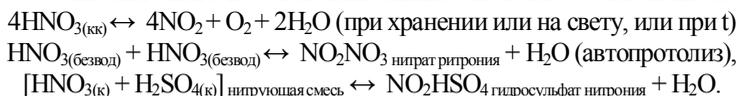
Способ Глаубера:



Другие возможные способы:



• Окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты:

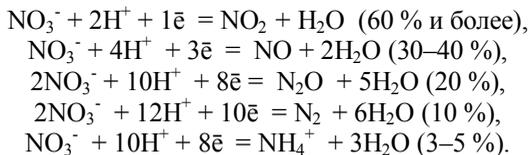


• Взаимодействие HNO₃ с металлами

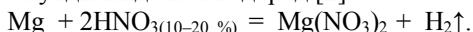
Особенность свойств HNO₃ заключается в том, что по мере разбавления ее растворов восстановленные формы переходят в более низкие степени окисления. Связано это с тем, что концентрированная HNO₃ окисляет и переводит все промежуточные продукты реакции (NH₃, N₂, N₂O, NO) в NO₂.

В учебниках для школ и вузов написано, что азотная кислота с металлами водород не выделяет. Но в то же время в правилах техники безопасности для цехов химических предприятий, где используется азотная кислота, говорится о «повышенной пожароопасности помещений в связи с выделением горючего газа».

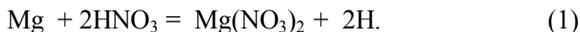
В зависимости от концентрации раствора образуются различные продукты:



Доказано, что азотная кислота с некоторыми активными металлами в первые секунды выделяет водород [2]:



Водород особенно активен в момент выделения из своих соединений. Это объясняется тем, что в первый момент водород находится в атомарном состоянии:

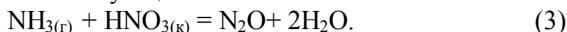


Большой реакционной способностью атомарного водорода в момент выделения часто пользуются для энергичного восстановления различных веществ. Для этого его получают, растворяя металлы в соляной или серной кислотах, или в растворах щелочей, или в результате электролиза разбавленных растворов щелочей и солей щелочных металлов. В последнем случае его восстановительные свойства выражены очень сильно, если катод изготовлен из свинца, на котором наблюдается высокое перенапряжение водорода [27].

Тогда можно предположить, что атомарный водород, который образуется по реакции (1), далее восстанавливает азотную кислоту до аммиака:



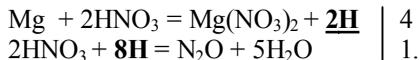
Далее аммиак (восстановитель) окисляется азотной кислотой до N_2O по межмолекулярной коммутации:



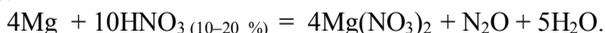
Из (2) и (3) можно получить суммарное уравнение реакции:



Запишем теперь реакции (1) и (4) друг под другом и составим протонный баланс:

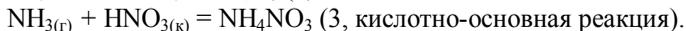
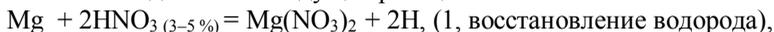


Тогда суммарный процесс реакции можно записать в следующем виде:



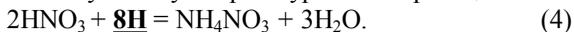
Таким образом, образование N_2O можно объяснить способностью $\text{HNO}_3_{(10-20\%)}$ окислить аммиак до N_2O .

Для сильно разбавленной азотной кислоты аналогично можно записать последовательно идущие реакции:

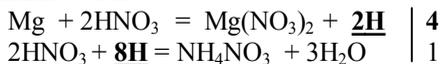


Аммиак, который выделяется по второй стадии, вступает в кислотно-основную реакцию с разбавленной азотной кислотой с образованием нитрата аммония. Отсюда следует, что сильно разбавленная азотная кислота не обладает выраженными окислительными свойствами и не может окислить аммиак. Это свидетельствует о более слабой ее окислительной способности по сравнению с концентрированной HNO_3 .

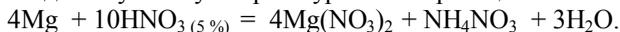
Из (2) и (3) можно получить суммарное уравнение реакции:



Запишем теперь реакции (1) и (4) друг под другом и составим протонный баланс:

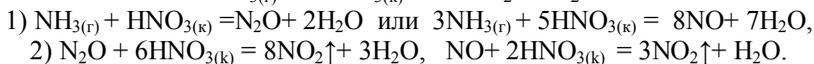
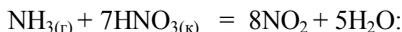


Отсюда получим суммарное уравнение реакции:



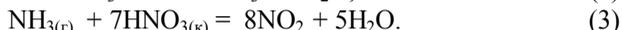
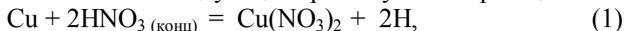
Известно, что концентрированная азотная кислота с металлами аммиак не выделяет, а восстанавливается обычно до NO_2 . Как мы уже отмечали выше, сильно разбавленная азотная кислота с активными металлами выделяет аммиак, который далее не окисляется азотной кислотой, а вступает с ней в кислотно-основную реакцию.

Совершенно очевидно, что концентрированная азотная кислота легко окисляет аммиак до различных продуктов (N_2 , N_2O , NO и NO_2) в зависимости от ее концентрации по схемам межмолекулярной конмутации [27]:



Именно по этой причине концентрированная азотная кислота в реакциях с металлами выделяет в основном NO_2 .

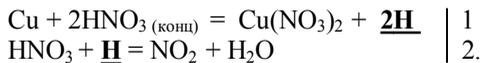
Тогда для реакции, например, взаимодействия меди с концентрированной HNO_3 можно записать следующие промежуточные реакции:



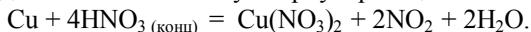
Отсюда из (2) и (3) получим суммарную реакцию восстановления HNO_3 :



Запишем теперь реакции (1) и (4) друг под другом и составим протонный баланс:



Отсюда можно записать суммарную реакцию:

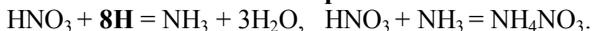


Таким образом, по мере разбавления растворов HNO_3 восстановленные формы переходят в более низкие степени окисления, что связано с ослаблением окислительных свойств азотной кислоты и невозможностью окислить образующийся в ходе реакции аммиак.

Концентрированная HNO_3 окисляет и переводит все промежуточные продукты реакции (NH_3 , N_2O , NO) до NO_2 , разбавленная – до N_2O или NO , а очень разбавленная HNO_3 вступает в реакцию кислотно-основного взаимодействия с образованием нитрата аммония.

В зависимости от восстановительной активности металла и концентрации азотной кислоты можно записать следующие схемы:

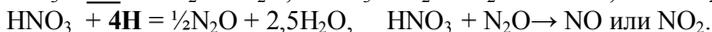
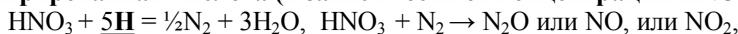
1) активные металлы + очень разбавленная азотная кислота:



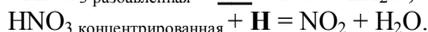
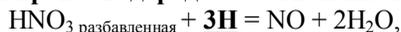
2) активные металлы + концентрированная кислота:



3) металлы средней восстановительной активности + концентрированная кислота (в зависимости от концентрации HNO_3):



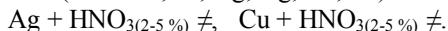
4) металлы правее водорода + азотная кислота:



Внимание! HNO_3 на большинство металлов, стоящих в ряду СЭП правее водорода ($\text{Me} = \text{Os}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ir}, \text{Nb}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Rh}, \text{Ru}$), не действует ни при каких условиях: $\text{HNO}_{3(\text{p},\text{k})} + \text{Me} \neq$ нет реакции.

Сильно разбавленная HNO_3 не действует на металлы правее водорода

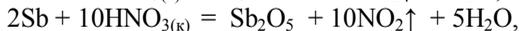
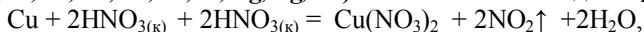
($\text{Me} = \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}$):



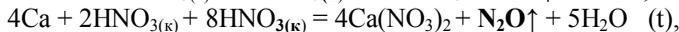
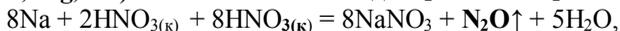
Холодная концентрированная HNO_3 не действует на металлы средней активности ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) вследствие упрочнения оксидных пленок:

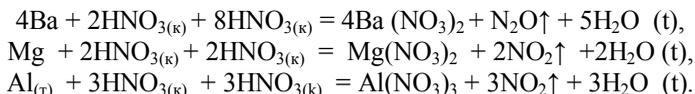
$\text{Me} + \text{HNO}_{3(\text{k}, >68\%)} \neq$ на холоду металл пассивируется.

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

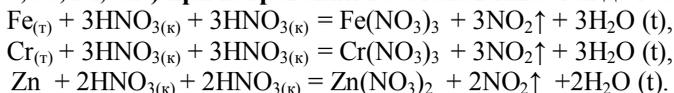


Концентрированная HNO_3 активными металлами ($\text{K}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Al}$) восстанавливается до N_2O или NO_2 :

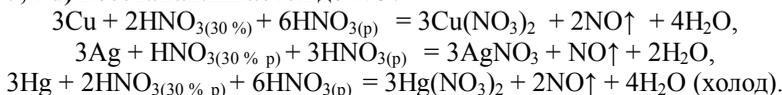




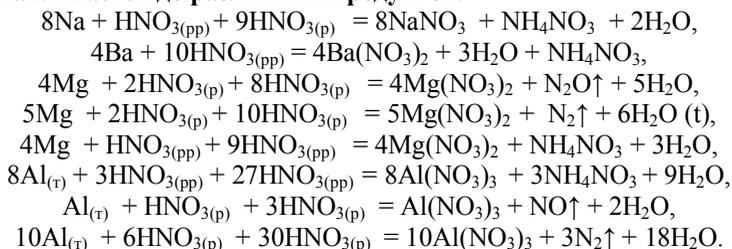
Концентрированная HNO_3 металлами средней активности (Zn, Fe, Co, Ni, Cr) при нагревании восстанавливается до NO_2 :



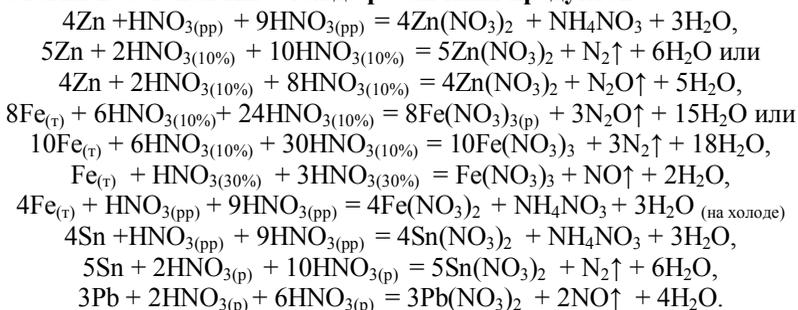
Разбавленная HNO_3 металлами правее водорода (Bi, Hg, Ag, Cu, Pd) восстанавливается до NO :



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



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

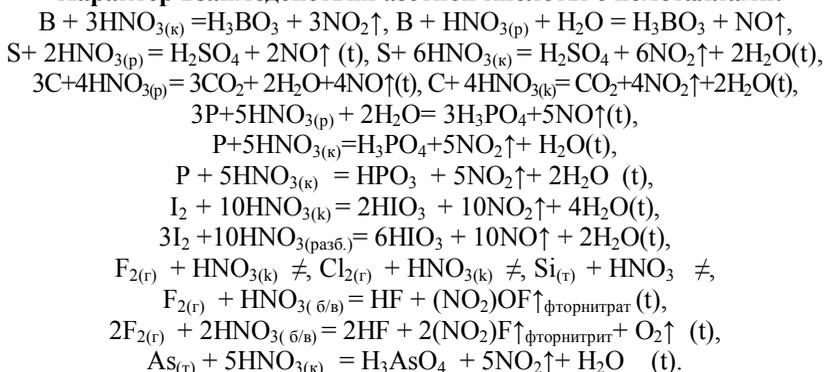


Продукты ОВР в зависимости от концентрации HNO₃
и активности металла

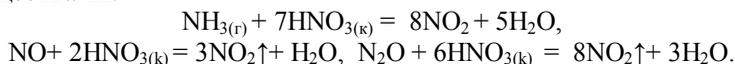
Me \ HNO ₃ , %	Активные: Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca*, Na, Mg*, Al*	Средней активности: Mn*, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Малоактивные: Bi*, Cu, Ru, Hg, Ag, Rh, Pd	Благород- ные: Ir, Pt, Au
более 80 %	NO ₂	NO ₂	NO ₂	нет реакции
45–75 %	N ₂ O	NO	NO ₂	нет реакции
10–40 %	N ₂	N ₂ O или N ₂	NO	нет реакции
менее 5 %	NH ₄ NO ₃ , NH ₃	NH ₄ NO ₃ , NH ₃	нет реакции	нет реакции

* – на холоду пассивирует в очень концентрированных растворах

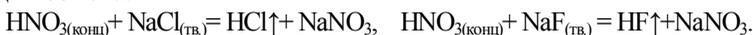
•Характер взаимодействия азотной кислоты с неметаллами:



Характер взаимодействия азотной кислоты со сложными веществами:



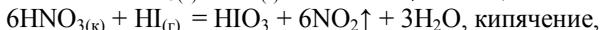
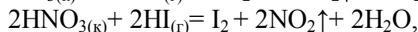
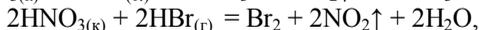
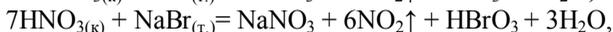
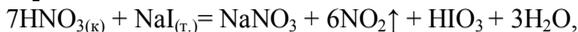
Внимание! С хлоридами и фторидами протекают обычные реакции обмена:

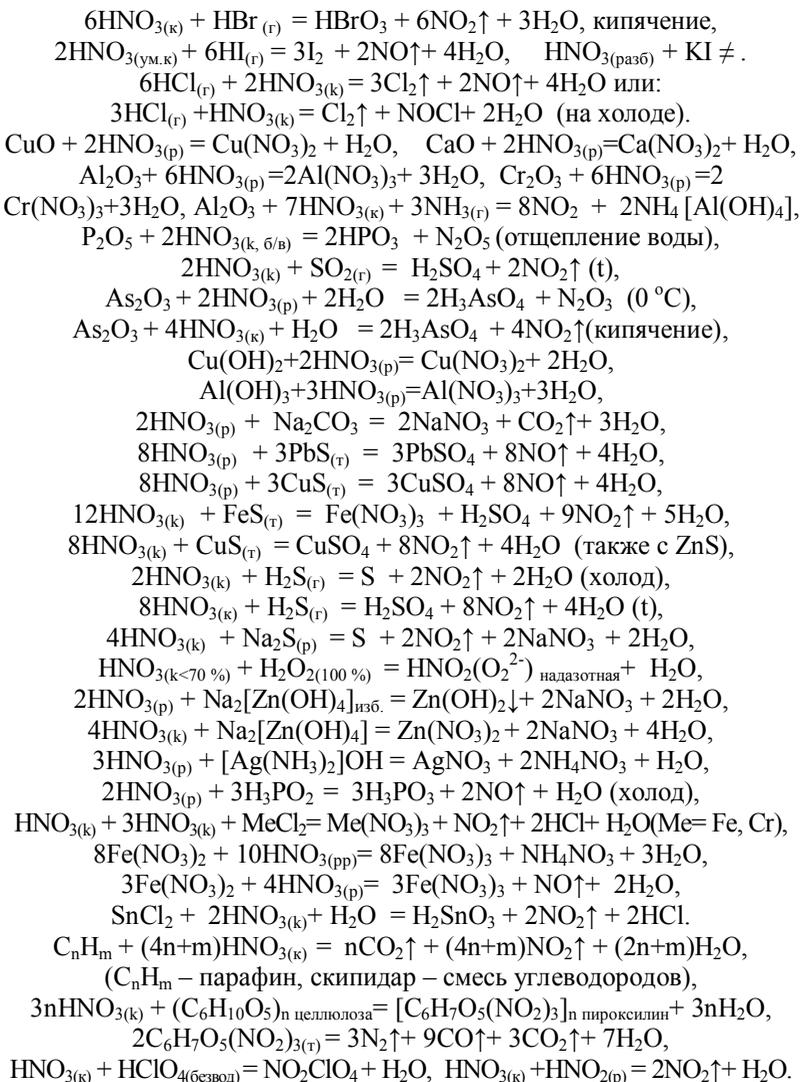


С бромидами и йодидами протекают ОВР:



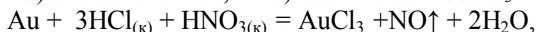
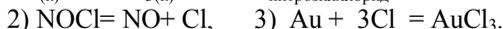
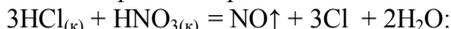
Дале I₂ окисляется:

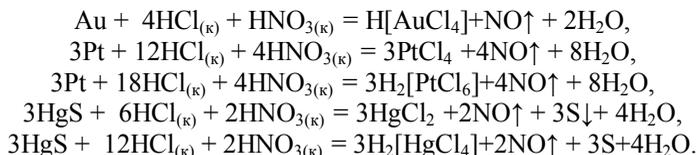




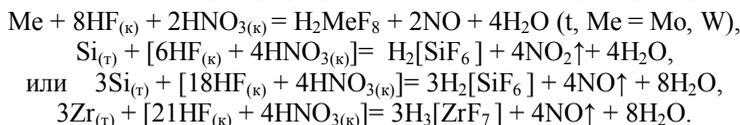
•Окислительные свойства «царской водки» (ЦВ):

обусловлены атомарным хлором:



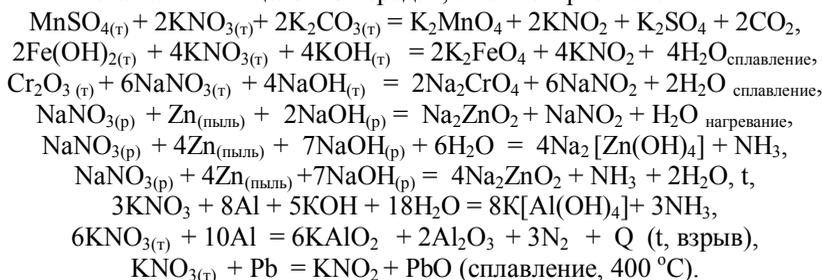


•Окислительные свойства смеси азотной и плавиковой кислот:

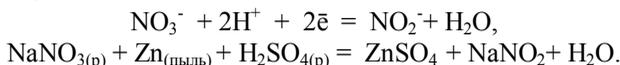


•Окислительные свойства нитратов:

В твердом виде или в расплаве нитраты– сильные окислители, могут **восстанавливаться** в кислотной, а при взаимодействии с активными металлами и в щелочной средах, а также в расплавах:

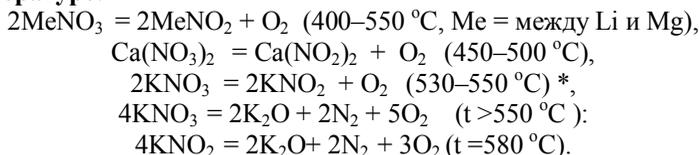


В слабокислых водных растворах нитраты проявляют окислительные свойства:



•Разложение нитратов:

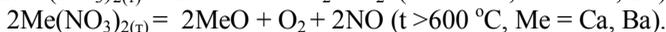
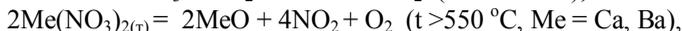
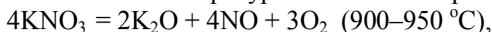
•Разложение нитратов металлов, расположенных между литием и магнием в ряду СЭП, сопровождается образованием нитридов при температуре до 550 °С или оксидов при более высокой температуре:



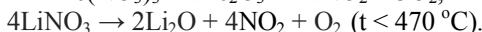
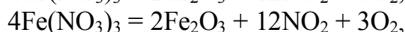
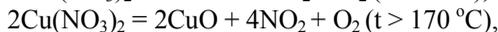
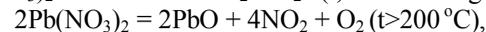
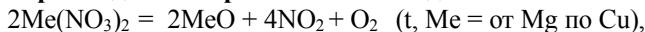
*в случае с Na эти реакции идут одновременно.



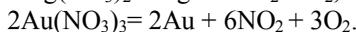
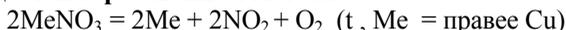
При более высоких температурах имеет место реакция:



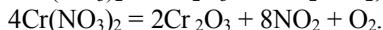
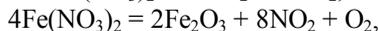
• **Разложение нитратов металлов от магния по медь, а также LiNO_3 сопровождается образованием оксида металла:**



• **Разложение нитратов металлов правее меди в ряду СЭП сопровождается образованием металла:**



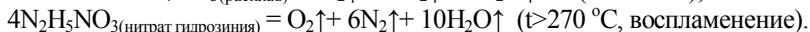
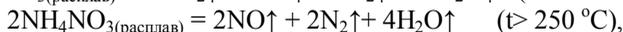
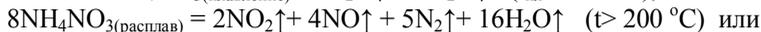
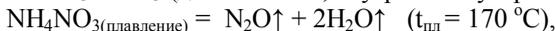
• **Некоторые нитраты металлов в низших степенях окисления переходят в оксиды металлов с более высокой степенью окисления:**



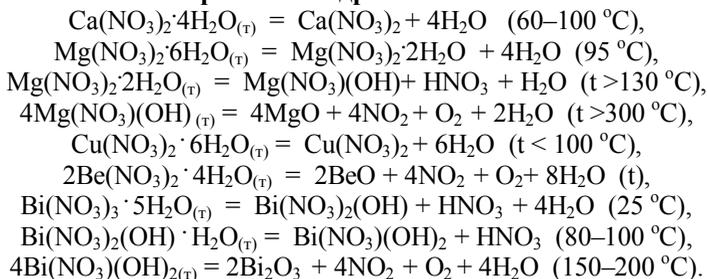
	Ме между Li и Mg	$\text{MeNO}_2 + \text{O}_2$
MeNO_3	Ме от Mg по Cu, Li	$\text{MeO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
	Ме правее Cu	Me, NO_2 , O_2

• **Нитраты $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ при нагревании до температуры плавления частично возгоняются без разложения.**

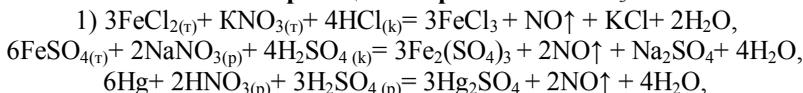
• **Разложение нитрата аммония при разных температурах:**



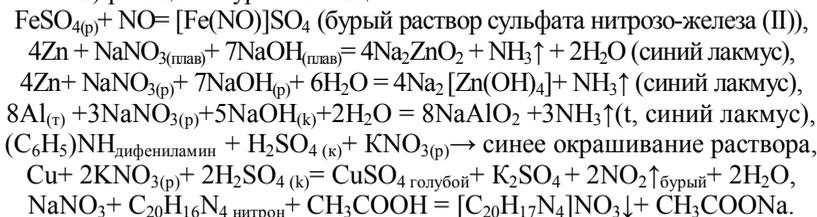
•Разложение кристаллогидратов солей:



•Аналитические реакции нитрат-аниона NO_3^- :



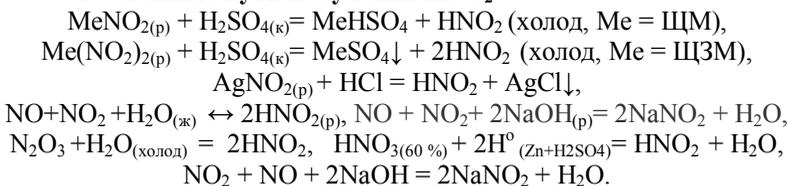
2) реакция «бурого кольца»:



•Азотистая кислота HNO_2 :

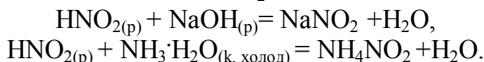
Одноосновная слабая; существует только в сильно разбавленных водных растворах при низкой температуре; окислительные свойства преобладают; sp^2 -гибридизация.

•Возможные пути получения HNO_2 :

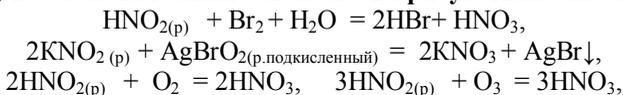


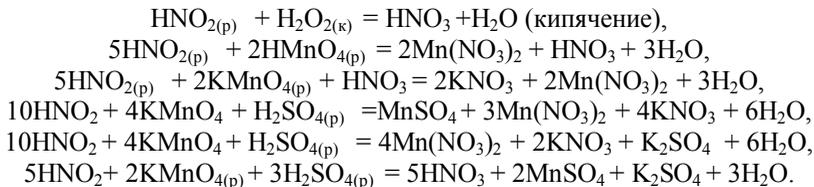
•Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства

1) кислотные свойства HNO_2 :

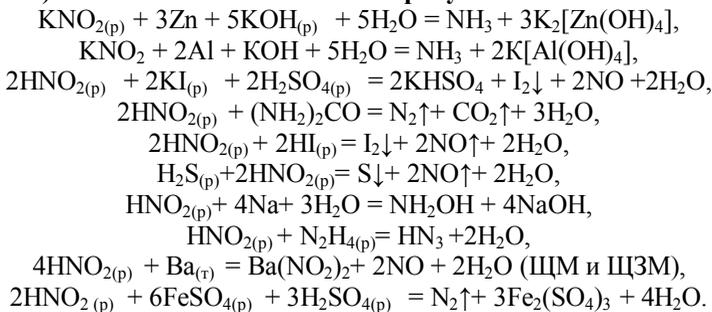


2) восстановительные свойства в присутствии окислителей:

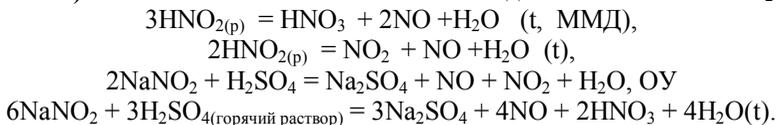




3) окислительные свойства в присутствии восстановителей:

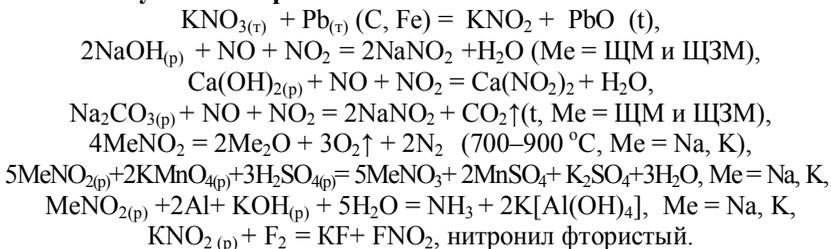


4) окислительно-восстановительная двойственность HNO_2

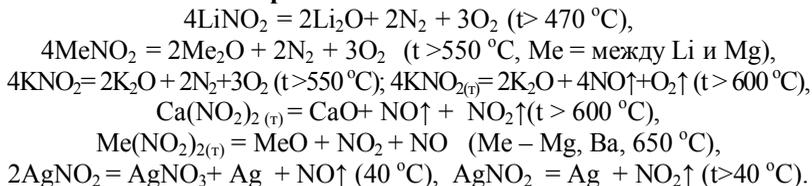


• Получение и свойства солей азотистой кислоты

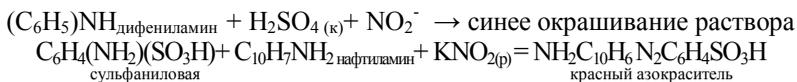
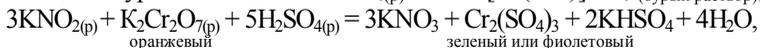
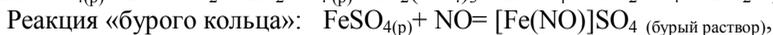
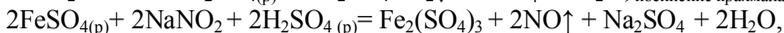
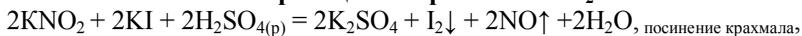
Получение нитритов:



Разложение нитритов:



• **Аналитические реакции нитрит-иона NO₂⁻:**



Реакции для нитрат-ионов NO₃⁻ характерны и для нитрит-ионов NO₂⁻.

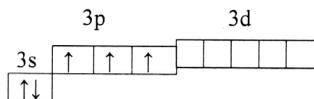
Азотноватистая кислота H₂N₂O₂ (HO–N=N–OH) – белые кристаллы в виде листочков; в сухом состоянии чрезвычайно взрывчаты. Она легко растворяется в воде, образуя слабую кислоту. В водном растворе разлагается: H₂N₂O₂ = H₂O + N₂O. Этот процесс необратим, и поэтому N₂O нельзя рассматривать как ангидрид азотноватистой кислоты.

В водном растворе нейтрализуется щелочью с образованием кислых солей – гипонитритов MH[N₂O₂] и нейтральных гипонитритов M₂[N₂O₂], которые в свободном состоянии устойчивее, чем легко разлагающиеся кислые гипонитриты. Водой сильно гидролизуются.

H₂N₂O₂ образуется при восстановлении солей азотной или азотистой кислоты или оксида азота в водных растворах амальгамой натрия. Ее можно также получить и осторожным окислением гидросиламина или же конденсацией гидросиламина с азотистой кислотой, однако с плохими выходами.

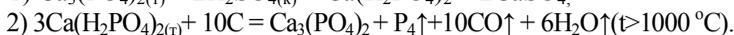
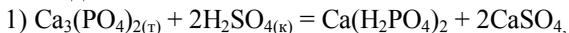
1.6. Химия фосфора

Фосфор имеет аллотропные модификации: **белый** фосфор [P₄ – бесцветное прозрачное воскообразное вещество; на воздухе окисляется и светится; в воде мало растворим; хранят под водой; молекулярная кристаллическая решетка – в узлах находятся тетраэдрические молекулы; сильный яд с запахом чеснока; плавится при 44 °С; характерна высокая реакционная способность]; **красный** фосфор [P_n – красно-фиолетовое твердое вещество без запаха; на воздухе медленно окисляется; не светится; не ядовит; полимерное вещество; при нагревании сублимируется; в воде не растворим; низка реакционная способность; кристаллическая решетка атомная]; **черный** фосфор [похож на графит; мягкий и жирный на ощупь; полупроводник; в воде не растворим, без запаха; имеет среднюю реакционную способность]; является р-элементом и в соответствии с электронным строением 1s² | 2s²p⁶|3s²p³ | имеет пять валентных орбиталей (отличие от азота):



●Получение фосфора

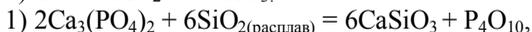
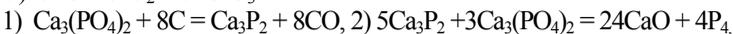
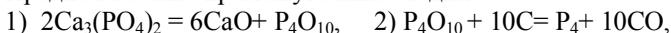
●метод Шеелле:



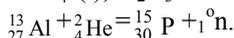
●метод Веллера:



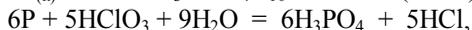
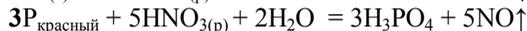
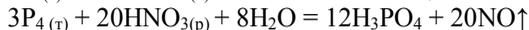
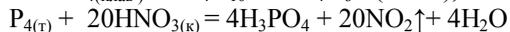
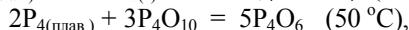
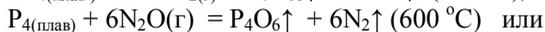
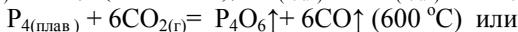
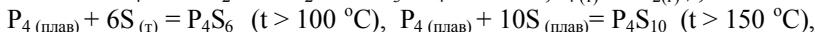
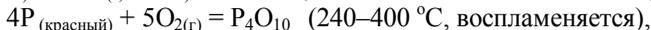
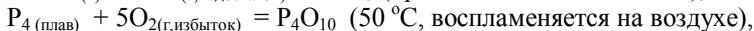
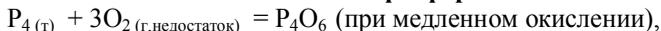
Предполагаемые промежуточные стадии:

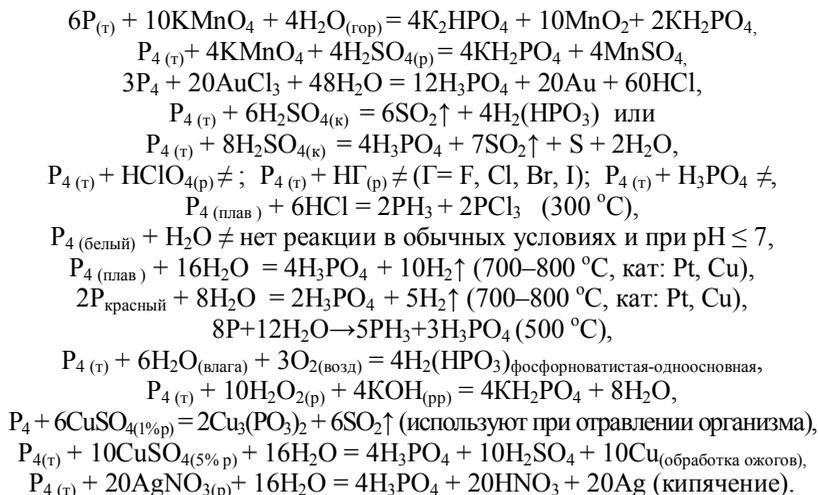


● Другие методы получения:

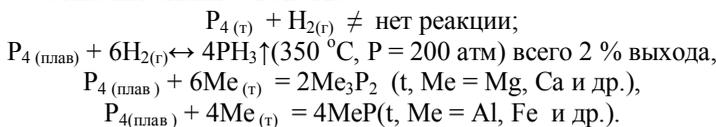


● Восстановительные свойства фосфора:

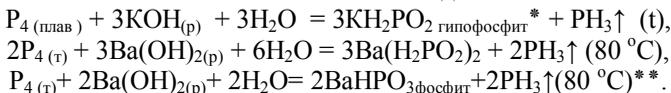




•Окислительные свойства:



•Окислительно-восстановительная двойственность:



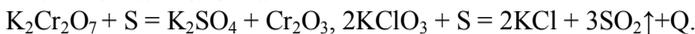
*Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 – одноосновная, поэтому замещается только один моль атома водорода. **Побочная реакция.

Использование фосфора в спичечном производстве:

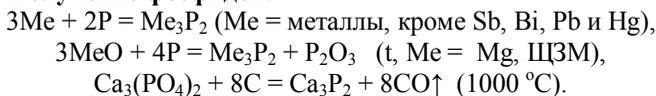
– спичечная коробка:



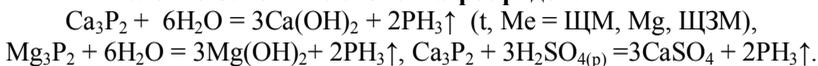
– спичечная головка:



•Получение фосфидов:

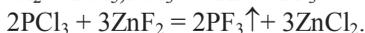
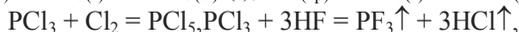
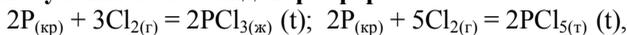
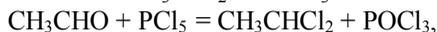
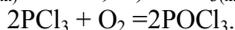
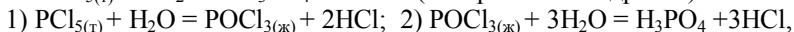


•Кислотно-основные свойства фосфидов:

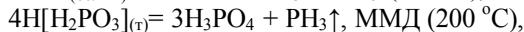
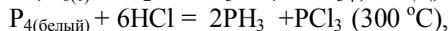
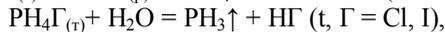
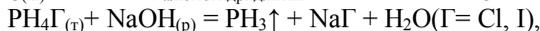
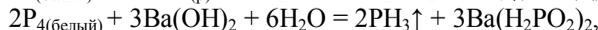
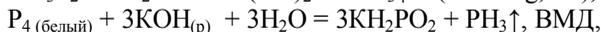
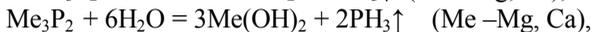
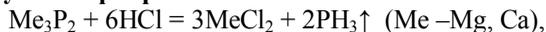


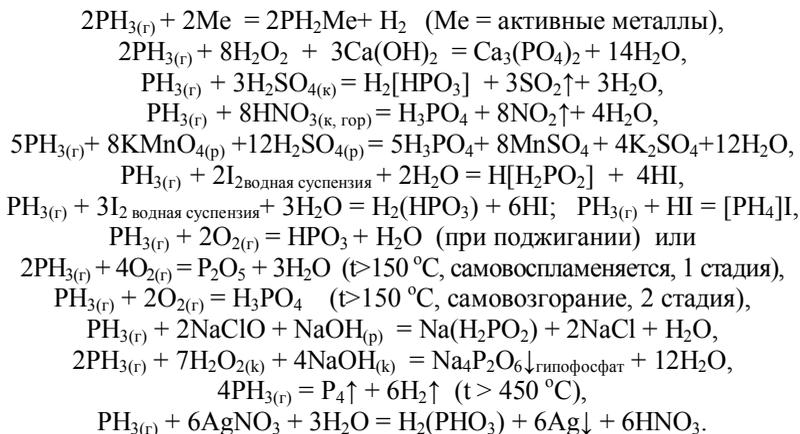
• Галогениды фосфора:

(PF₃, PF₂Cl, PFCl₂, PCl₃, PF₂Br, PBr₂, PBr₃, PI₃, PF₅, PCl₅, PBr₅).

• Получение галогенидов фосфора:**• Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства галогенидов фосфора:****• Фосфин PH₃**

PH₃ – ядовитый бесцветный газ с запахом чеснока; сильный восстановитель; в водных растворах практически не проявляет основных свойств, образует соли только с сильными кислотами. Разложение богатых фосфором органических веществ без доступа воздуха с образованием PH₃ и последующее окисление его кислородом воздуха является причиной «блуждающих огней» на кладбищах и болотах; sp³-гибридизация; вал. угол-94°.

• Получение фосфина**• Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства фосфина:**

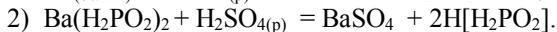
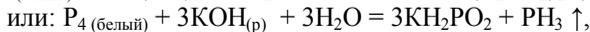
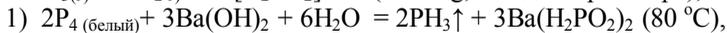
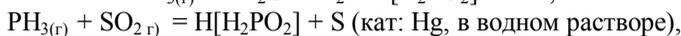
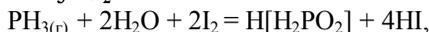


•Соединения фосфора (+1):

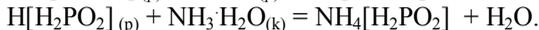
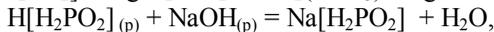
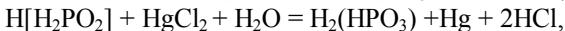
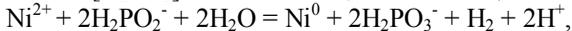
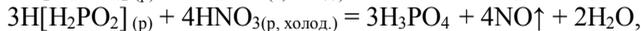
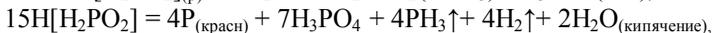
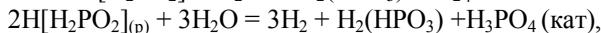
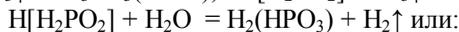
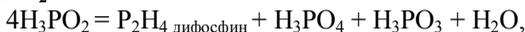
•Фосфорноватистая (фосфиновая) кислота H_3PO_2 или $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$

H_3PO_2 – бесцветные кристаллы; одноосновная кислота средней силы; сильный восстановитель; соли – гипофосфиты.

•Получение H_3PO_2

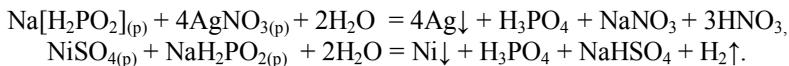


•Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_3PO_2 :



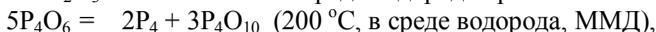
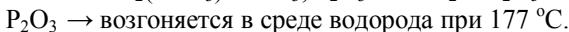
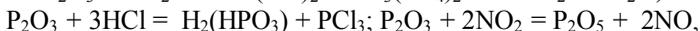
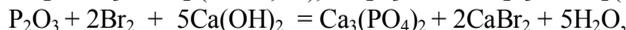
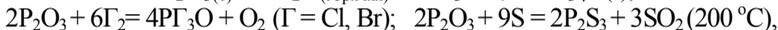
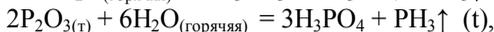
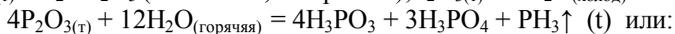
•Аналитические реакции ионов H_2PO_2^- :





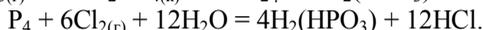
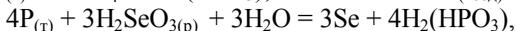
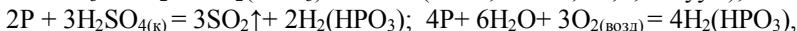
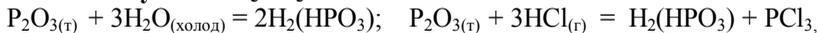
• **Соединения фосфора (+3)**

• **Оксид фосфора (III), триоксид дифосфора P_2O_3 или P_4O_6** – белая кристаллическая масса; плавится при 23,8 °С; кислотный оксид; сильный восстановитель; реагирует с водой.

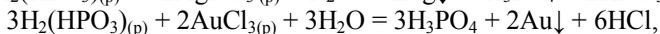
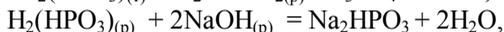
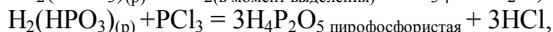
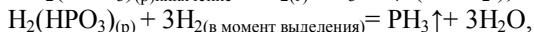
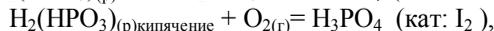
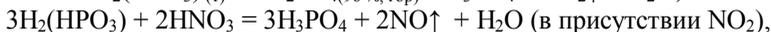
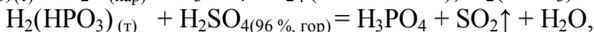
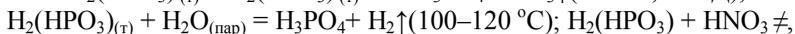
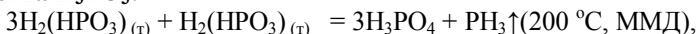


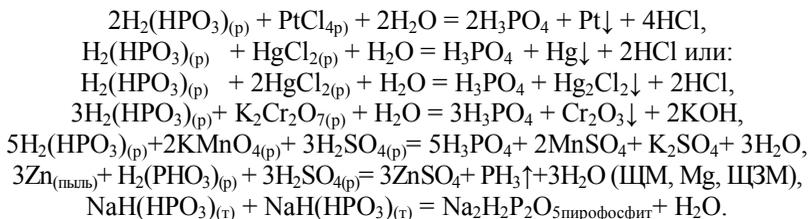
• **Фосфористая (фосфоновая) кислота H_3PO_3 или $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$** – двухосновное средней силы бесцветное твердое легко растворимое в воде вещество; сильный восстановитель; соли – фосфиты нерастворимы в воде, кроме солей щелочных металлов.

• **Получение H_3PO_3 :**

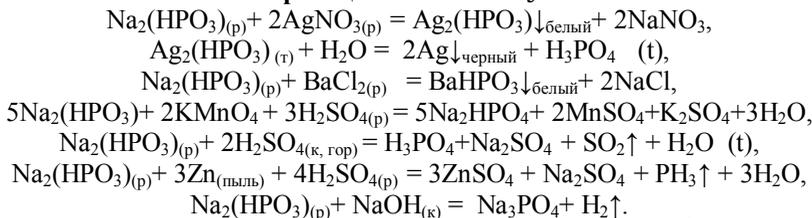


• **Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства H_3PO_3 :**



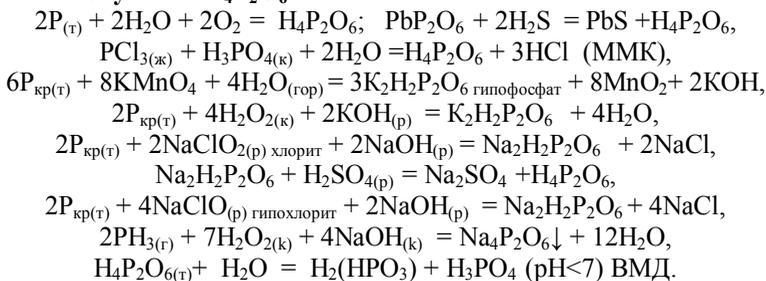


• **Аналитические реакции ионов HPO_3^{2-} :**



• **Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2^{+4}\text{O}_6$** – четырехосновная кислота; образует средние и кислые соли – гипофосфаты, кристаллизуется из водного раствора в виде дигидрата.

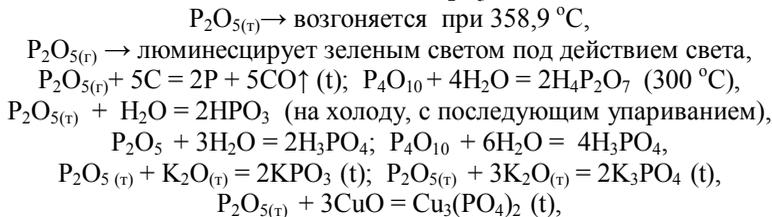
• **Получение $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ее солей:**

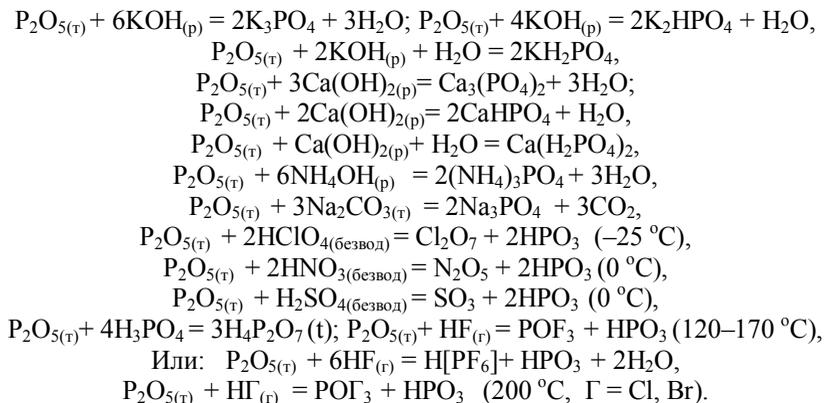


• **Химические свойства соединений Р (+5)**

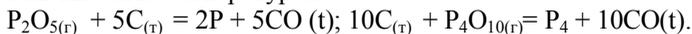
Пентаоксид дифосфора, оксид фосфора (V) P_2O_5 или P_4O_{10} – белое кристаллическое вещество (снегообразная масса); возгорается при 358,9 °С; три модификации: аморфная, стеклообразная и кристаллическая; жадно соединяется с водой; эффективный осушитель.

• **Кислотно-основные свойства P_2O_5 :**





Внимание! Реакции восстановления фосфора могут идти только при очень высоких температурах:

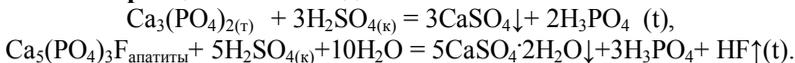


•Ортофосфорная кислота H_3PO_4

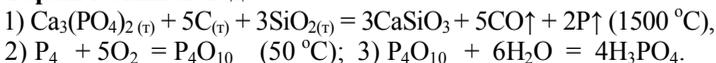
Бесцветные кристаллы H_3PO_4 плавятся при $42,35^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде, кислота средней силы по первой ступени диссоциации, слабая и очень слабая по второй и третьей ступени соответственно, sp^3 -гибридизация; изолированные тетраэдры, PO_4^{3-} – sp^3 -гибридизация; метафосфорная кислота HPO_3 – слабая.

•Получение H_3PO_4

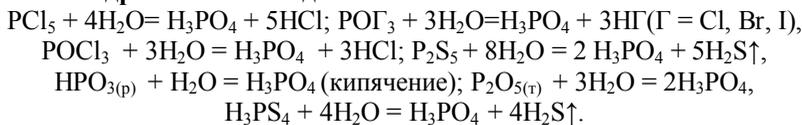
Экстракционный метод:



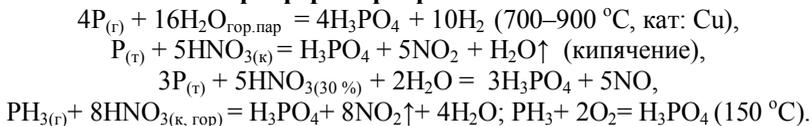
Термический метод:



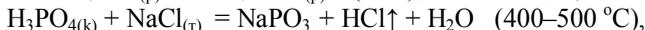
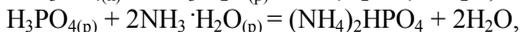
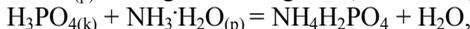
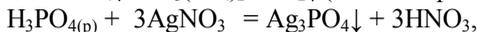
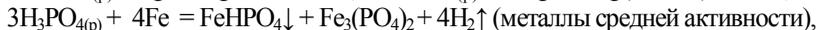
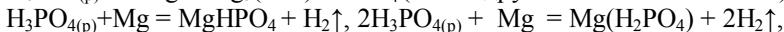
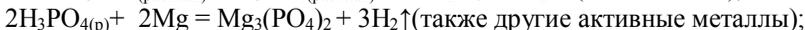
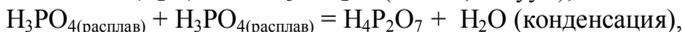
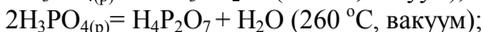
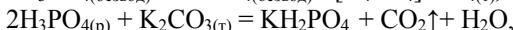
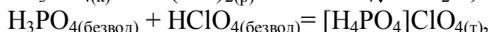
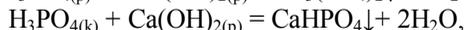
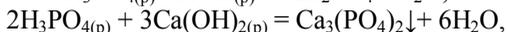
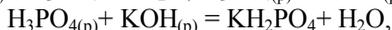
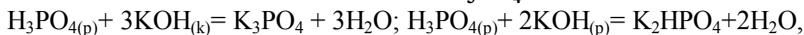
Гидролизный метод:



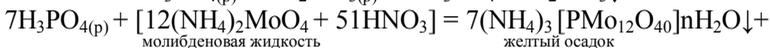
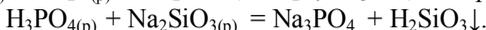
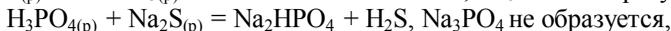
Окислением фосфора и фосфина:



***Кислотно-основные свойства H₃PO₄:**

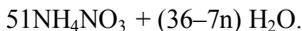


Внимание! H₃PO₄ – по первой ступени диссоциации сильнее следующих слабых кислот: HF, HNO₂, CH₃COOH, H₂CO₃, H₂S, H₂SiO₃:

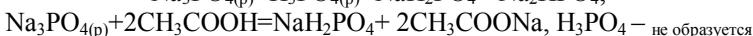
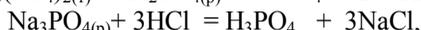
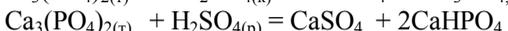
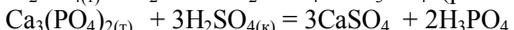
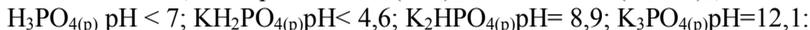


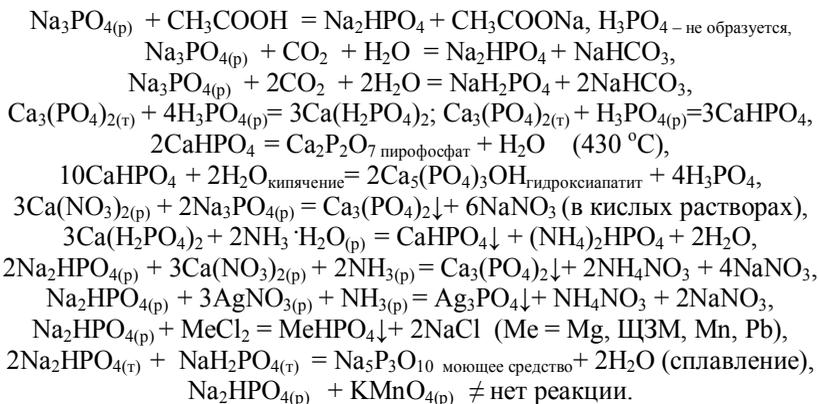
молибденовая жидкость

желтый осадок



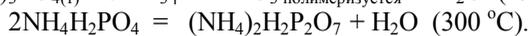
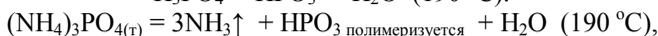
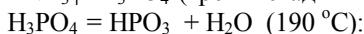
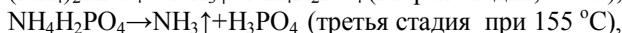
***Соли ортофосфорной кислоты – фосфаты – средние соли H₃PO₄;** в воде не растворимы (кроме солей ЦМ); растворимость кислых солей выше, чем средних: Ca₃(PO₄)₂ < CaHPO₄ < Ca(H₂PO₄)₂;



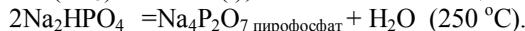
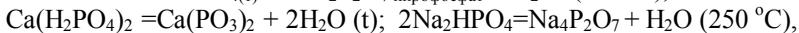


•Разложение фосфатов:

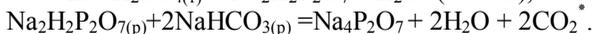
1) последовательное разложение $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4_{(\text{т})}$:



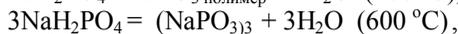
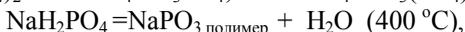
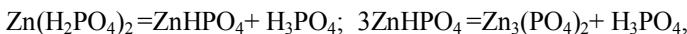
2) разложение гидрофосфатов:



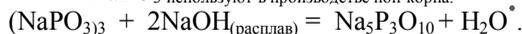
3) разложение дигидрофосфатов:



*Реакцию используют в хлебопекарной и кондитерской промышленности.

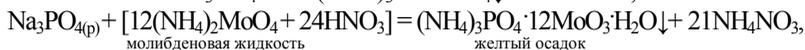
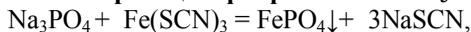


* NaPO_3 используют в производстве поп-корна.

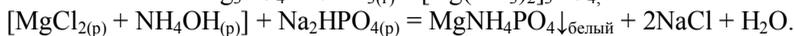
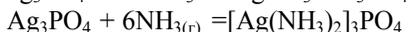
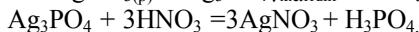
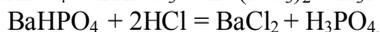
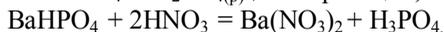
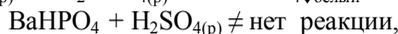
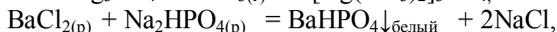
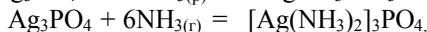
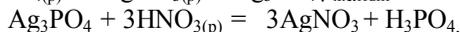
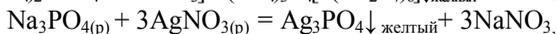
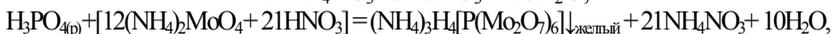
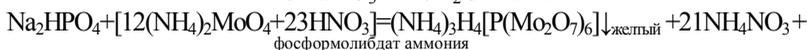
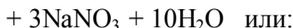
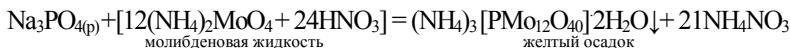


* $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ входит в состав моющих средств.

•Аналитические реакции фосфат-ионов и H_3PO_4 :

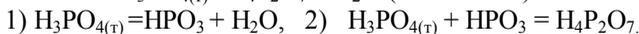
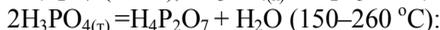


+ 3NaNO_3 или:

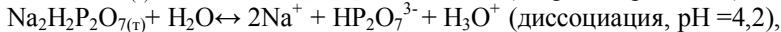
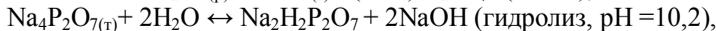
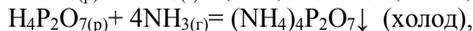
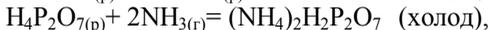
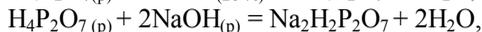
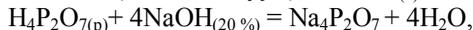
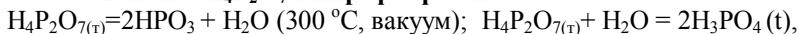


• **Дифосфорная (пирофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$** – белое аморфное или кристаллическое вещество; сильнее, чем H_3PO_4 ; соли – пирофосфаты.

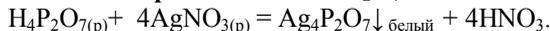
• **Получение $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:**



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

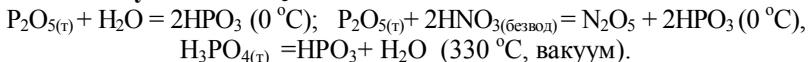


• **Аналитическая реакция ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$:**

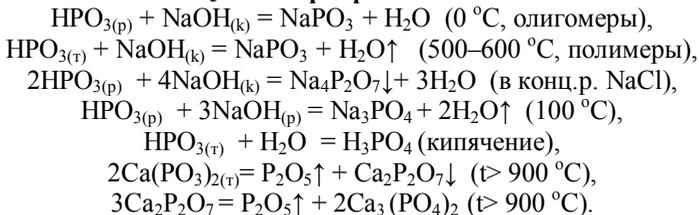


• **Метафосфорная кислота HPO_3 , или полиметафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$** – кислоты средней силы; белые стекловидные гигроскопичные вещества; в раствор переходят в виде полимеров; хорошо растворяются в холодной воде, а в кипящей воде разлагаются; ядовиты, sp^3 -гибридизация.

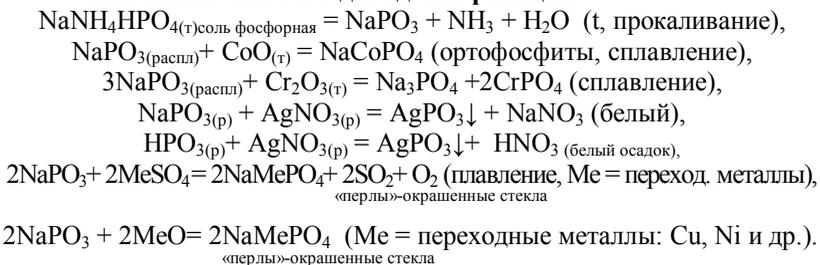
• **Получение HPO_3 :**



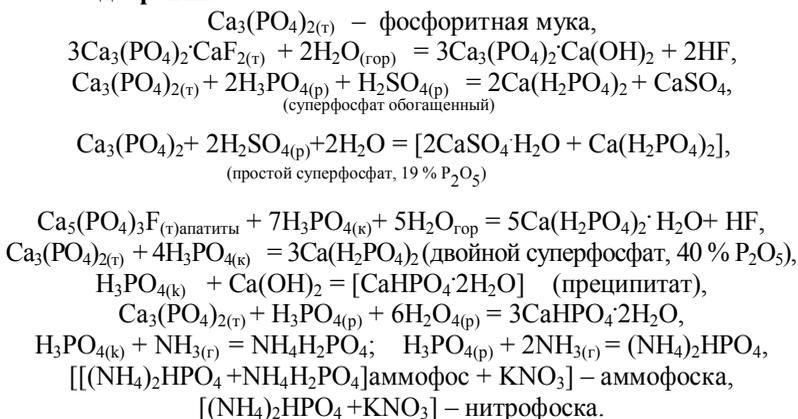
• **Свойства HPO_3 и метафосфатов:**



• **Аналитические методы идентификации:**

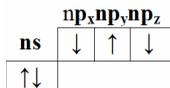


• **Удобрения:**

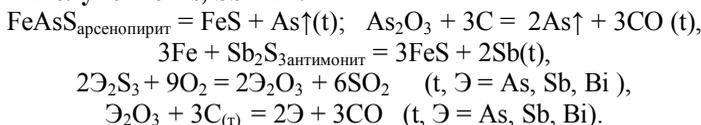


1.7. Химия мышьяка, сурьмы и висмута

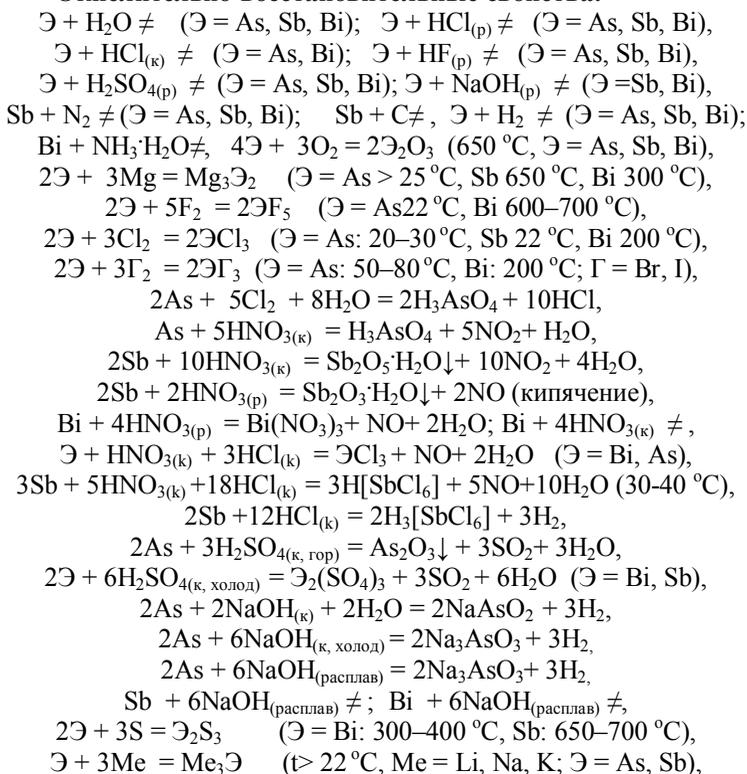
Желтый мышьяк – неметалл, металлический или серый мышьяк – с металлическим блеском и электропроводностью; черный мышьяк – неметалл, при нагревании сублимируется; не растворим в воде; сильный яд; сурьма – серебристо-белый металл с металлическим блеском; плохой тепло- и электропроводник; висмут – розовато-белый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

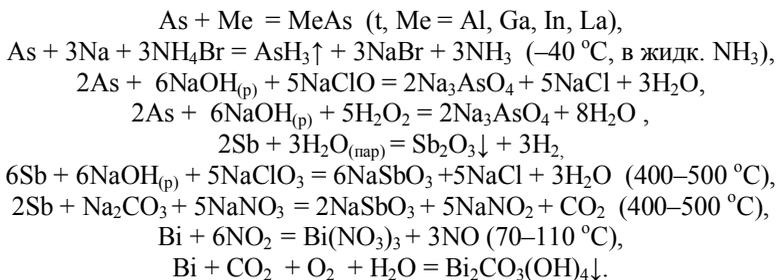


•Получение As, Sb и Bi:



•Окислительно-восстановительные свойства:

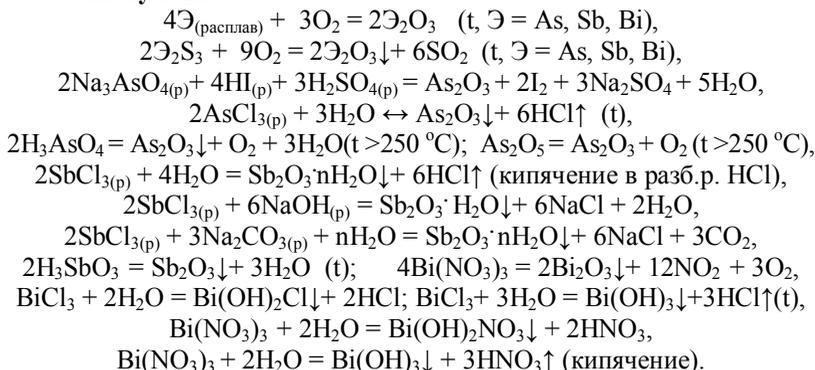




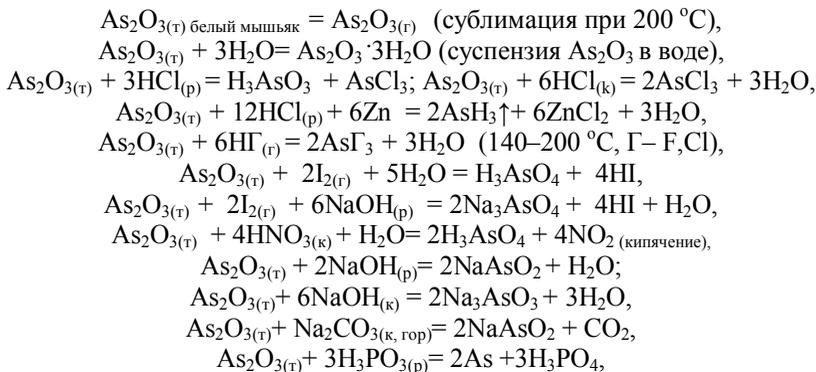
• Оксиды Э(III)

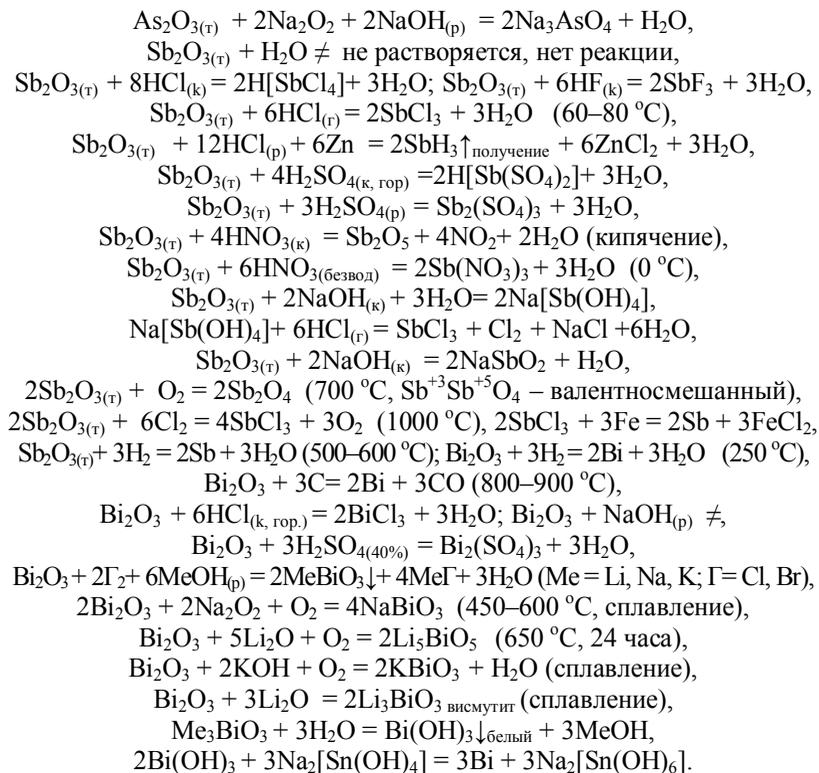
As_2O_3 – плохо растворимый в воде кислотный оксид; белое вещество – «белый мышьяк»; плохо растворим в воде; Sb_2O_3 – амфотерный с преобладанием основных свойств; Bi_2O_3 – основной оксид, в воде нерастворимый.

• Получение:

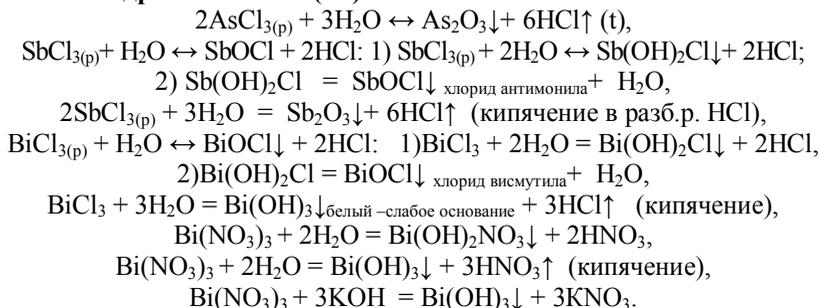


• Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства:

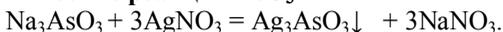




• Гидролиз солей Э (III):



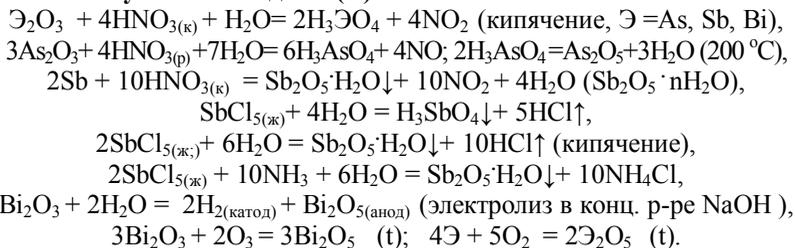
• Аналитические реакции AsO₃³⁻:



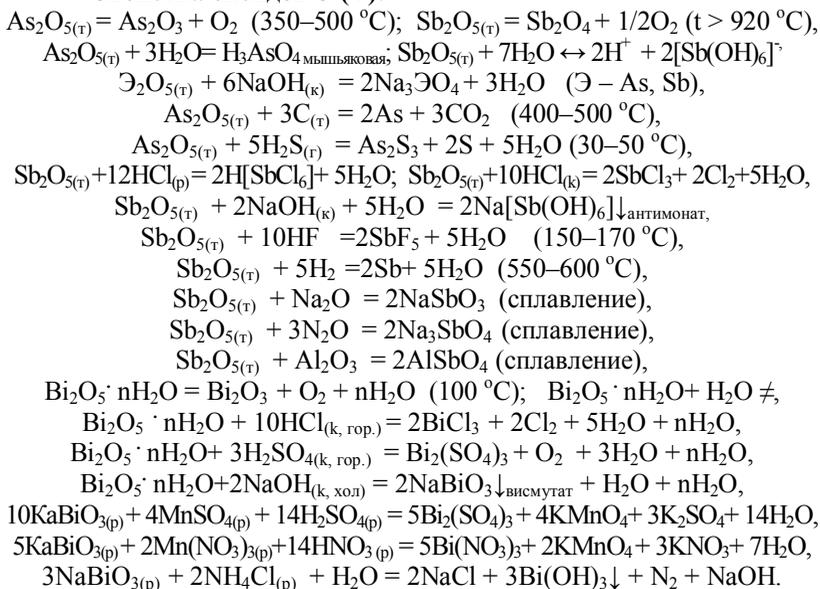
• Оксиды Э (V)

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

•Получение оксидов Э(V):

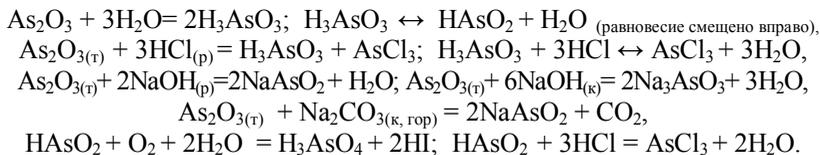


•Свойства оксидов Э (V):



•Гидроксид мышьяка (III)

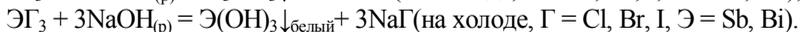
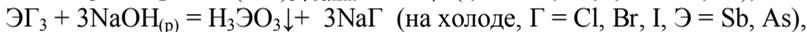
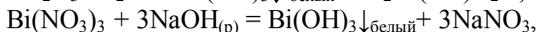
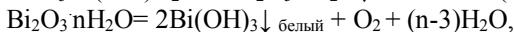
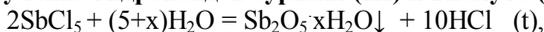
$\text{As}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид с преобладанием кислотных свойств; ортомышьяковистая кислота H_3AsO_3 существует только в водных растворах в равновесии с метаммышьяковистой кислотой HAsO_2 ; является слабой; проявляет слабые признаки амфотерности, сильный восстановитель.



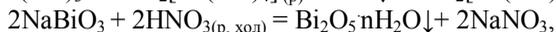
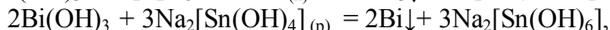
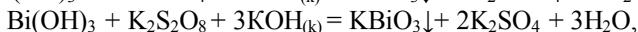
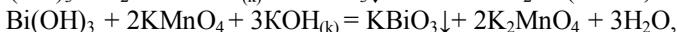
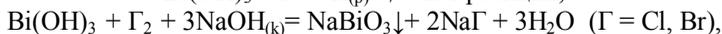
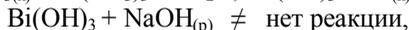
• Гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III)

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

• Получение гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III):



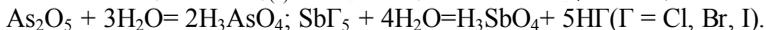
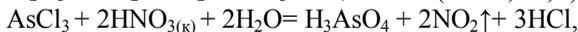
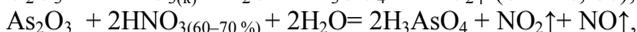
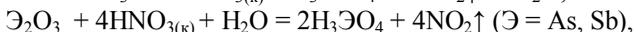
• Свойства гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III):



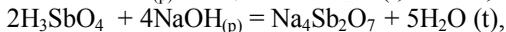
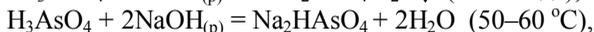
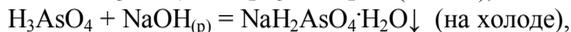
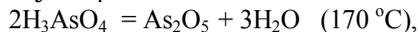
• Мышьяковая кислота H_3AsO_4 – трехосновная кислота средней силы; белое твердое вещество; хорошо растворима в воде.

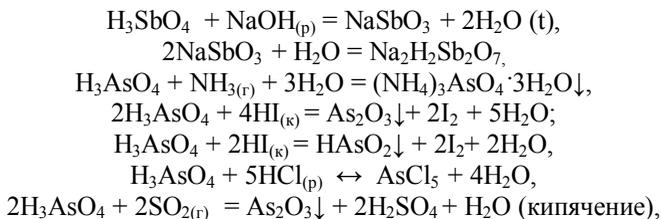
• Сурьмяная кислота H_3SbO_4 (условная формула) – слабая кислота; вещество белого цвета.

• Получение H_3SbO_4 :

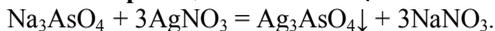


• Свойства H_3SbO_4 :





• **Аналитические реакции ионов AsO_4^{3-} :**

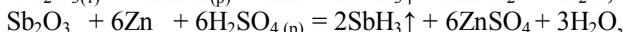
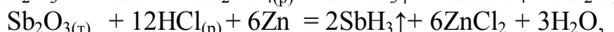
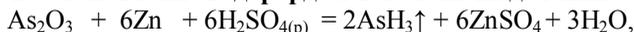


• **Соединения As (III), Sb (III), Bi (III) с водородом – гидриды**

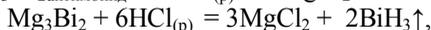
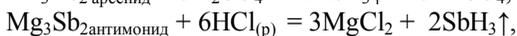
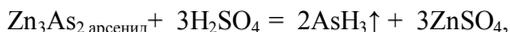
Арсин AsH_3 – бесцветный ядовитый газ с чесночным запахом, мало растворимый в воде; стибин SbH_3 – бесцветный ядовитый газ; висмутин BiH_3 – разлагается при комнатной температуре.

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

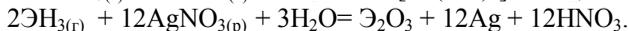
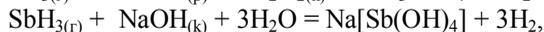
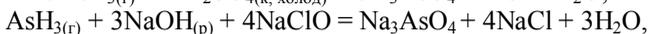
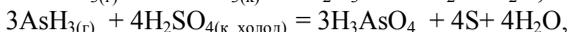
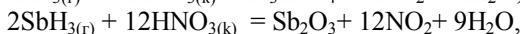
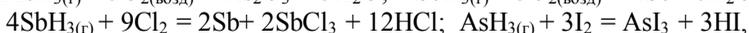
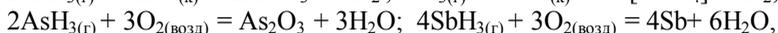
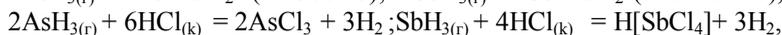
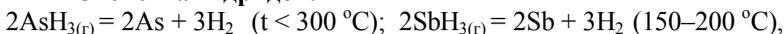
– **восстановление водородом в момент выделения:**



– **вытеснение кислотами:**

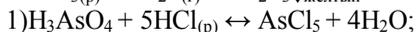
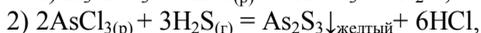
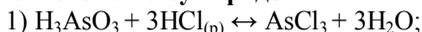


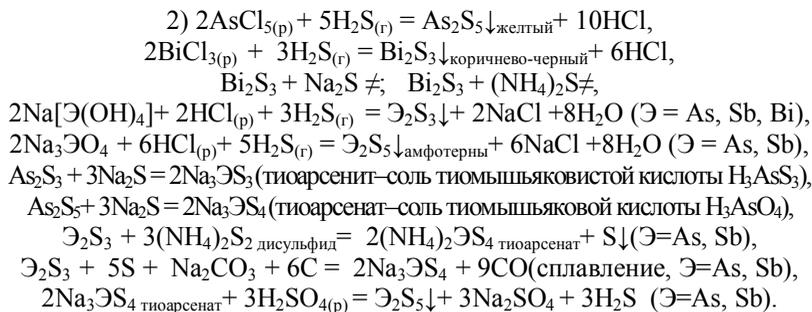
• **Свойства гидридов:**



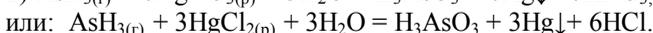
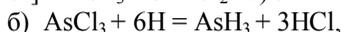
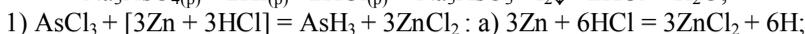
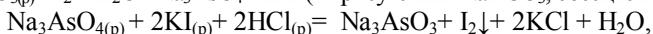
• **Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута:**

• **Получение и свойства сульфидов:**

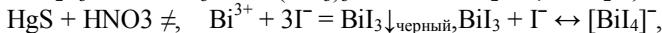
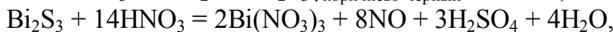
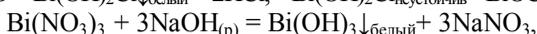




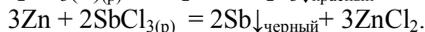
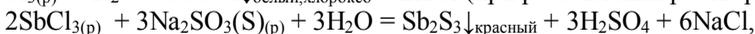
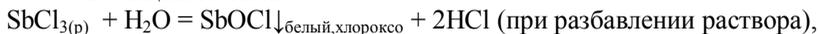
• Реакции катионов As³⁺ и As⁵⁺:



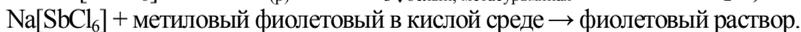
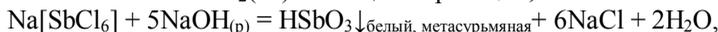
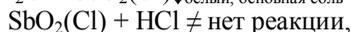
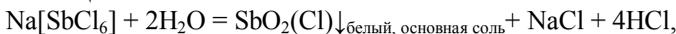
• Реакции катиона Bi³⁺:



• Реакции катиона Sb³⁺:



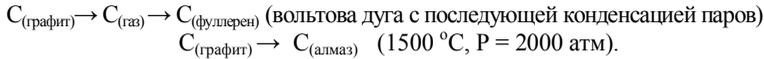
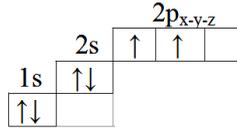
• Реакции катиона Sb⁵⁺:



3.8. Химия углерода

Аллотропные модификации: 1) алмаз [атом. крист. реш.; sp³-гибридизация; прозрачные бесцветные кристаллы]; 2) графит [атом. крист. реш.; структура слоистая; sp²-гибридизация; темно-серое вещество; мягкий материал; проводник, t_{пл} = 3750 °C]; 3) карбин [sp-гибриди-

зация; полимерные линейные молекулы; простые и кратные связи чередуются]; 4) фуллерены получены конденсацией паров графита [C_{60} – C_{70} , мол. крист. реш.; sp^3 - и sp^2 -гибридизации атомов углерода, полупроводник; $t_{пл} = 500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$]; 5) лонсдейлит – структура его кристаллической решетки напоминает структуру решетки алмаза; элементарная ячейка содержит четыре атома углерода, а алмаза – восемь; в химических реакциях кристаллическая решетка алмаза разрушается, а графита – нет; электронное строение: $1s^2 2s^2 p^2$; электронно-графическая формула:



Алмаз – чрезвычайно устойчивая форма углерода; не переходит при обычных условиях в графит. Имеется в виду кинетическая устойчивость алмаза, т.к. термодинамически более устойчивой формой углерода является графит. При нагревании алмаза без доступа воздуха выше температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ начинается его переход в графит. Из алмазов с особой огранкой, специально выявляющей его блеск, изготавливают **бриллианты**, сверкающие всеми цветами радуги в отраженном свете. Бриллианты – очень дорогие драгоценные камни (масса бриллианта измеряется в каратах, 1 карат = 0,2 г). В отличие от графита алмаз не проводит электрический ток.

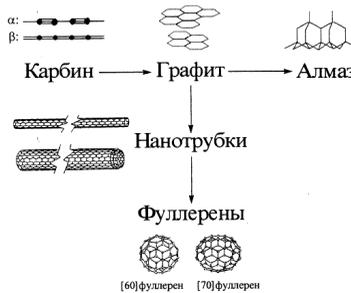
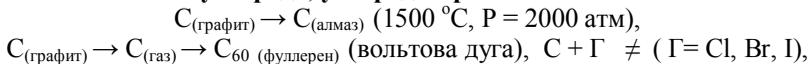
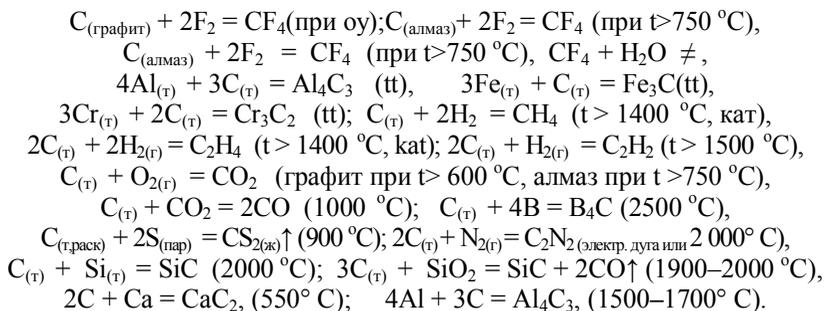


Рисунок. Кристаллические решетки аллотропных модификаций углерода
 $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} = ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$, в атмосфере

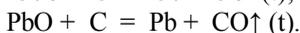
•Свойства углерода, углеродотермия:





Внимание! При высокой температуре углерод восстанавливает оксиды металлов частично или полностью.

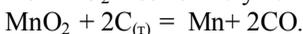
• Металлы правее алюминия в ряду стандартных электродных потенциалов (СЭП) из их оксидов восстанавливаются углеродом до свободного состояния:



Оксид цинка восстанавливается при сильном нагревании.



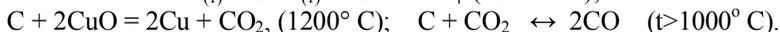
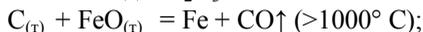
Восстановление из MnO_2 возможно уже при $600^\circ C$:



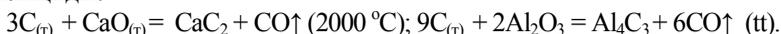
Восстановление оксидов MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 термодинамически возможно при температурах 1500 , 1100 и $950^\circ C$ соответственно, но при $1500^\circ C$ образуются карбиды:



Восстановление оксида Cr_2O_3 возможно выше $1250^\circ C$.



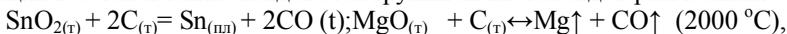
• Оксиды активных металлов до алюминия образуют карбиды и силициды:



К легковосстановимым относят оксиды, которые являются менее прочными, чем низший оксид железа FeO : Cu_2O , NiO , CoO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 и др. Эти реакции необратимы и экзотермичны.

К средневосстанавливаемым относят оксиды, близкие по прочности к FeO : Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , WO_2 , MoO_2 и др. Эти реакции обратимы, слабо экзотермичны или слабо эндотермичны.

К трудновосстановимым относятся оксиды, которые являются значительно более прочными, чем FeO : MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются эндотермическими.

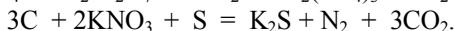
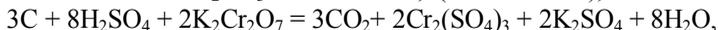
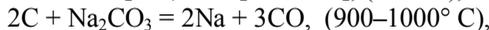
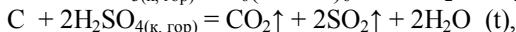
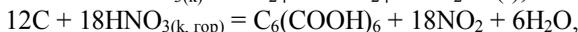
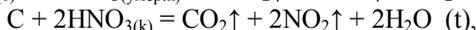
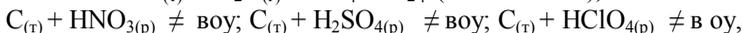
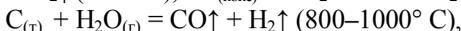
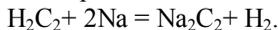




С углеродом и кремнием соединяется непосредственно только литий:



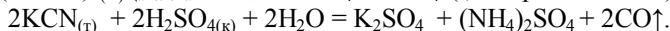
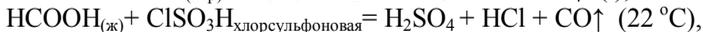
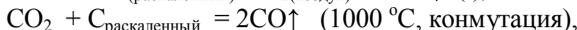
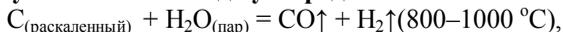
Калий, рубидий и цезий карбиды не образуют. Na_2C_2 и его аналоги могут быть получены по реакции:



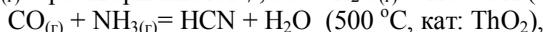
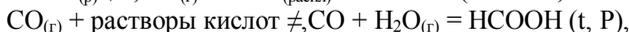
• Монооксид углерода, оксид углерода (II) $\text{C}\equiv\text{O}$

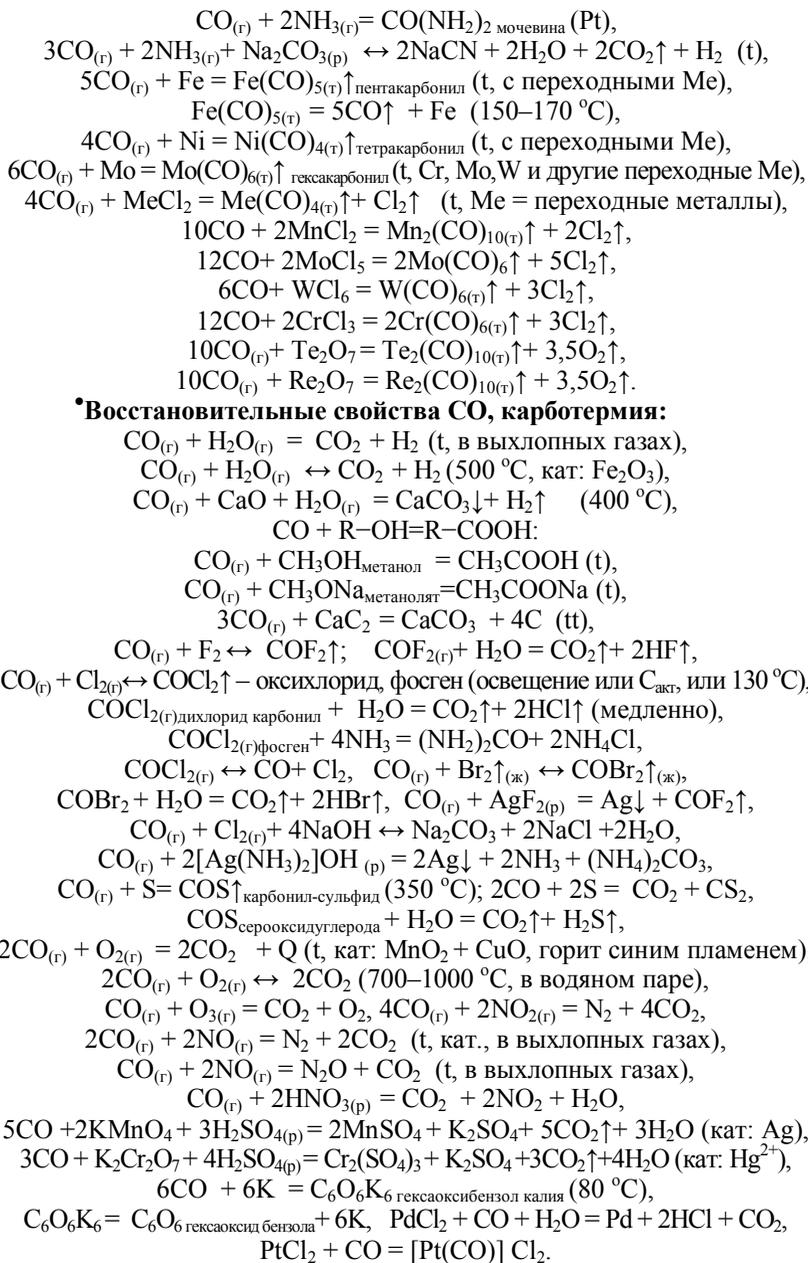
CO – бесцветный очень ядовитый газ без запаха (угарный газ блокирует гемоглобин); в воде не растворим и с ней не взаимодействует; несолеобразующий оксид; характерны реакции окисления и присоединения, CO – сильный восстановитель, но ввиду прочной связи в данной молекуле окислительно-восстановительные процессы с участием CO протекают быстро только при высокой температуре; одна из тройной связи образована по донорно-акцепторному, а две – по обменному механизму.

• Получение монооксида углерода CO:



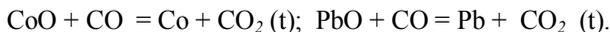
• Химические свойства CO:



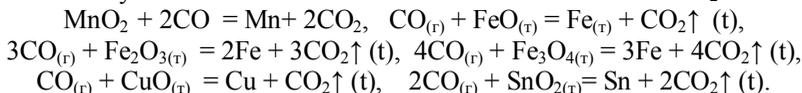


Внимание! При высокой температуре CO восстанавливает оксиды металлов частично или полностью.

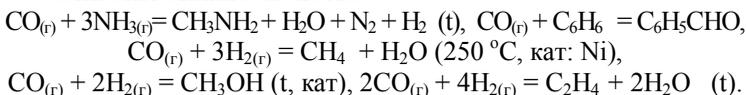
•Металлы правее алюминия в ряду стандартных электродных потенциалов (СЭП) из их оксидов восстанавливаются монооксидом углерода:



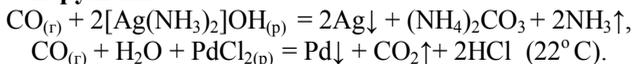
Получение Mn возможно только восстановлением MnO_2 :



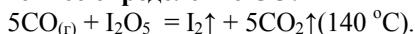
•**Окислительные свойства:**



•**Обнаружение CO:**

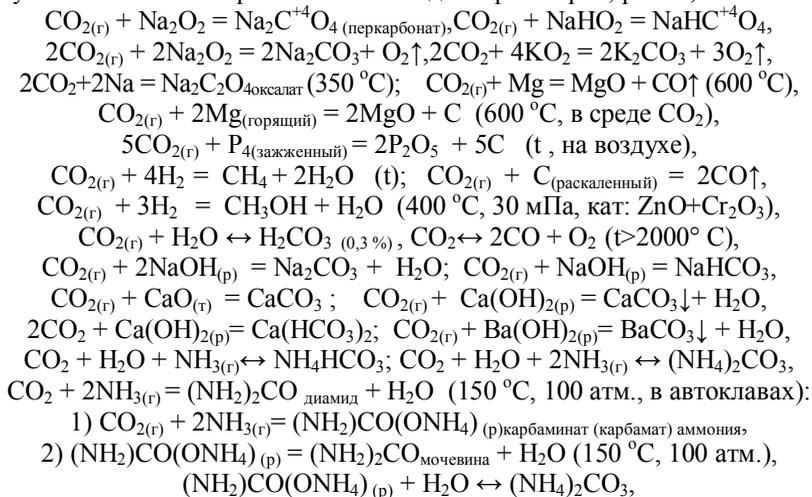


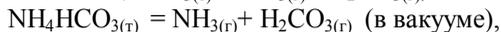
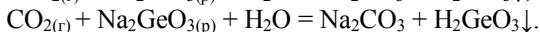
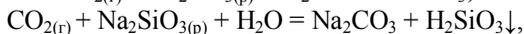
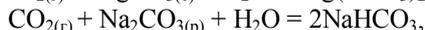
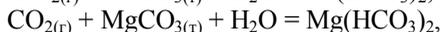
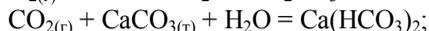
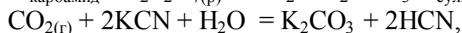
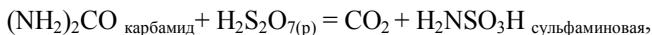
•**Количественное определение CO:**



•**Диоксид углерода CO_2 , оксид углерода (IV), Угольная кислота**

CO_2 – газ без цвета и запаха; в твердом виде – «сухой лед»; кислотный оксид; мало растворим в воде и обратимо взаимодействует с ней; равновесие сильно смещено в сторону углекислого газа; sp-гибридизация; валентный угол 180° ; угольная кислота очень слабая; существует только в сильноразбавленных водных растворах; pH = 3,7.

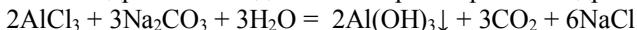




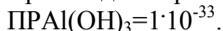
• **Процессы взаимодействия слабых оснований с водными насыщенными растворами углекислого газа [27]**

Угольная кислота со слабыми основаниями в большинстве случаев образует только основные карбонаты. Средние карбонаты образуются в тех случаях, когда произведения растворимости карбонатов больше, чем оснований, в противном случае преимущественно образуются основные карбонаты, что связано с гидролизом карбонатов. Действие карбонат-ионов на растворы, содержащие гидролизующиеся катионы (Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.), приводит к образованию основных карбонатов, например $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$.

В присутствии сильно гидролизующихся катионов с большим поляризующим действием (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) протекают реакции взаимного усиления гидролиза с выделением нерастворимых гидроксидов:



с очень низким значением произведения растворимости:



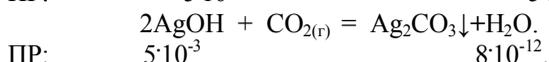
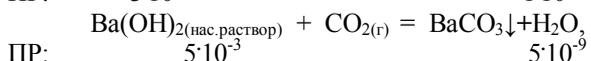
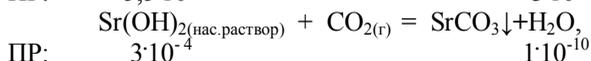
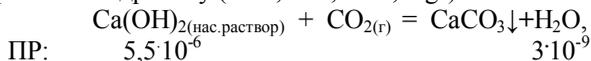
При нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком, содержащим значительное количество известняка, а также растворами соды некоторые ионы тяжелых металлов (Zn , Cu , Cd , Ni и др.) осаждаются в виде соответствующих основных карбонатов, которые менее растворимы в воде, чем соответствующие гидроксиды и карбонаты. Например, $\text{PPCuCO}_3 = 1,4 \cdot 10^{-10}$, $\text{PPCu}(\text{OH})_2 = 2,2 \cdot 10^{-20}$, $\text{PPCuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 = 1,7 \cdot 10^{-34}$, $\text{PP2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 = 1 \cdot 10^{-46}$. Существуют средние и кислые гидрокарбонаты. Из средних карбонатов в воде хорошо растворяются только соли щелочных металлов (кроме Li_2CO_3), аммония и Tl (I). Наиболее трудно растворимы карбонаты металлов (II). В результате значительного гидролиза по аниону их растворы имеют щелочную реакцию:



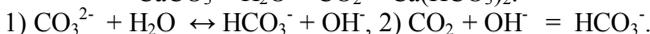
Кислые карбонаты хорошо растворимы в воде и образуют менее щелочную среду раствора:



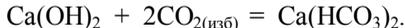
Осадки средних карбонатов образуются в тех случаях, когда их растворимость значительно меньше, чем соответствующих гидроксидов. Это имеет место для гидроксидов металлов, катионы которых не подвергаются гидролизу (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+):



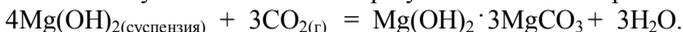
В избытке углекислого газа осадок среднего карбоната растворяется как за счет гидролиза карбонат-иона, так и за счет нейтрализации с образованием растворимого гидрокарбоната:



Поэтому можно записать:



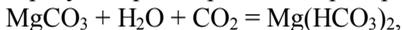
Соли слабых оснований при взаимодействии с растворенными карбонатами в результате гидролиза могут давать не средние, а основные карбонаты. Аналогично при насыщении суспензированных гидроксидов слабых оснований углекислым газом образуются основные карбонаты:



В этом случае средние карбонаты иногда удается осадить из водных растворов в присутствии большого избытка CO_2 :



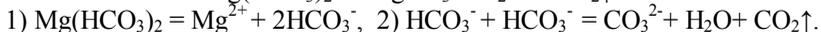
При дальнейшем действии избытка CO_2 на осадок среднего карбоната в растворе образуется растворимый гидрокарбонат:



что связано с процессами:



Гидрокарбонаты при легком нагревании вновь превращаются в средние карбонаты за счет внутримолекулярного (межионного) кислотно-основного взаимодействия:



При дальнейшем нагревании карбонаты разлагаются ($\text{BeCO}_3 > 180^\circ\text{C}$, $\text{MgCO}_3 = 350\text{--}540^\circ\text{C}$, $\text{CaCO}_3 = 900\text{--}1200^\circ\text{C}$, $\text{SrCO}_3 = 1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, $\text{BaCO}_3 = 1000\text{--}1360^\circ\text{C}$):

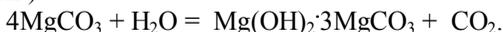


Чем активнее металл, тем выше температура разложения его карбоната. Карбонаты щелочных металлов устойчивы (кроме карбоната лития) и плавятся без разложения.

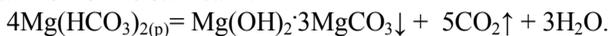
При кипячении воды имеют место следующие процессы:



за счет внутримолекулярного (межионного) кислотно-основного взаимодействия (см. выше). Однако MgCO_3 , в отличие от CaCO_3 , подвергается сильному гидролизу по катиону и аниону, поэтому при длительном кипячении имеет место реакция гидролиза с образованием основного карбоната (не $\text{Mg}(\text{OH})_2$) с низким значением произведения растворимости (ПР):



Так происходит потому, что $\text{ПРMgCO}_3 > \text{ПРMg}(\text{OH})_2 > \text{ПРMg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3$, т.е. образуется менее растворимое вещество. Окончательно можно записать:



Кроме этих процессов имеет место образование ржавого налета за счет реакций гидролиза и окислительно-восстановительной:



Здесь основной карбонат железа (III) не образуется, так как карбонат железа (III) не существует из-за сильного гидролиза, что связано с сильным поляризующим действием многозарядных катионов Fe^{3+} на воду.

Угольная кислота реагирует только с теми слабыми основаниями, произведение растворимости (ПР) которых больше или равно 10^{-22} .

В представленном ряду слабых оснований (указаны ПР)

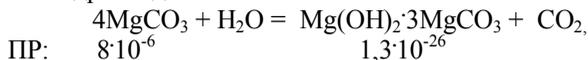
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{p})}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
$6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AuOH	$\text{Be}(\text{OH})_2$	//	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_3$		
$9 \cdot 10^{-20}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$	//	$1,4 \cdot 10^{-27}$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-32}$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$1,6 \cdot 10^{-44}$		

с угольной кислотой могут реагировать только те, которые расположены до гидроксида олова. При этом в основном образуются менее растворимые основные, а не средние карбонаты:

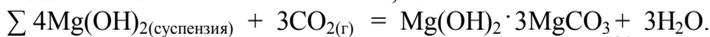


Осажденный карбонат магния в водном растворе сильно гидролизуются, поэтому образуются основные карбонаты состава $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2$,

произведение растворимости которых значительно меньше, чем у карбонатов и гидроксидов:



$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 8 \cdot 10^{-6} & 1,3 \cdot 10^{-26} \end{array}$$



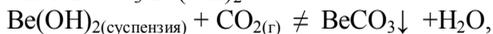
$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 1,8 \cdot 10^{-11} & 1,28 \cdot 10^{-26} \end{array}$$

При насыщении водной суспензии MgCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3$ углекислым газом происходит растворение осадка с образованием гидрокарбоната $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, существующего только в растворе:

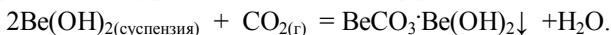


BeCO_3 при нормальных условиях неустойчив, разлагается, поэтому требует хранения в атмосфере CO_2 , в воде плохо растворим, однако подвергается сильному гидролизу.

При насыщении $\text{Be}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадает основной карбонат $\text{BeCO}_3 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$:



$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 8 \cdot 10^{-22} & 1 \cdot 10^{-3} \end{array}$$



$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 8 \cdot 10^{-22} & 8 \cdot 10^{-27} \end{array}$$

При пропускании большого избытка углекислого газа в осадок выпадает BeCO_3 :



так как имеет место реакция:

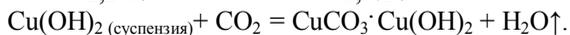


Карбонаты $\text{Cu}(\text{II})$ образуются при обменных реакциях в водных растворах между солями $\text{Cu}(\text{II})$ и растворимыми карбонатами, при этом вследствие сильного гидролиза CuCO_3 выделяются гидрокарбонаты составов $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит) и $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (азурит). Поэтому в водных растворах не удается получить средний карбонат меди.

При насыщении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ углекислым газом образуется также в основном основной, а не средний карбонат:



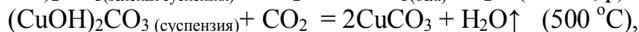
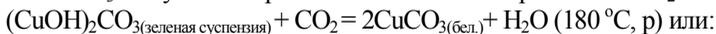
$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 2,2 \cdot 10^{-20} & 1,4 \cdot 10^{-10} \end{array}$$



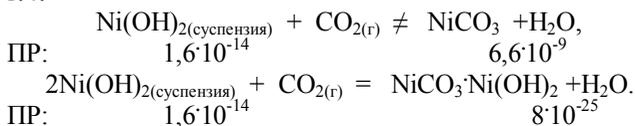
$$\text{ПР: } \begin{array}{cc} 2,2 \cdot 10^{-20} & 1,7 \cdot 10^{-34} \end{array}$$

Состав осаждающихся карбонатов зависит от температуры и концентрации реагентов.

CuCO_3 получают обработкой основных карбонатов CO_2 :

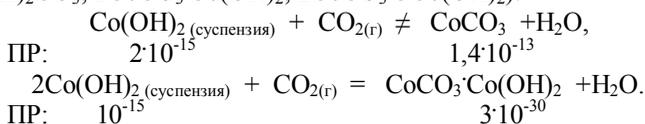


При насыщении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадают, в зависимости от условий, основные карбонаты различного состава от 5:1 до 1:4:

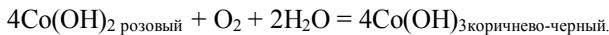


При действии Na_2CO_3 на растворы солей $\text{Co}(\text{II})$ образуются в зависимости от условий нерастворимые гидроксокарбонаты: $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$, $2\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ или $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$, красно-фиолетового цвета, разлагающиеся кипящей водой. CoCO_3 представляет собой кристаллический порошок розового, красного или зеленоватого цвета, не растворимый в воде.

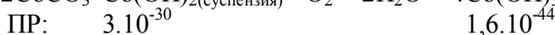
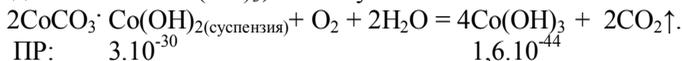
При насыщении $\text{Co}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадают, в зависимости от условий, основные карбонаты различного состава ($(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$, $2\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$):



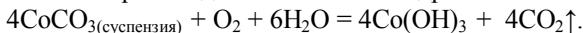
Но для кобальта характерны соединения в более устойчивой степени окисления (+3), поэтому $\text{Co}(\text{OH})_2$ медленно окисляется на воздухе:



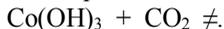
Из-за сильного гидролиза $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$ неустойчив в растворе и переходит также в $\text{Co}(\text{OH})_3$, поэтому можно записать:



Аналогично происходит окисление и гидролиз CoCO_3 :

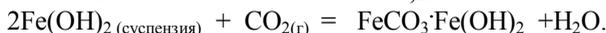
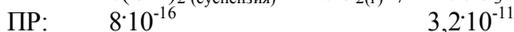
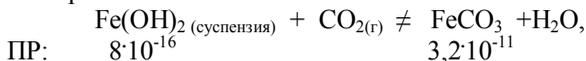


Из представленного нами ряда слабых оснований очевидно, что:

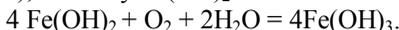


Те же самые реакции характерны и для соединений железа (II и III).

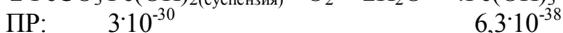
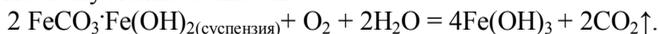
При насыщении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ углекислым газом в осадок выпадает основной карбонат:



Но для железа характерны соединения в более устойчивой степени окисления (+3), поэтому $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется на воздухе:



Поэтому можно записать:



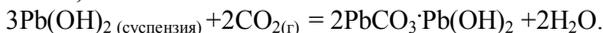
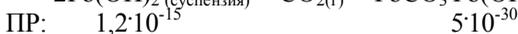
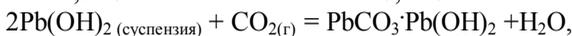
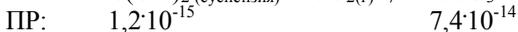
Аналогично происходит окисление и гидролиз FeCO_3 :



Из представленного нами ряда слабых оснований очевидно, что: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 \neq$.

Карбонат свинца (II) PbCO_3 (белый аморфный порошок, не растворимый в воде), получают пропусканием углекислого газа через суспензию основного ацетата свинца или обработкой ацетата свинца водой, насыщенной углекислым газом или карбонатом аммония. Основные карбонаты свинца типа $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ существуют в виде «свинцовых белил».

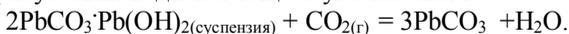
При насыщении гидроксида углекислым газом имеет место:



Образование основного карбоната связано с сильным гидролизом:



В присутствии воды поглощает углекислый газ:



Реагирует с сероводородом:

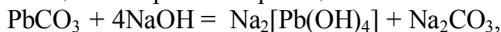


Выпадение основного карбоната из карбонатов щелочных металлов также обусловлено щелочным гидролизом:



Щелочная среда образуется за счет гидролиза карбонатов щелочных металлов.

В избытке щелочи протекает реакция:



так как $\text{Pb}(\text{OH})_2$ амфотерный гидроксид.

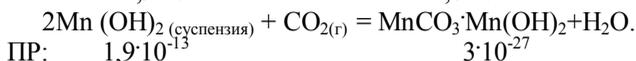
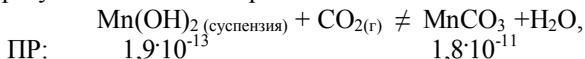
При насыщении водной суспензии углекислым газом карбонат переходит в растворимый гидрокарбонат:



MnCO₃ (бледно-розовые кристаллы) – нерастворим в воде, в присутствии O₂ и H₂O приобретает коричневый оттенок вследствие гидролиза и окисления:

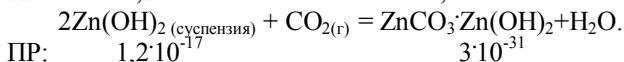
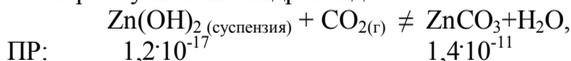


При насыщении суспензированного Mn(OH)₂ угольной кислотой образуется основной карбонат:

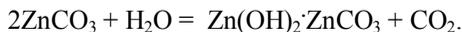


Гидроксикарбонаты цинка (Zn(OH)₂CO₃, 3Zn(OH)₂·ZnCO₃, 3Zn(OH)₂·2ZnCO₃ получают действием Na₂CO₃ на раствор ZnSO₄ при кипячении.

Основной карбонат цинка образуется при пропускании углекислого газа через суспензию гидроксида:



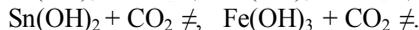
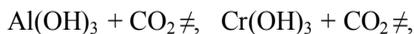
Карбонат ZnCO₃ разлагается выше ~ 150 °С; практически нерастворим в воде; при кипячении с водой гидролизуеться и переходит в гидросокарбонат:



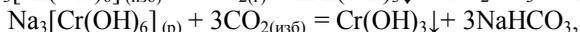
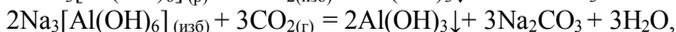
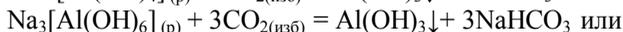
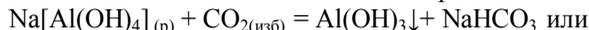
Карбонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) при обычных условиях также гидролизуются, поэтому при насыщении суспензированных гидроксидов РЗЭ (в представленном ряду оснований они оказываются левее гидроксида олова) угольной кислотой образуются основные карбонаты:

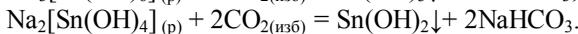
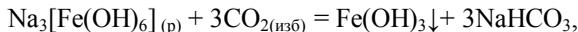


Из представленного ряда оснований следует, что **основания правее гидроксида бериллия не взаимодействуют с угольной кислотой:**

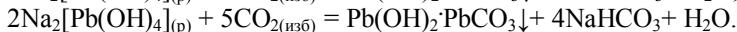
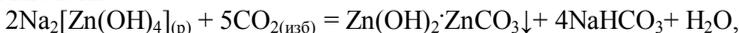


Поэтому при пропускании углекислого газа через их растворимые гидросокомплексы всегда выделяются гидроксиды:





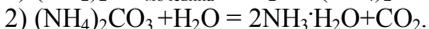
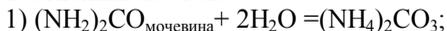
Для других гидроксокомплексов, расположенных до гидроксида олова, характерно образование основных карбонатов в избытке угольной кислоты:



Эти реакции относятся к реакциям нейтрализации:



В отхожих местах:



• Обнаружение CO_2

Выпадение белого осадка и его растворение при пропускании CO_2 :



• Недоксид углерода (C_3O_2)

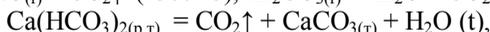
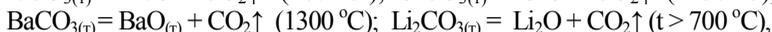
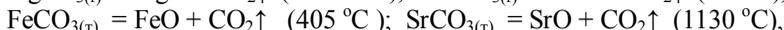
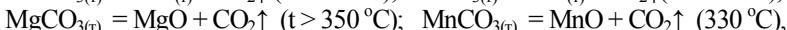
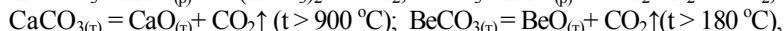
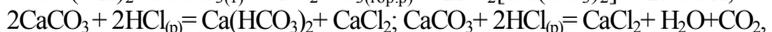
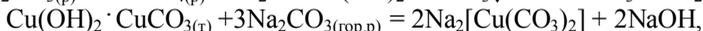
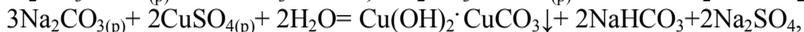
Линейная молекула $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ неполярна; атомы углерода в ней находятся в состоянии sp-гибридизации. При нагревании или длительном хранении недоокись углерода полимеризуется с образованием полимера $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ красного цвета.



• Карбонаты и гидрокарбонаты (см. ЩМ и ЩЗМ)

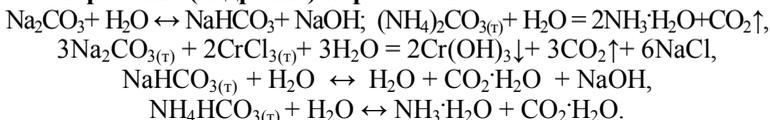
Соли угольной кислоты – карбонаты и гидрокарбонаты ЩМ (кроме лития) – растворимы в воде; карбонаты других металлов нерастворимы; гидрокарбонаты растворимы в воде; гидролизуются, CO_3^{2-} – sp²-гибридизация; валентный угол 120°; Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ плавятся без разложения, далее частично разлагаются; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода; Na_2CO_3 – кальцинированная сода.

• Получение и свойства:



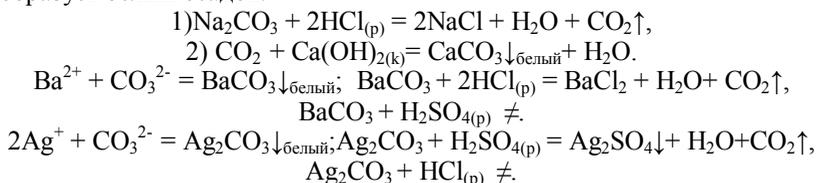


•Протолиз (гидролиз) карбонатов:



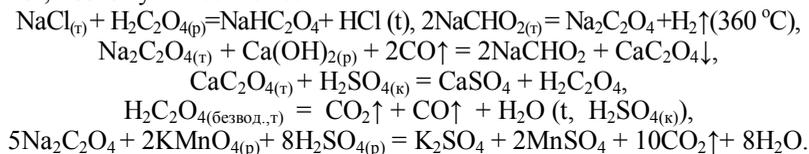
•Реакции карбонат-ионов CO_3^{2-} :

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

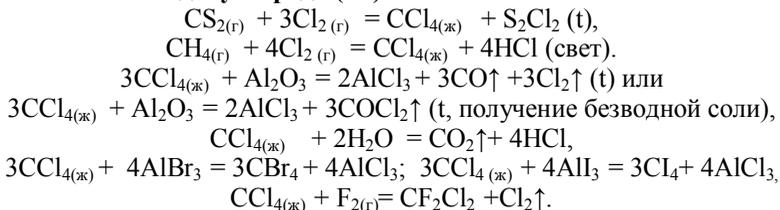


• Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

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



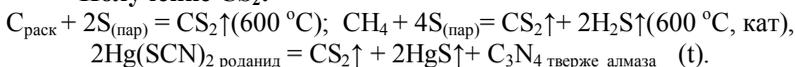
•Галогениды углерода (IV)



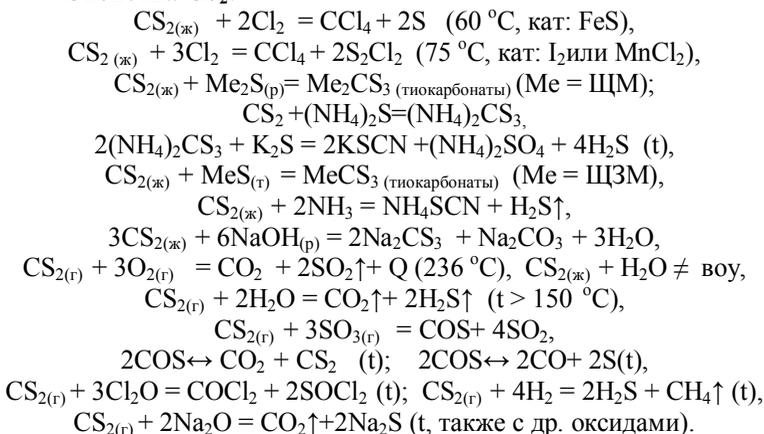
•Дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2

CS_2 – бесцветная летучая жидкость; ядовит; легко воспламеняется; растворитель фосфора; серы, йода, жиров; не растворим в воде; sp-гибридизация; валентный угол 180° .

•Получение CS₂:



•Свойства CS₂:

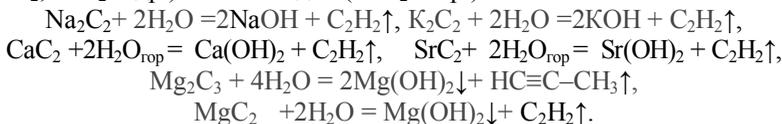


•Карбиды

Карбиды – соединения углерода с металлами и неметаллами, которые по отношению к углероду являются электроположительными. Карбиды делят на три группы: солеподобные, карбиды внедрения и ковалентные карбиды. К солеподобным карбидам относятся соединения активных и некоторых других металлов (Be₂C, Mg₂C₃, CaC₂, Al₄C₃, LaC₂, Mn₃C и др.). В этих соединениях связь промежуточная между ионной и ковалентной. При их взаимодействии с H₂O получаются гидроксиды и соответствующие углеводороды (иногда в смеси с H₂).

•Солеподобные (ионные) карбиды первого типа:

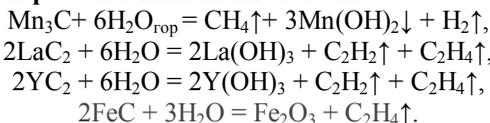
•Производные ацетилена, разлагаемые водой и разбавленными кислотами: Me₂C₂ (Me = одновалентные активные металлы), MeC₂ (Me = двухвалентные активные металлы), Me₂C₆ (Me = трехвалентные активные металлы). Ацетиленидами являются карбиды щелочных металлов (Li₂C₂, Na₂C₂ и др.), магния MgC₂ и щелочно-земельных металлов (CaC₂, SrC₂ и др.), высшие карбиды редкоземельных металлов (YC₂, LaC₂ и др.) и актиноидов (ThC₂ и пр.):



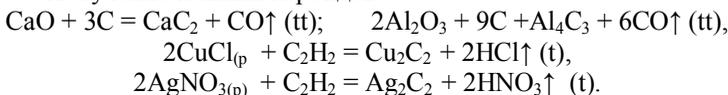
Производные метана, разлагаемые водой и разбавленными кислотами:



Карбиды, образующие смесь различных продуктов, разлагаемые водой и разбавленными кислотами:



Получение ионных карбидов:

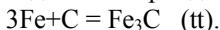


Карбиды второго типа:

В карбидах внедрения (металлоподобные карбиды) атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных кристаллических решетках металлов (Mn_4C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Mo_2C , WC , W_2C , VC , NbC , Nb_2C , TaC , Ta_2C и др.). Они не разлагаются водой и разбавленными кислотами, даже царской водкой, растворяются только в смеси HF с HNO_3 . Карбиды d-элементов часто имеют переменный состав: $\text{TiC}_{0,6-1,0}$ и $\text{VC}_{0,58-1,00}$.

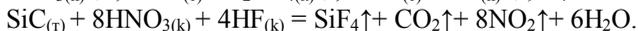
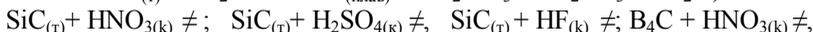
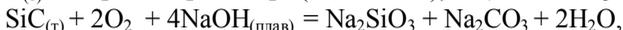
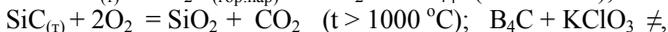
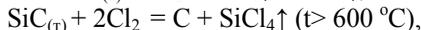
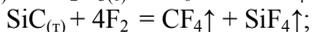
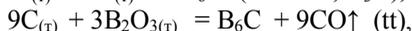
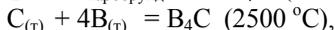
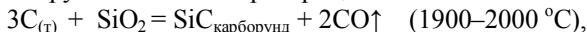


Получение металлоподобных карбидов:



Карбиды третьего типа:

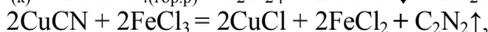
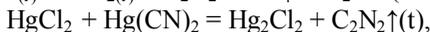
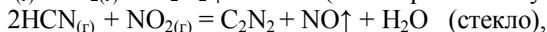
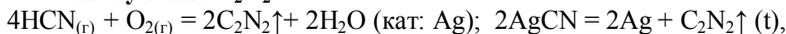
Ковалентными карбидами являются SiC и B_4C . Химическая связь в них приближается к чисто ковалентной, так как и B и Si , являясь соседями углерода в периодической системе элементов, близки к нему по размеру атомов и электроотрицательности.



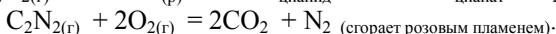
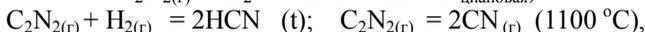
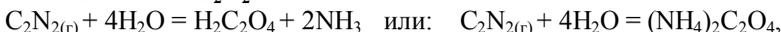
Разновидность карбидов – ацетилениды Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , Au_2C_2 и HgC_2 легко разлагаются водой со взрывом.

•ЦИАН (дициан) C_2N_2 бесцветный ядовитый газ с запахом горького миндаля.

•Получение C_2N_2 :

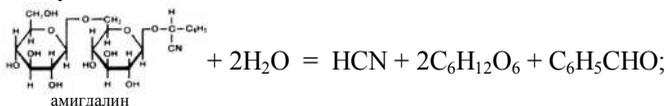


•Свойства C_2N_2 :



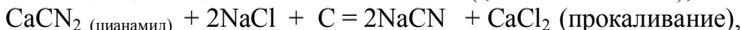
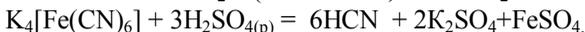
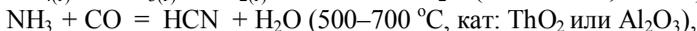
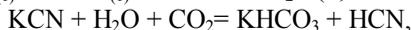
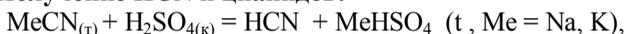
•Синильная кислота HCN ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) и цианиды

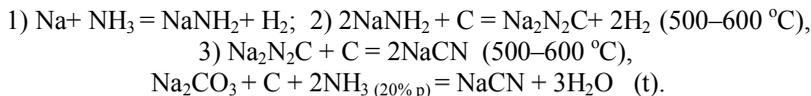
HCN – бесцветная очень ядовитая летучая жидкость, слабая кислота с запахом горького миндаля; в ряду источников синильной кислоты, доступных каждому, можно назвать семена абрикосов, персиков, вишен, горького миндаля, в которых содержится гликозид амигдалин, образующий при гидролизе глюкозу, бензальдегид и синильную кислоту:



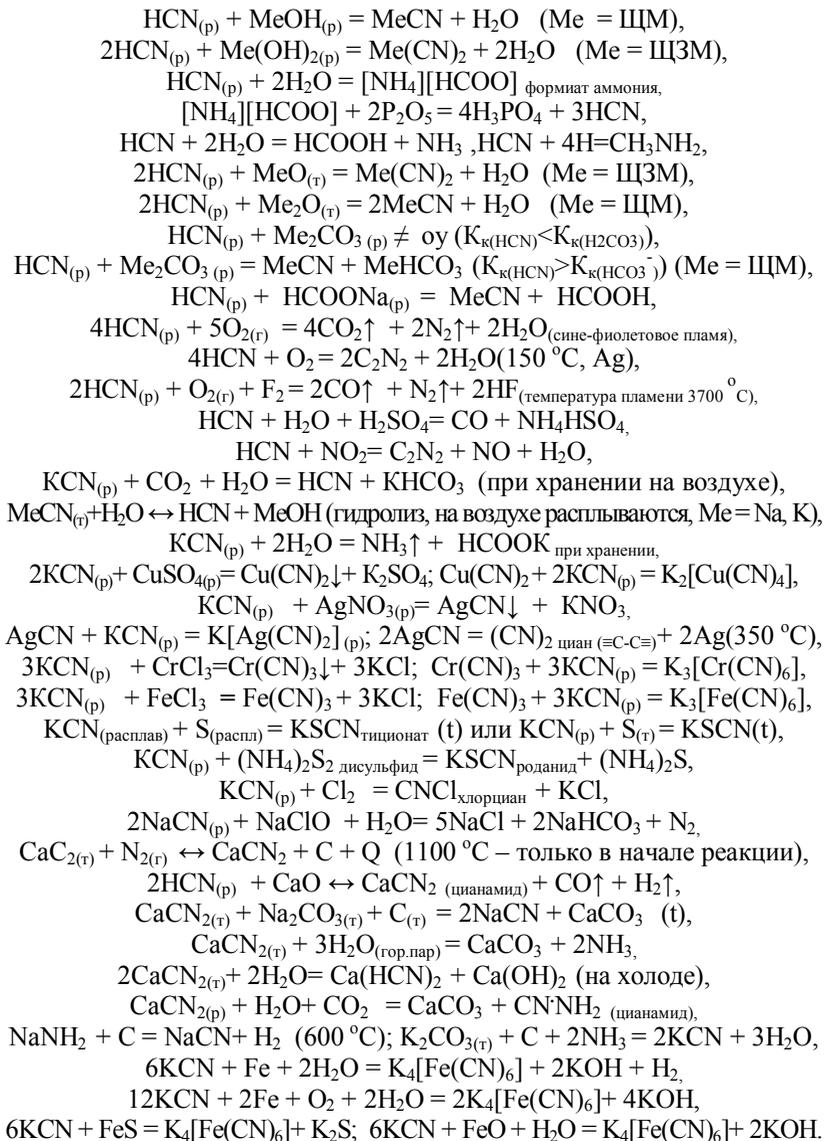
противоядие – H_2O_2 , глюкоза, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; соли –цианиды легкогидролизуются; sp-гибридизация углерода; валентный угол 180° .

•Получение HCN и цианидов:

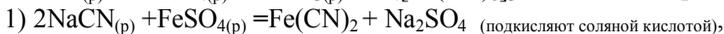
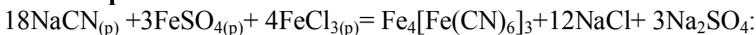




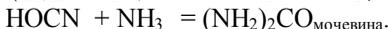
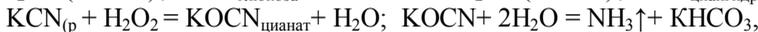
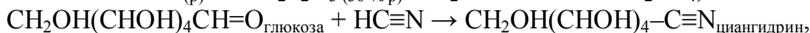
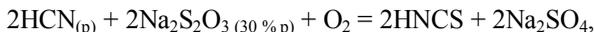
•Свойства HCN:



•Открытие синильной кислоты:

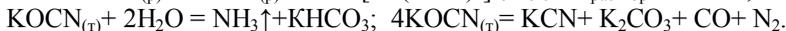
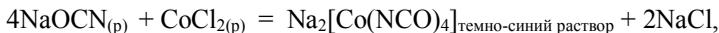
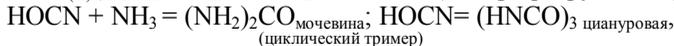
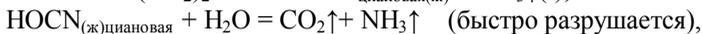
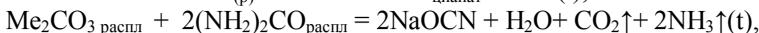
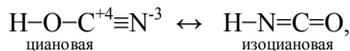


•Нейтрализация синильной кислоты в организме при отравлениях:



•Циановая кислота HOCN_(ж). Цианаты

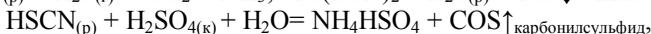
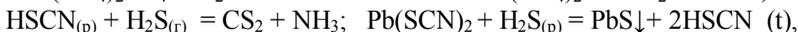
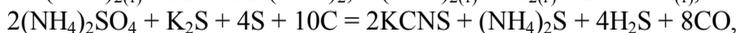
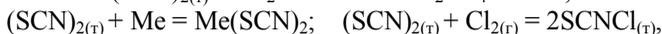
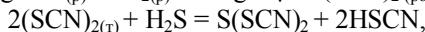
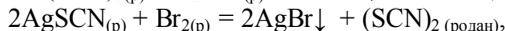
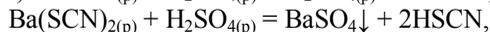
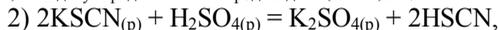
HOCN – бесцветная жидкость с запахом уксусной кислоты.

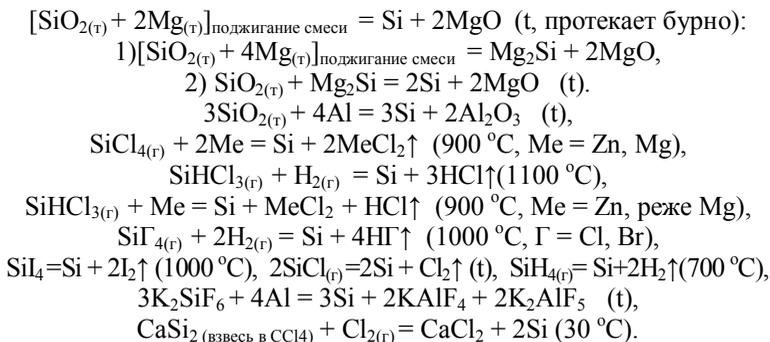


•Роданистоводородная кислота (тиоцианат водорода) HSCN

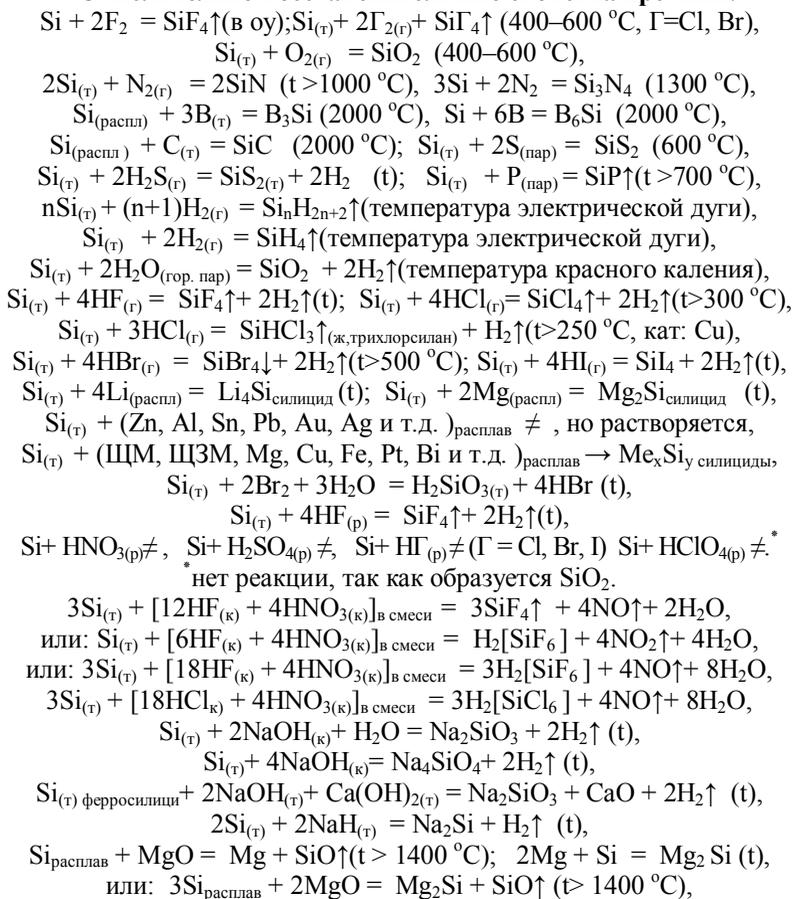
HSCN – сильная кислота, бесцветная летучая маслянистая жидкость; растворима в воде; устойчива только в очень разбавленных растворах; KSCN – тиоцианистая (роданистый, тиоцианат).

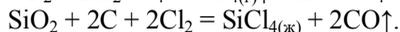
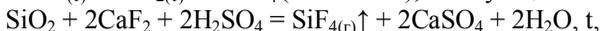
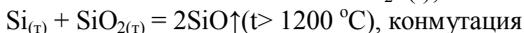
•Получение и свойства HSCN:





• Окислительные-восстановительные свойства кремния:

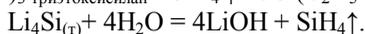
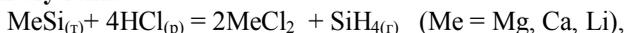




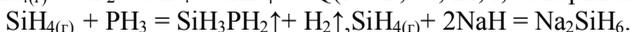
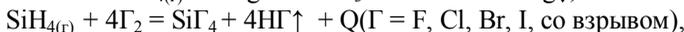
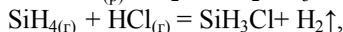
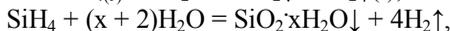
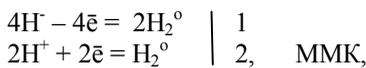
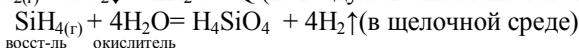
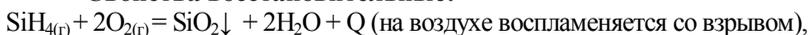
• **Силаны:** SiH_4 моносилан, Si_2H_6 дисилан, Si_3H_8 трисилан

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

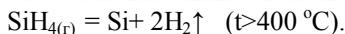
• **Получение:**



• **Свойства восстановительные:**

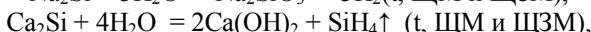
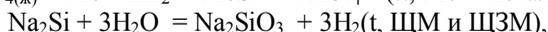
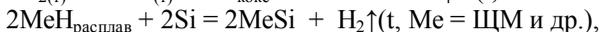
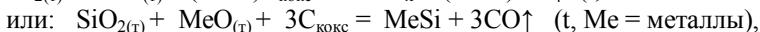
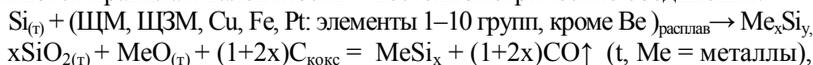


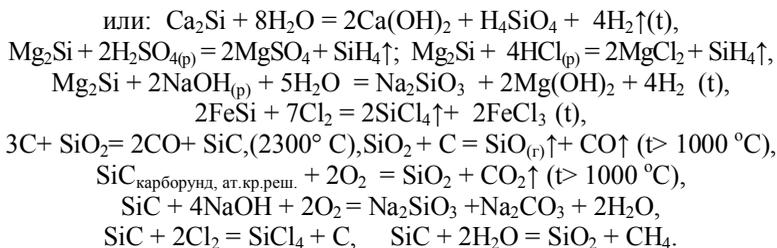
• **Окислительно-восстановительные свойства:**



• **Силициды**

В силицидах ЩМ и ЩЗМ преобладает ионная связь; не подчиняются правилам валентности – нестехиометрические соединения.

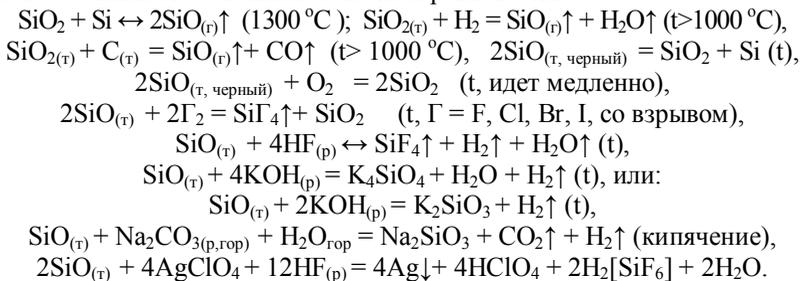




•ОКСИДЫ КРЕМНИЯ SiO и SiO₂. СИЛИКАТЫ

•Моноксид кремния SiO

SiO – черный порошок, несолеобразующий оксид, при комнатной температуре термодинамически неустойчив, может быть получен в метастабильном состоянии «закалкой равновесия»:

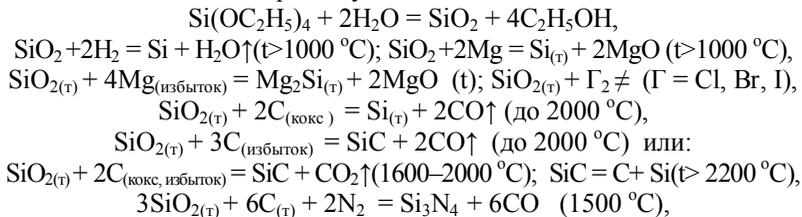


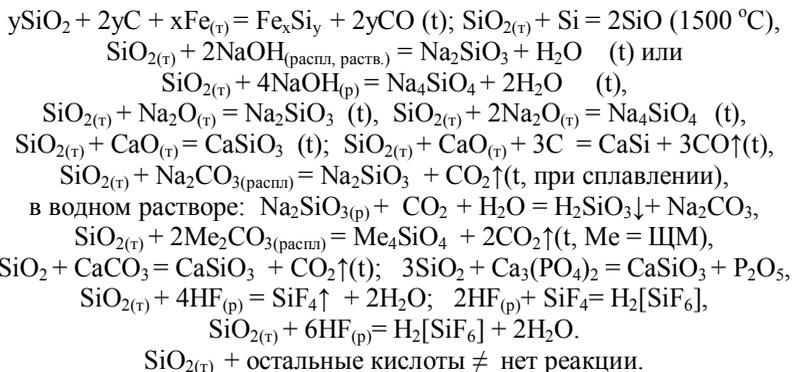
•Диоксид SiO₂

α -кварц – обычная форма SiO₂, кремнезем, песок; устойчивые кристаллические модификации: кварц \leftrightarrow тридимит \leftrightarrow кристобалит, а также аморфный кремнезем – полимеры; в воде, кислотах (кроме HF) и царской водке не растворяются; растворяются в щелочах и HF; разновидности – горный хрусталь (аметист, топаз), кремень, агат, яшма; кислотный оксид, плавится при 1610 °C; sp-гибридизация, атомная кристаллическая решетка.

•Получение и свойства:

Особо чистый кварц получают из этоксицилана:

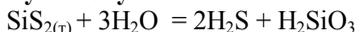




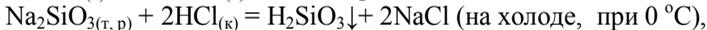
• **Метакремниевая кислота H_2SiO_3 , или $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (триок-сосиликат (IV) водорода)**

H_2SiO_3 – слабое угольной; в воде не растворяется; выпадает из раствора в виде студенистого осадка или в растворе полимеризуется в коллоидное состояние; золь переходит в гель; в сухом виде – силикагель; соли – силикаты.

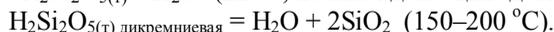
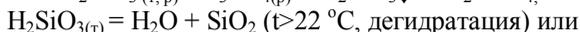
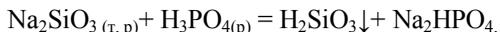
• **Возможные пути получения:**



$\text{K}_2\text{SiO}_{3(к)}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_{3(к)}$ – канцелярский клей, «жидкое стекло»,

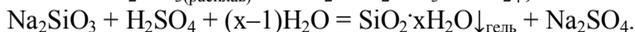
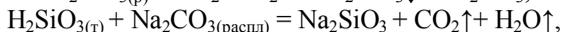
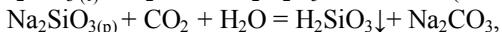
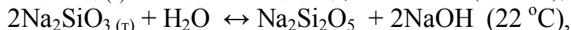
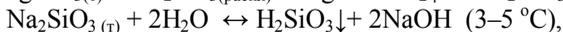
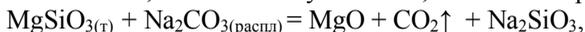


• **Свойства:**



• **Силикаты**

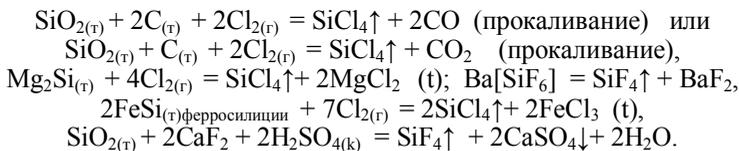
Растворимы только силикаты натрия и калия – растворимые стекла; их растворы в воде – жидкие стекла – обладают клейкостью и вязущими свойствами, силикаты – тугоплавки, не имеют окраски.



• **Галогениды кремния**

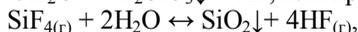
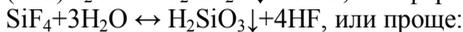
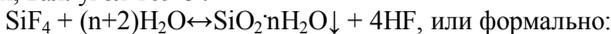
• **Получение:**



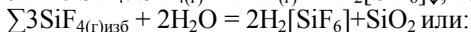


• **Свойства:**

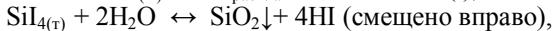
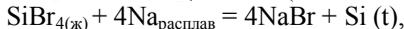
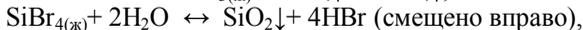
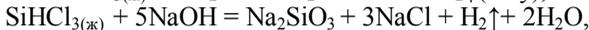
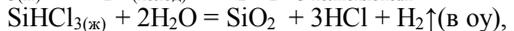
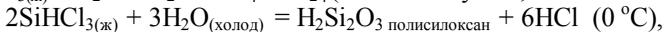
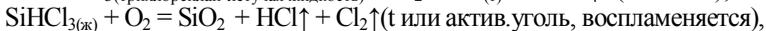
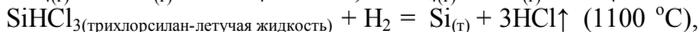
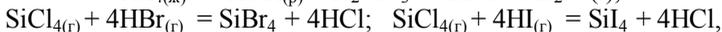
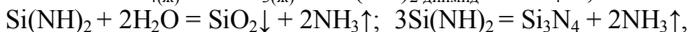
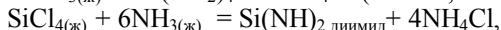
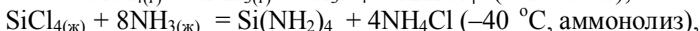
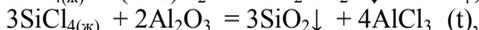
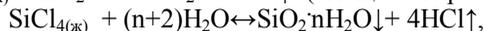
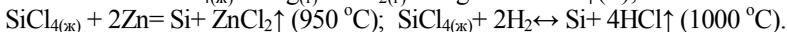
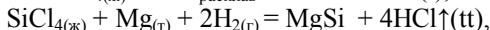
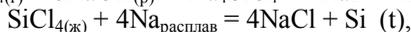
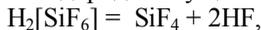
SiF_4 – бесцветный газ с резким запахом; SiCl_4 – жидкость; sp^3 -гибридизация, вал. угол $109^\circ 5'$.



В избытке SiF_4 : $\text{SiF}_{4(\text{r})} + 2\text{HF}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] \downarrow$, тогда:

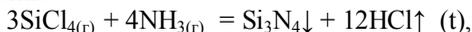


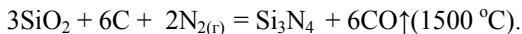
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ кремнефтористоводородная существует только в растворе:



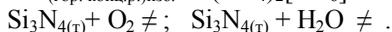
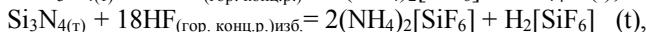
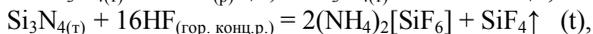
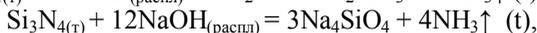
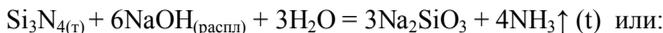
• **Нитриды**

• **Получение:**



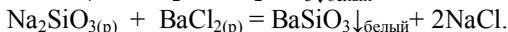
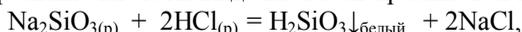


• **Свойства:**



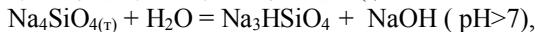
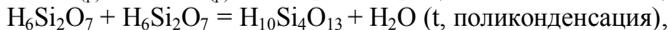
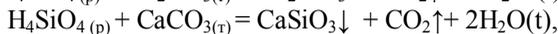
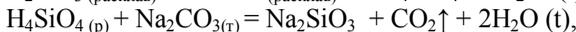
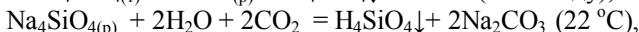
• **Аналитические реакции силикат-аниона SiO_3^{2-} :**

Минеральные кислоты выделяют гель кремниевой кислоты:



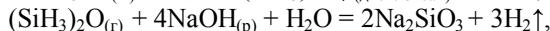
• **Ортокремниевая кислота H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).**

H_4SiO_4 слабее угольной (ЭО Si меньше, чем C); sp^3 -гибридизация, $109^\circ 5'$,



• **Водородно-кислородные соединения – силоксаны**

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



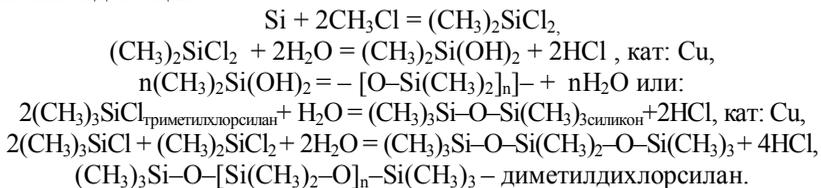
• **Силикон – гексаметилдисилоксан**

Силиконы – высокомолекулярные кремнеорганические соединения $[-\text{SiR}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-]_n$. Они имеют различные степени разветвления цепей, образуют кольцевые структуры, а также структуры, имею-

щие связанные между собой слои. Это маслянистые жидкости или пас-тообразные вещества, или каучукоподобные материалы, сохраняющие эластичность до -60°C . Простейший силикон (гексаметилдисилоксан) – прозрачная подвижная жидкость. Все силиконы устойчивы к нагреванию, окислению и химическому воздействию.

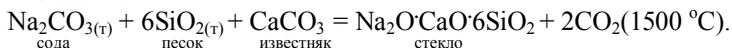
•Получение:

Процесс получения таких кремнийорганических соединений проводят в две стадии: сначала каталитический синтез, затем гидролиз и поликонденсация:

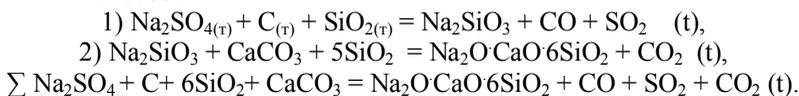


•Получение оконного стекла $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$:

I способ:



II способ:

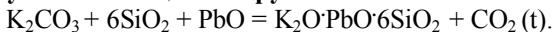


•Реакция взаимодействия стекла с HF:

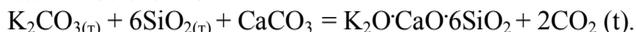


Примеси окрашивают стекла: $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – в голубой, Cr_2O_3 – в зеленый, CoO – в синий, Cu_2O – в красный. Добавки CaO , B_2O_3 , BaO , MgO повышают механическую прочность стекла – так получают химическое стекло.

•Получение свинцового хрустала:



•Калийное стекло:

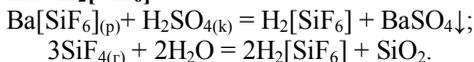


•Реакцией получения фарфора, фаянса и многих огнеупоров материалов является муллитизация каолинита:

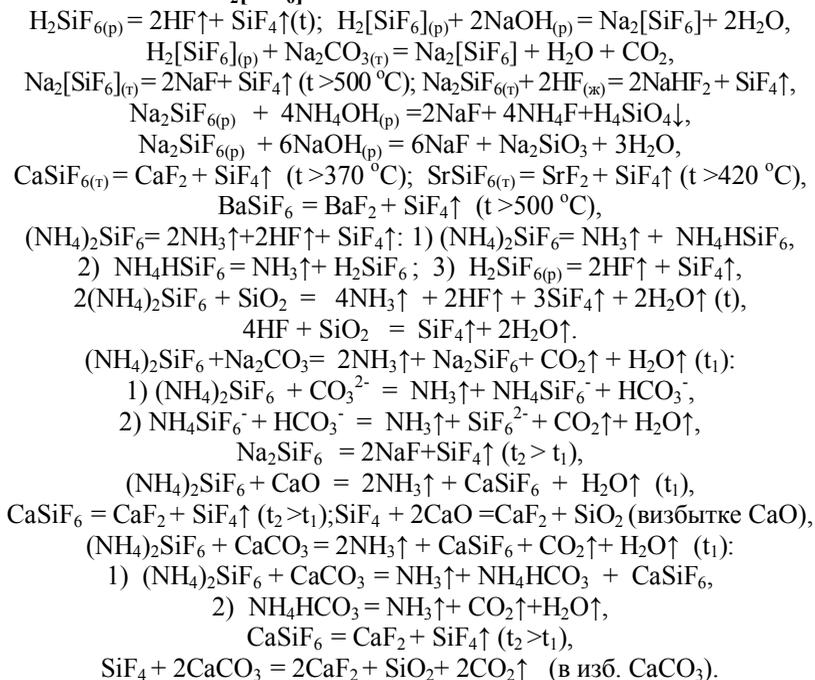


•Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – сильнее серной кислоты; используют для фторирования воды; в индивидуальном состоянии не выделена.

•Получение $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:

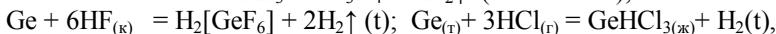
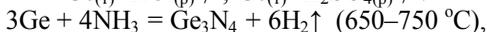
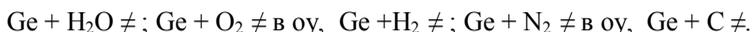
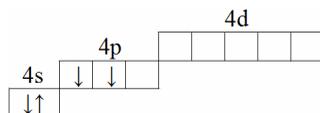


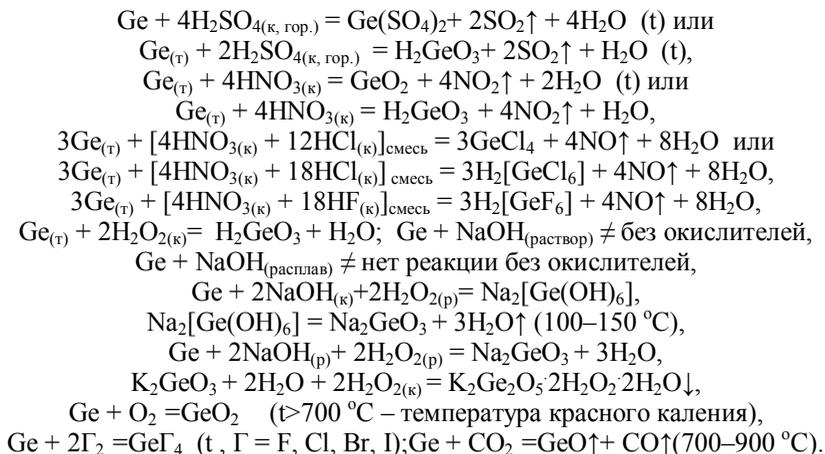
•Свойства $H_2[SiF_6]$ и ее солей:



3.10. Химия германия

Германий – амфотерный металл серебристого цвета с полупроводниковыми свойствами; при обычных условиях устойчив к действию воздуха, кислорода, воды, соляной и разбавленной серной кислот. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 p^2$; электронно-графическая формула:

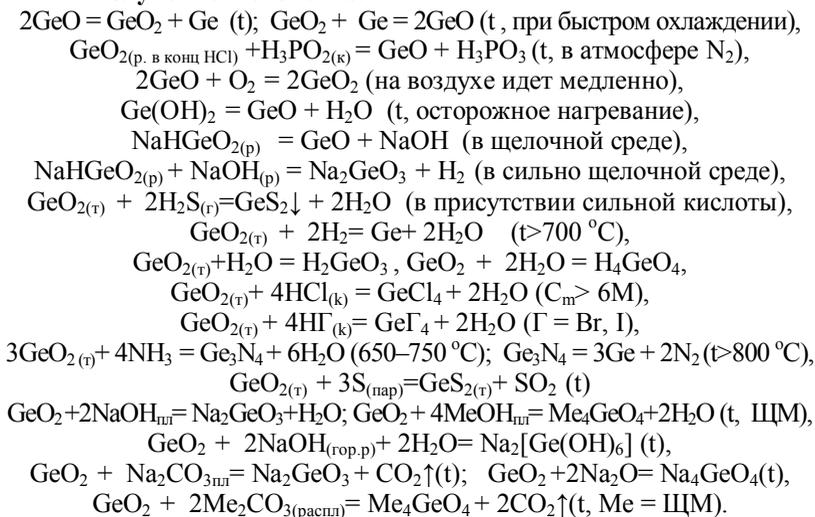




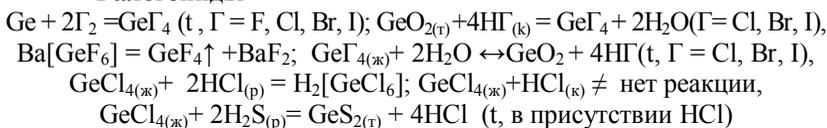
•Оксиды германия (II и IV)

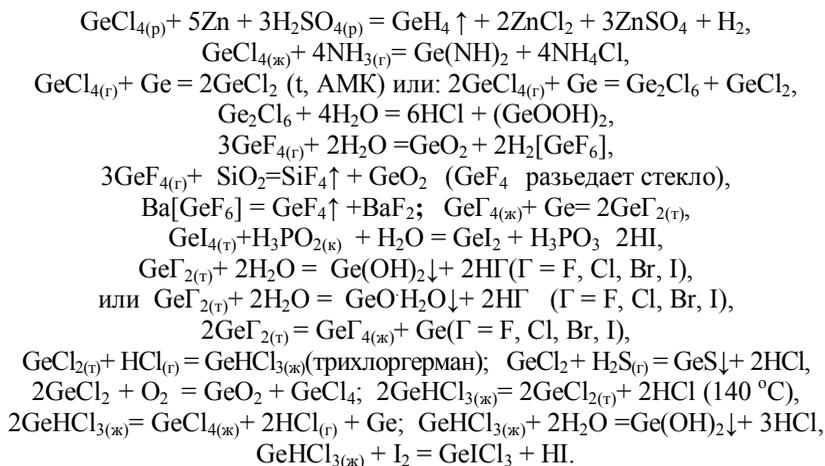
Соединения германия (II) неустойчивы; GeO_2 – белые кристаллы, растворимые в воде; амфотерный оксид с сильным преобладанием кислотных свойств

•Получение и свойства:



•Галогениды

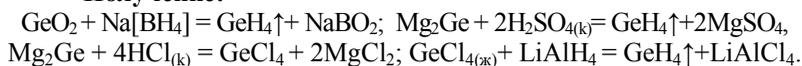




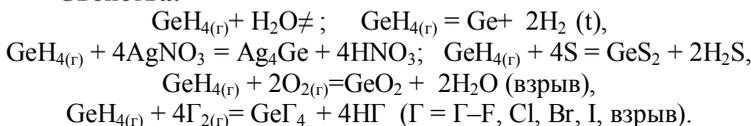
• Гидриды

GeH_4 – бесцветный газ.

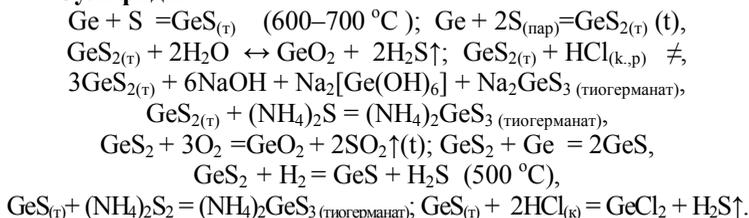
• Получение:



• Свойства:



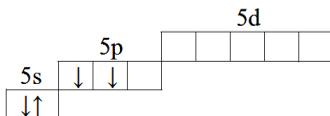
• Сульфиды



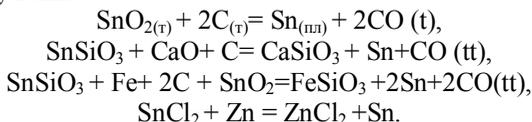
3.11. Химия олова

Олово – серебристо–белый мягкий амфотерный металл; аллотропные модификации: белое олово, кристаллизующееся в тетрагональной системе; серое олово, кристаллизующееся в кубической системе; переход в серую модификацию происходит при $t < 14$ °C; гамма-олово (γ -Sn), имеющее ромбическую структуру; на воздухе покрывает-

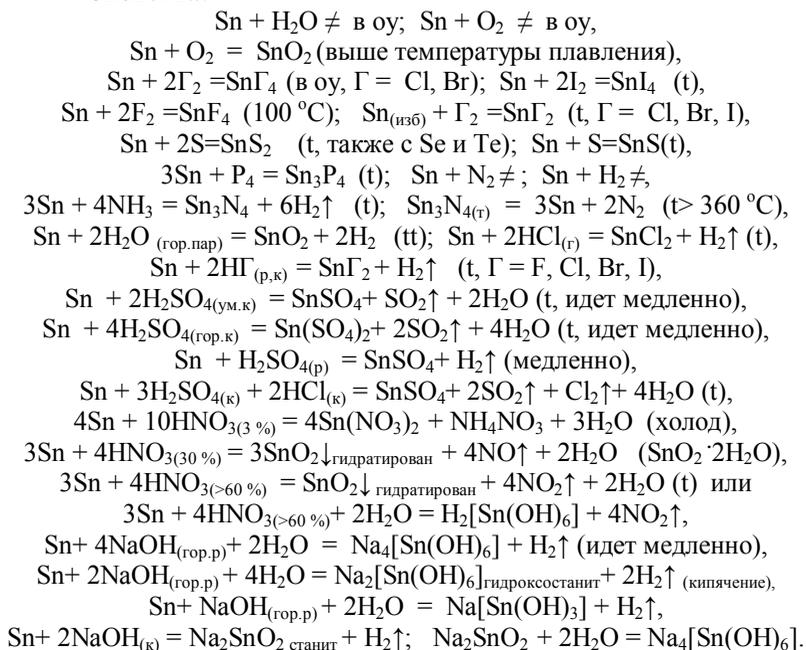
ся оксидной пленкой, с разбавленными соляной и серной кислотами реагирует очень медленно из-за высокого перенапряжения выделения водорода. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 5p^2$; электронно-графическая формула:



•Получение:



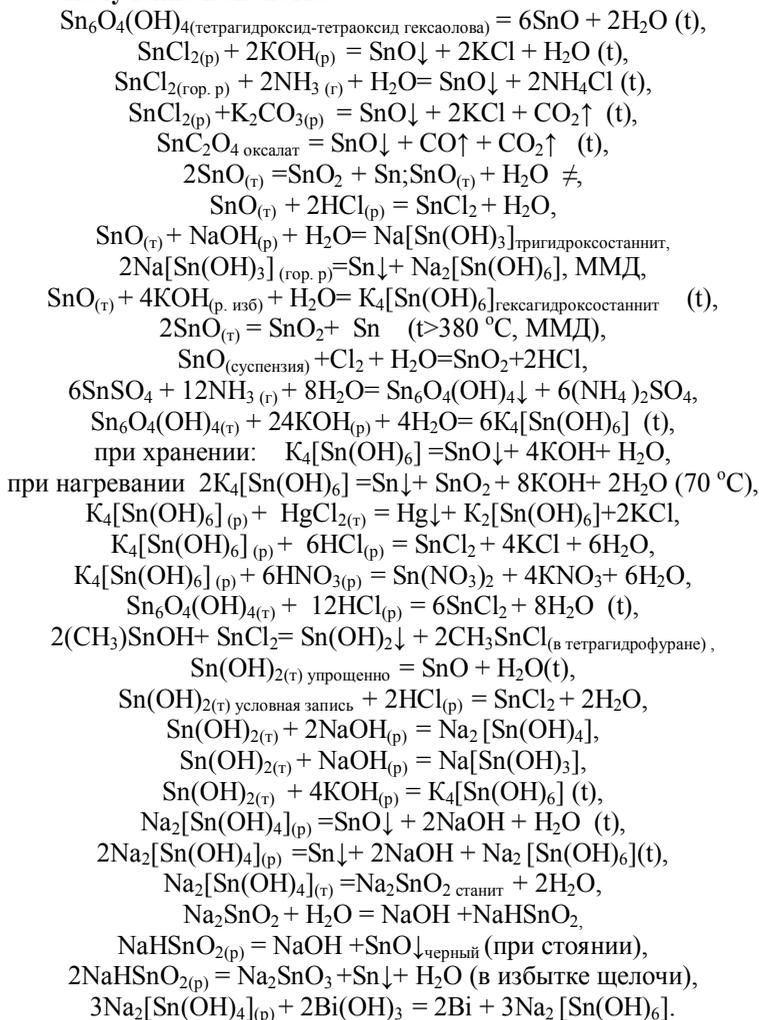
•Свойства:



• Гидроксид и оксид олова (II)

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

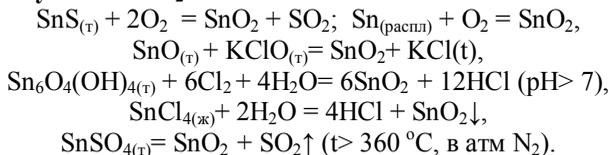
• Получение и свойства:



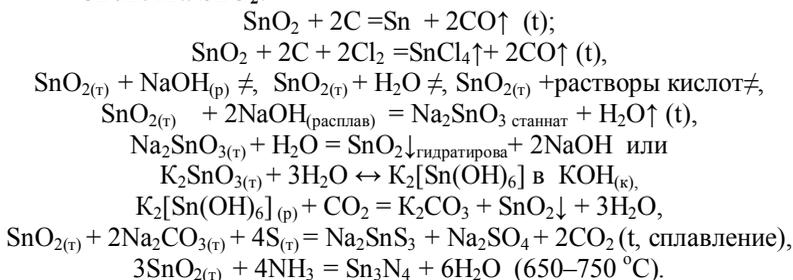
• **Оксид олова (IV) SnO₂, или диоксид олова:**

SnO₂ – белое тугоплавкое кристаллическое вещество, кислотный оксид.

• **Получение SnO₂:**

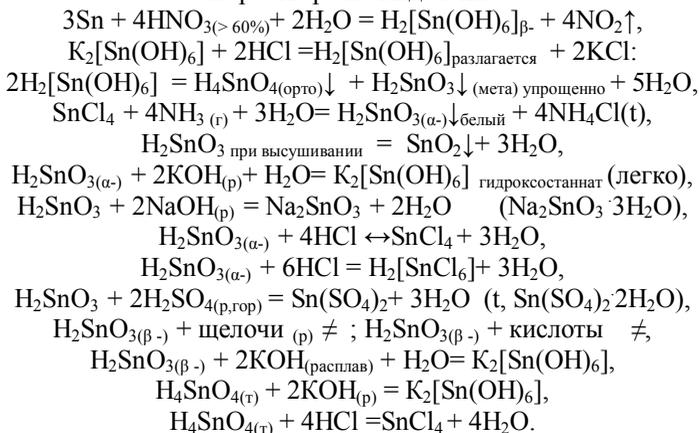


• **Свойства SnO₂:**



Гидроксокислота H₂[Sn(OH)₆], α- и β-оловянные кислоты

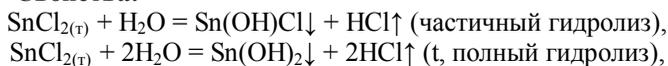
из раствора не выделены.

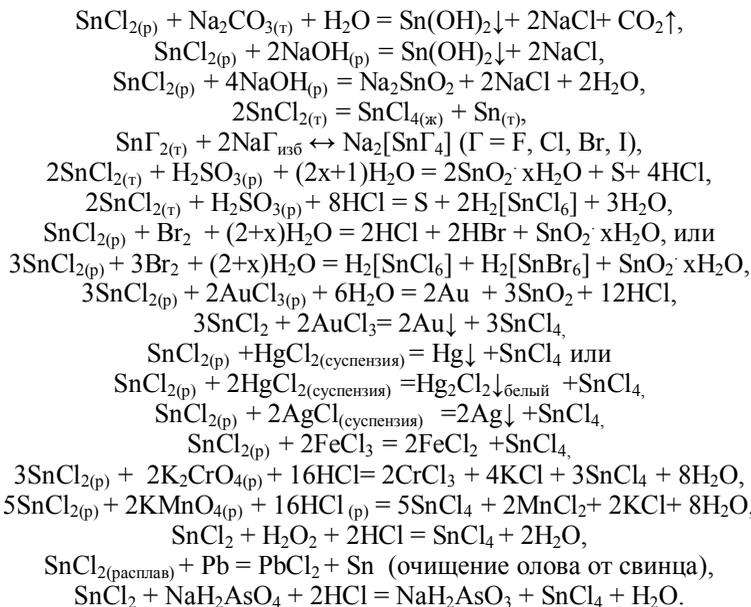


• **Галогениды олова (II)**

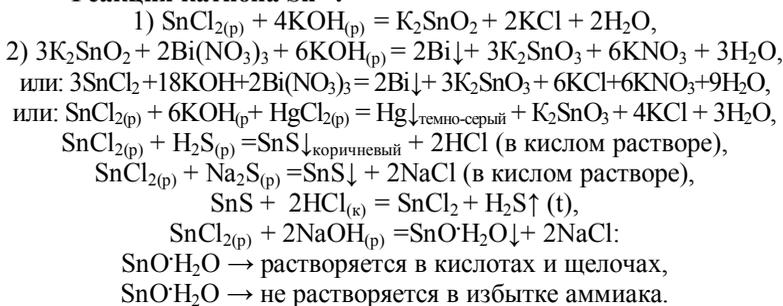
SnCl₂·H₂O – бесцветные кристаллы; восстановитель; sp²-гибридизация.

• **Свойства:**



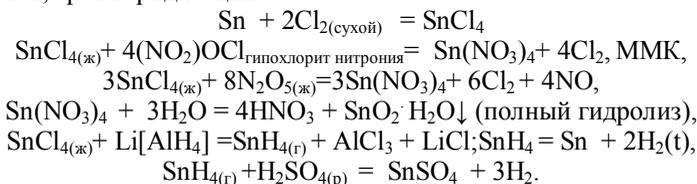


• **Реакция катиона Sn²⁺:**

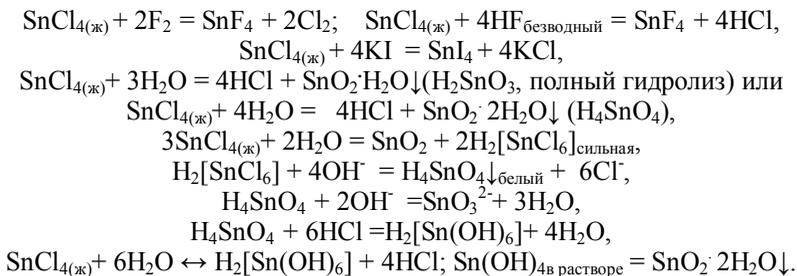


• **Галогениды олова (IV)**

Хлорид олова – жидкость, кипящая при 112 °С и сильно дымящая на воздухе; растворяется в воде и выделяется в виде кристаллогидратов; sp³-гибридизация.

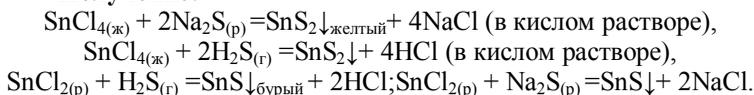


SnH₄ – бесцветный очень ядовитый газ, при комнатной температуре разлагается.

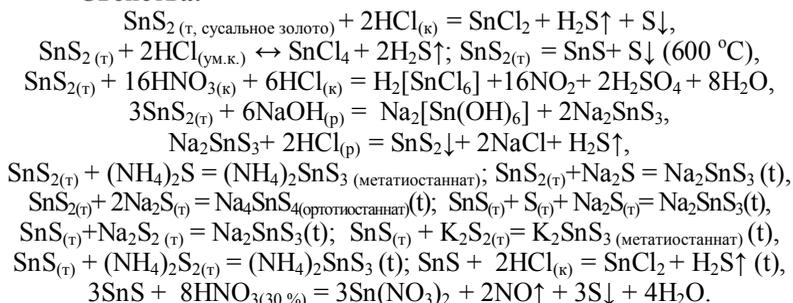


• **Сульфиды олова и тиосоли**

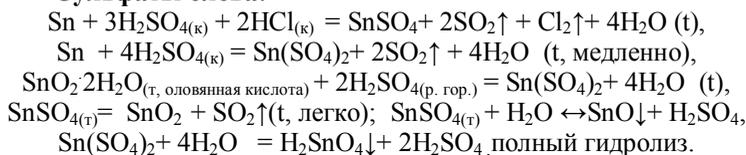
• **Получение:**



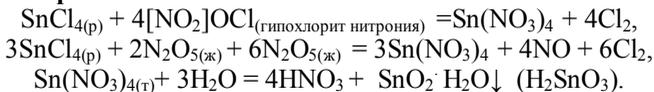
• **Свойства:**



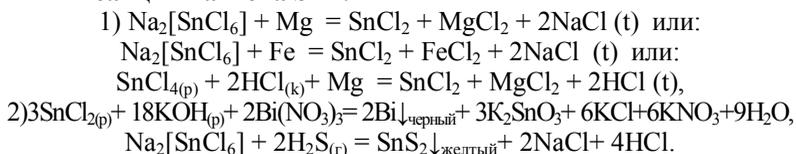
• **Сульфаты олова:**



• **Нитраты:**

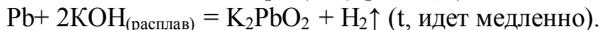
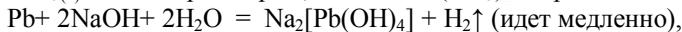
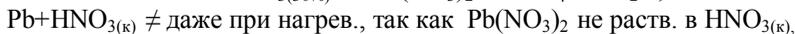
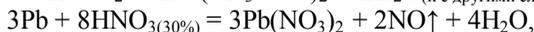
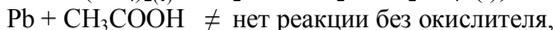
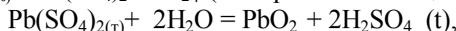
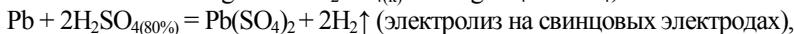
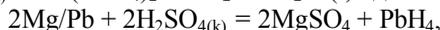
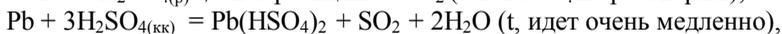
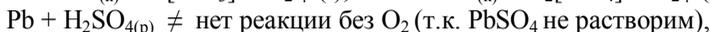
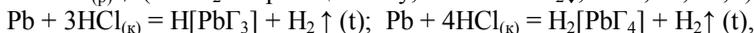
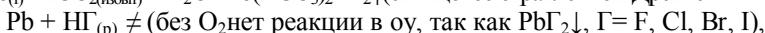
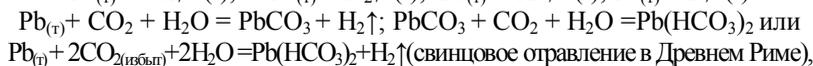
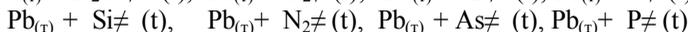
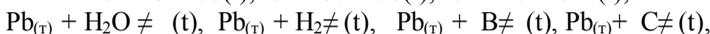
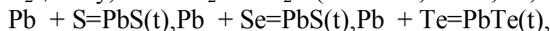
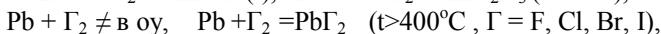
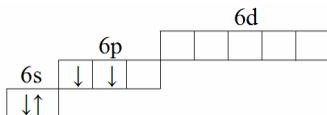


• **Реакции катиона Sn⁴⁺:**



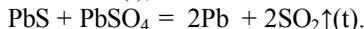
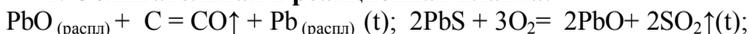
3.12. Химия свинца

Свинец – голубовато-белый мягкий металл с амфотерными свойствами; растворимые соли свинца ядовиты; на воздухе покрывается тонким слоем оксида. Электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 3d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 4f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^2$; электронно-графическая формула:

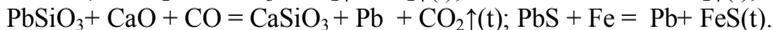
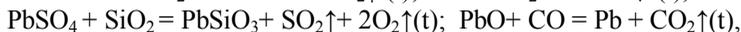
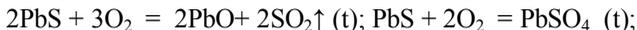


•Получение:

1. Обжигательная и реакционная плавка:



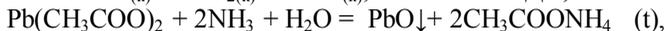
2. Обжигательная и восстановительная плавка:



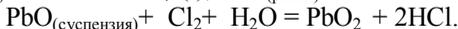
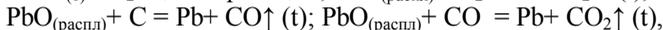
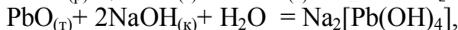
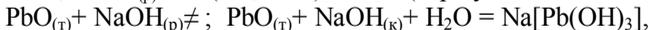
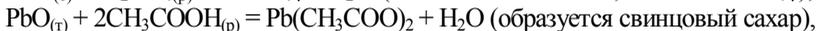
•Оксид свинца PbO:

Существует в виде желтой и красной модификации; амфотерный оксид.

•Получение:

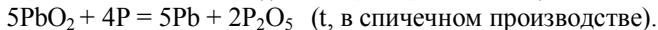
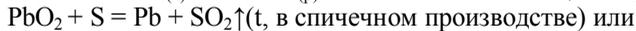
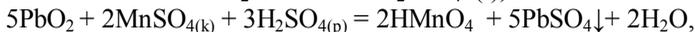
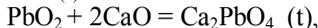
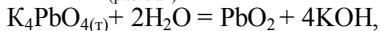
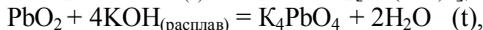
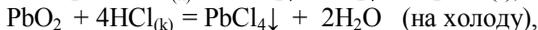
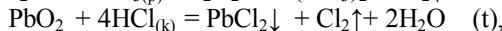
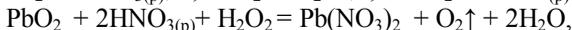
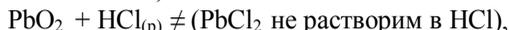


•Свойства:

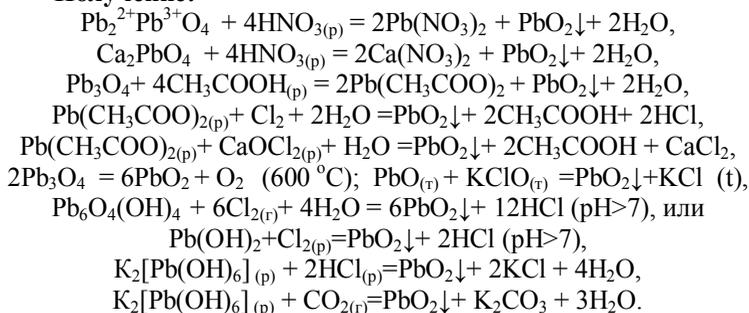


•Оксид свинца (IV) PbO₂

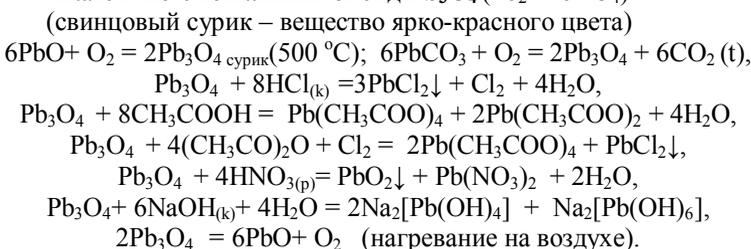
Образует темно-бордовые кристаллы; амфотерный; с преобладанием кислотных свойств; сильный окислитель.



• **Получение:**



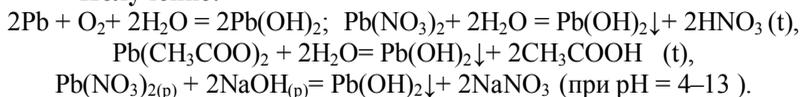
• **Валентно-смешанный оксид Pb_3O_4 ($\text{Pb}_2^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$)**



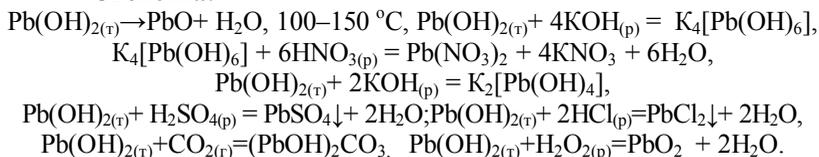
• **Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$**

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

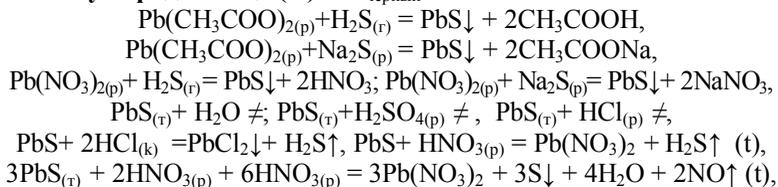
• **Получение:**

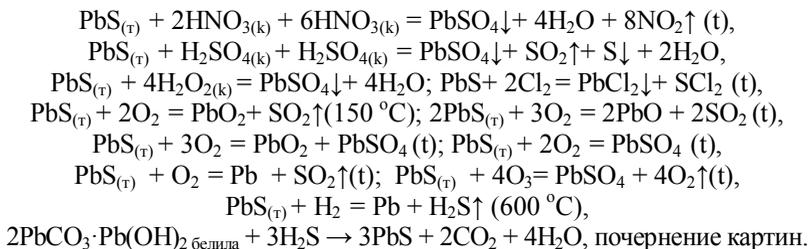


• **Свойства:**



• **Сульфид свинца (II) $\text{PbS}_{\text{черный}}$:**

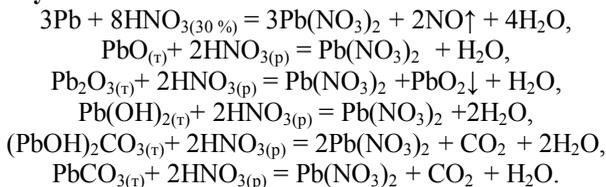




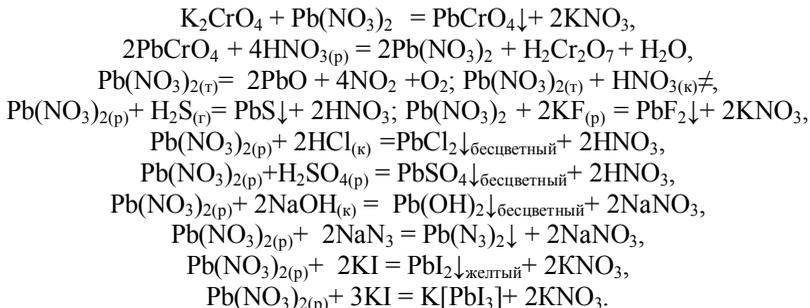
• Нитрат свинца (II)

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – бесцветные кристаллы; $t_{пл} = 450\text{--}470^\circ\text{C}$; обладает сильным двойным лучепреломлением и пьезоэлектрическими свойствами; устойчив на воздухе до 200°C ; разлагается выше 205°C ; хорошо растворяется в воде; мало растворим в спирте.

• Получение:

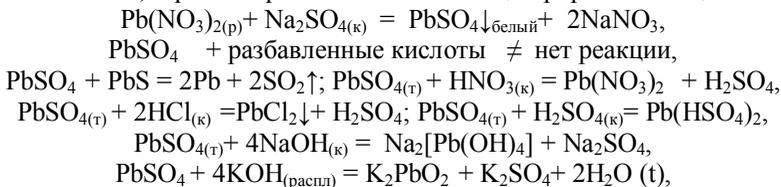


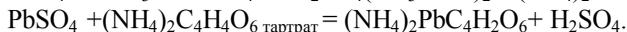
• Свойства:



• Сульфат свинца (II)

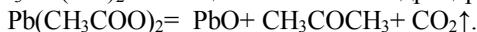
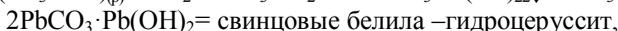
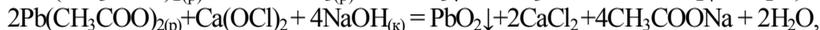
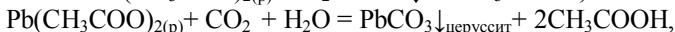
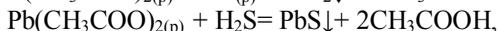
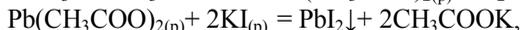
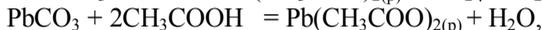
Белый аморфный порошок; $t_{пл} = 1170^\circ\text{C}$; мало растворим в воде, спирте и разбавленных кислотах; растворяется в концентрированной соляной кислоте, горячей серной кислоте и в концентрированных щелочах.





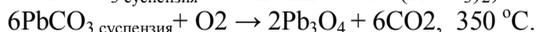
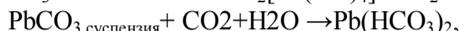
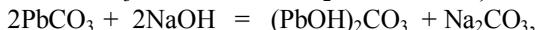
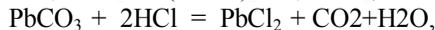
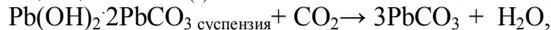
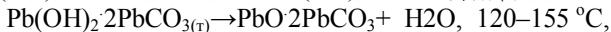
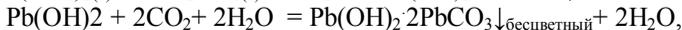
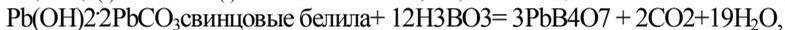
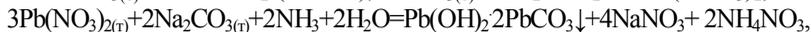
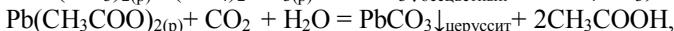
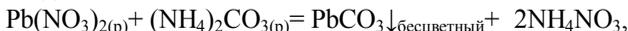
•Ацетат свинца (II)

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (свинцовый сахар, сладкий вкус) плавится при 280 °С с частичной возгонкой и разложением. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные прозрачные кристаллы; при 75 °С плавятся в собственной кристаллизационной воде, а при 100 °С начинают разлагаться за счет гидролиза.



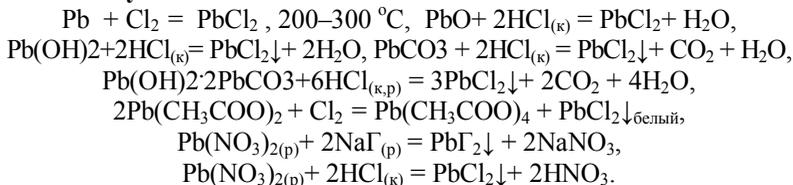
•Карбонат свинца (II)

Карбонат свинца (II) образует бесцветные кристаллы; не растворим в воде и этаноле.

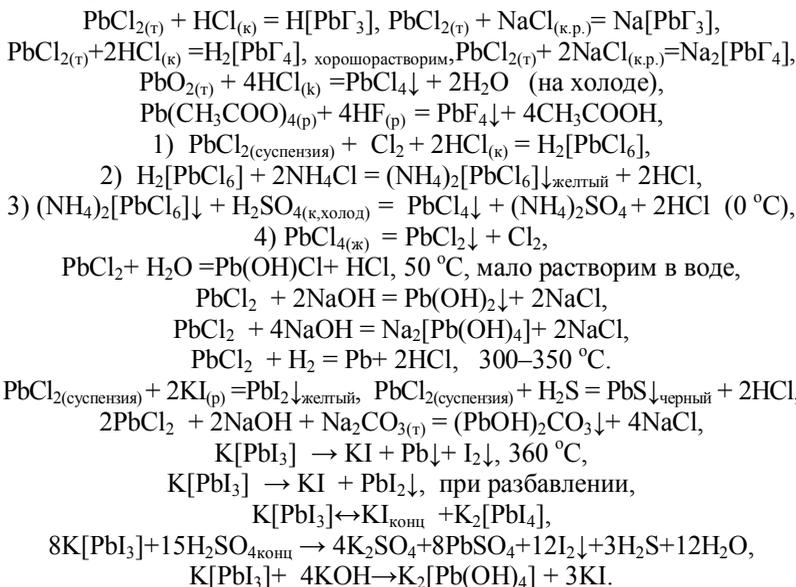


• **Галогениды** PbBr_2 и PbF_2 – прозрачные кристаллы; PbCl_2 – бесцветные кристаллы; с шелковистым блеском; мало растворим в холодной воде, но при повышении температуры его растворимость в воде сильно возрастает; плавится при $498\text{ }^\circ\text{C}$; PbI_2 – желтые кристаллы, в воде не растворяются.

• **Получение:**



• **Свойства**

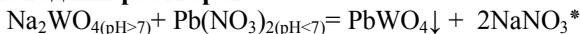


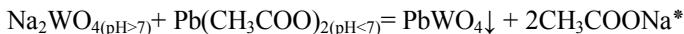
• **Вольфрамат и молибдат свинца**

Тетрагональный PbWO_4 не растворяется в воде и практически не растворяется ни в холодной, ни в горячей концентрированной HNO_3 , но легко растворяется в горячем растворе KOH . Однако при использовании разбавленных и нагретых до $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ растворов HNO_3 имеет место процесс разложения PbWO_4 . Молибдат свинца образует желтые кристаллы.

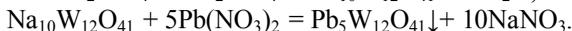
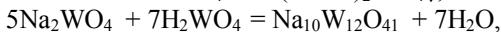
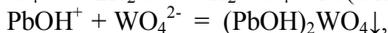
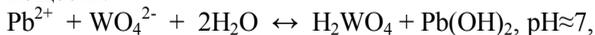
• **Получение:**

1) **из водных растворов:**



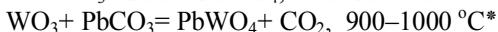


*Следует учесть, что имеет место совместный гидролиз солей, кроме того, протекают побочные реакции, поэтому образуются примеси других веществ:

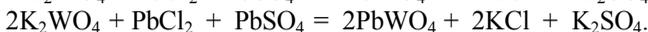
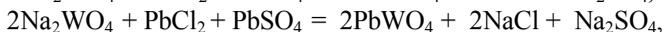
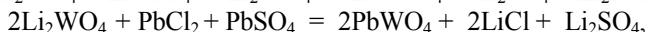
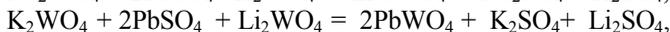
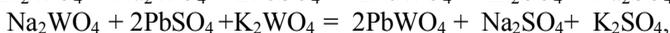
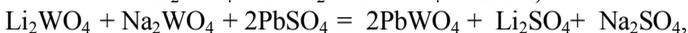
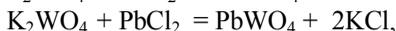
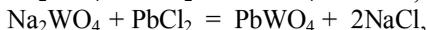
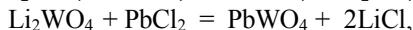
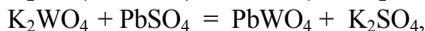
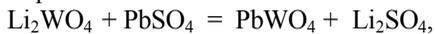


Мы предлагаем следующую схему синтеза: воду для растворения Na_2WO_4 предварительно подщелачиваем гидроксидом натрия, а воду для растворения $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ предварительно подкисляем азотной кислотой, чтобы исключить гидролиз солей. Полученные растворы сливали одновременно в ацетатный буферный раствор с $\text{pH} = 6$ или же в подкисленную азотной кислотой воду для поддержания кислой среды раствора, в котором исключается совместный гидролиз солей;

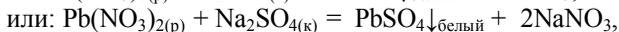
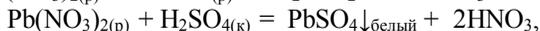
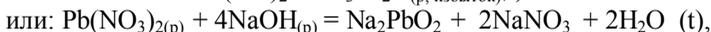
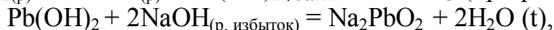
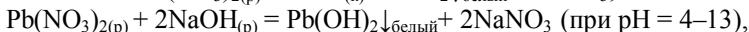
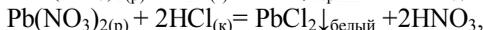
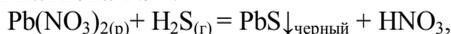
2) твердофазным синтезом или синтезом в расплаве:

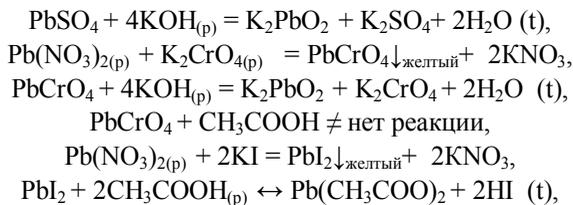


*Мы предлагаем следующие способы получения PbWO_4 в расплавах трех- и четырехкомпонентных взаимных систем ($600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$):



•Реакции катиона Pb^{2+} :

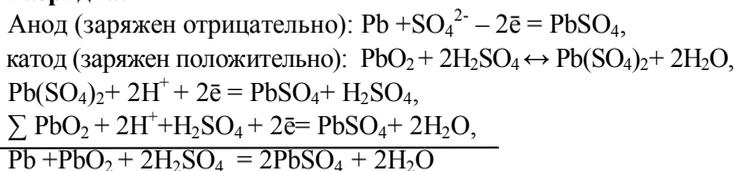




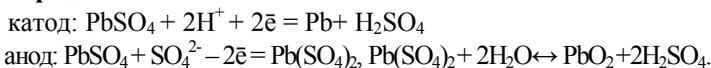
Окрашивание пламени солями свинца в голубой цвет.

• Работа свинцового аккумулятора

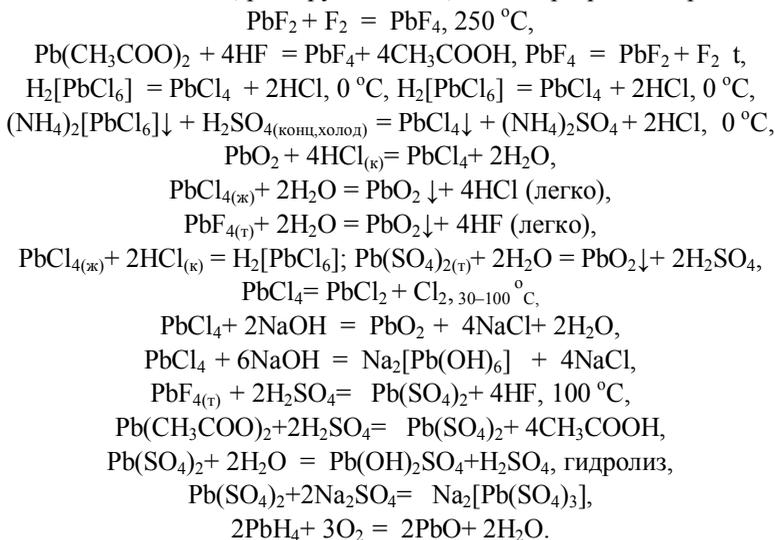
Разрядка:



Зарядка:



• **Соединения свинца (IV)** сильные окислители; PbCl_4 жёлтая маслянистая жидкость; реагирует с водой; PbF_4 – прозрачные кристаллы.



3.13. Химия бора

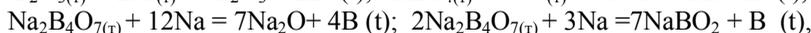
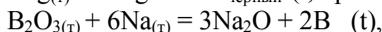
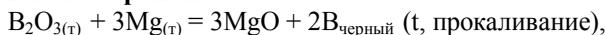
Бор – неметалл черного цвета с атомной кристаллической решеткой, окрашивает пламя в зеленый цвет. Карбид бора B_4C – самый твердый из известных соединений (температура плавления $2350^\circ C$), царапает даже алмаз. Электронная формула: $1s^2 2s^2 p^1$; электронно-графическая формула:



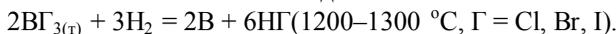
*возбужденное состояние.

•Получение:

– Металлотермией:



– Восстановлением галогенидов:



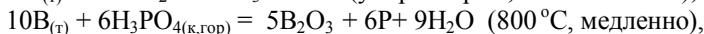
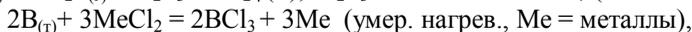
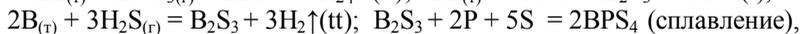
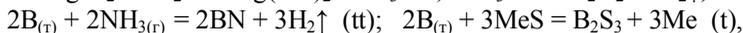
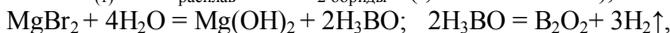
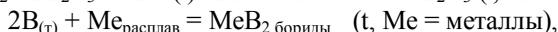
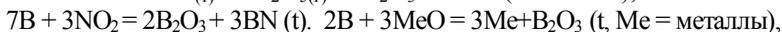
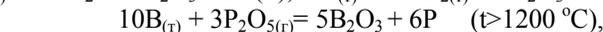
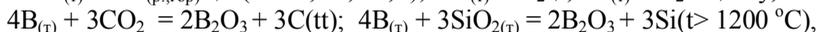
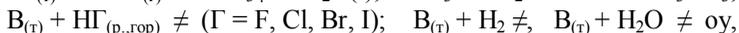
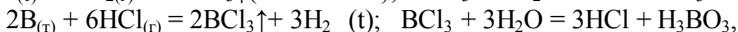
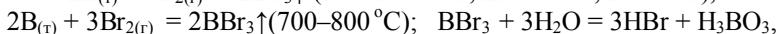
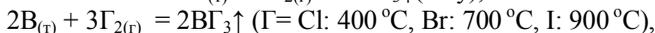
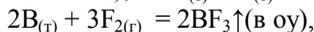
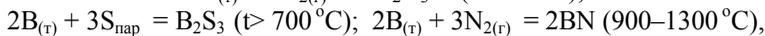
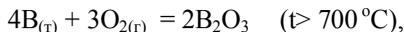
– Пиролизом:

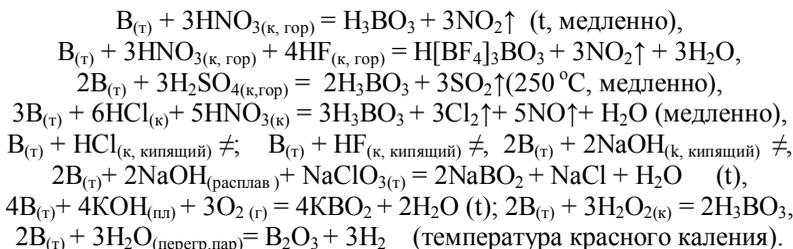


– Крекингом:

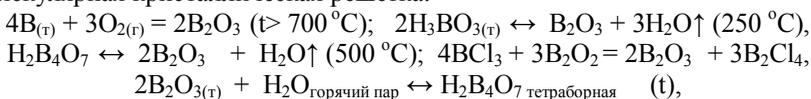


•Свойства:



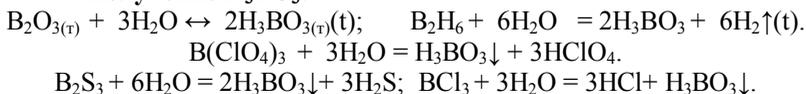


• **Оксид бора V_2O_3** – бесцветная хрупкая стекловидная масса; растворяется в горячей воде; плавится при 300°C ; кислотный оксид; молекулярная кристаллическая решетка.

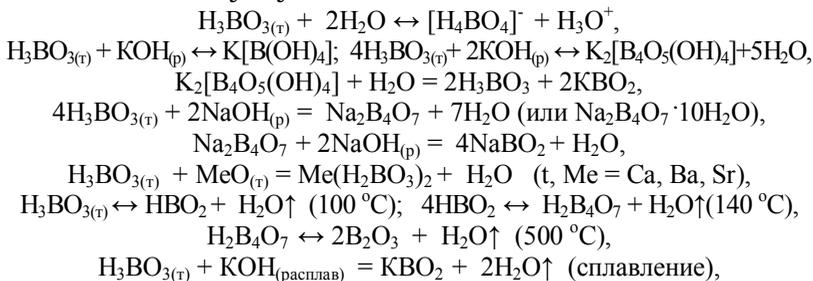


• **Ортоборная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3(т)$, или $\text{H}[\text{H}_2\text{BO}_3]$** – летучая очень слабая одноосновная кислота; образует белые прозрачные пластинки; растворяется в горячей воде; sp^2 -гибридизация.

• **Получение H_3BO_3 :**

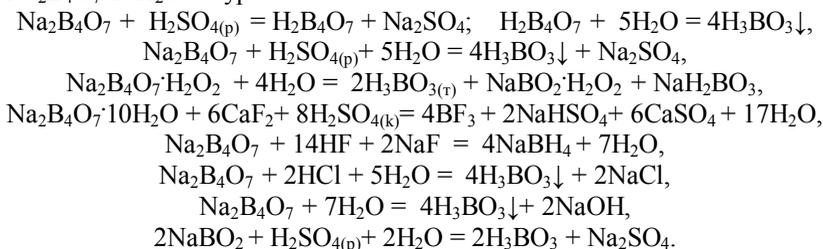


• **Свойства H_3BO_3 :**

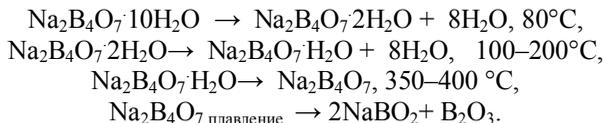




• **Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$** – слабая двухосновная, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – бура:

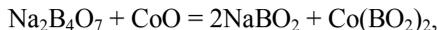


Бура (тетраборат натрия) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – соль тетраборной кислоты; в сухом воздухе кристаллы выветриваются с поверхности и мутнеют.



В воде бура гидролизуется, поэтому её раствор имеет щелочную реакцию.

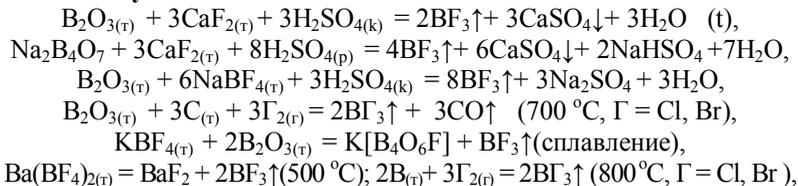
С оксидами некоторых металлов бура даёт окрашенные бораты («перлы бурь»):

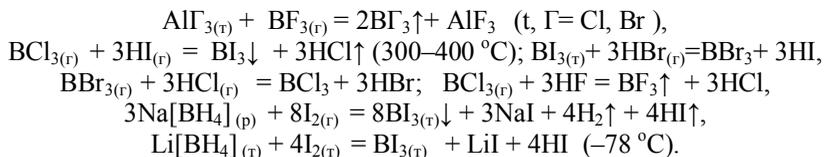


что используется в аналитической химии для открытия этих металлов.

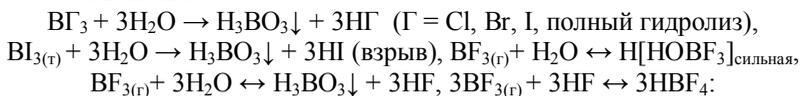
• **Галогениды BF_3** – кислоты Льюиса; sp^2 -гибридизация.

• **Получение:**

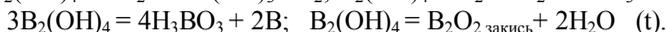
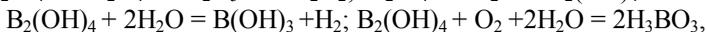
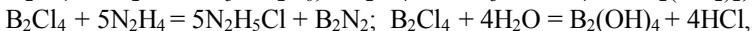
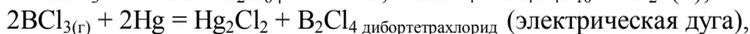
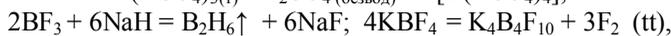
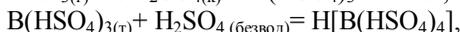
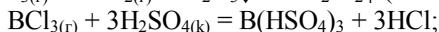
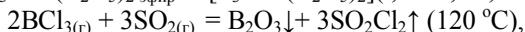
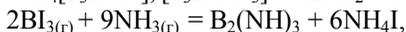
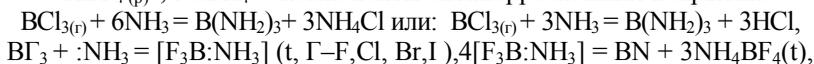




•Свойства:

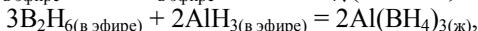
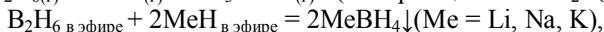
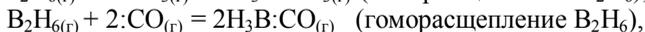
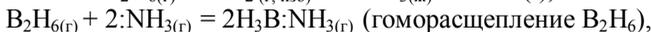
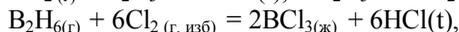
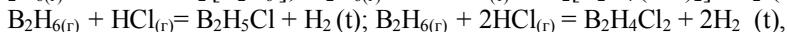
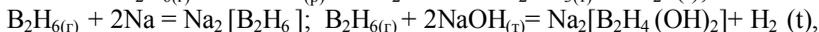
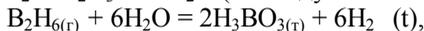
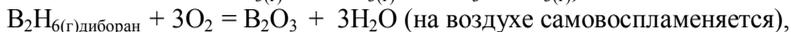
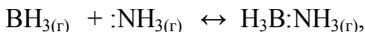


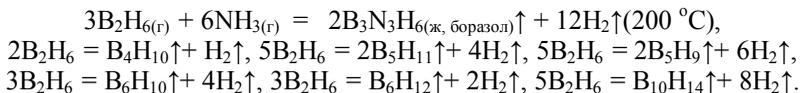
* $\text{HBF}_4_{(\text{p})}$, NaBH_4 – компоненты антикоррозионных покрытий.



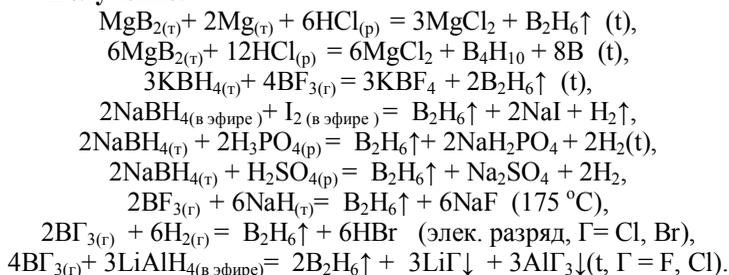
•Бораны (гидриды бора)

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

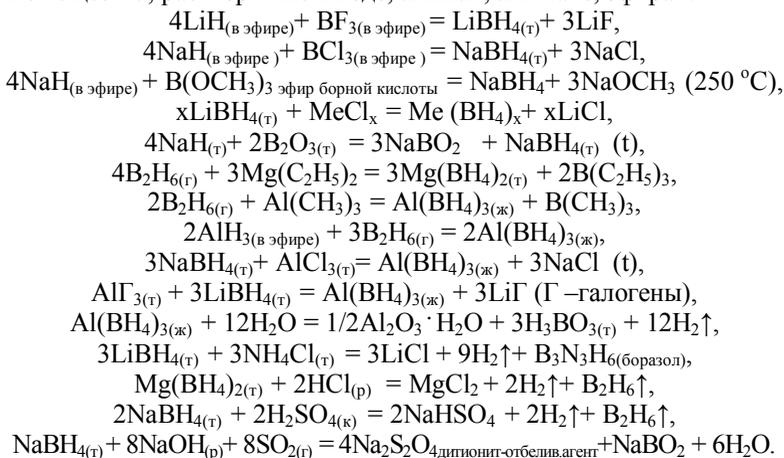




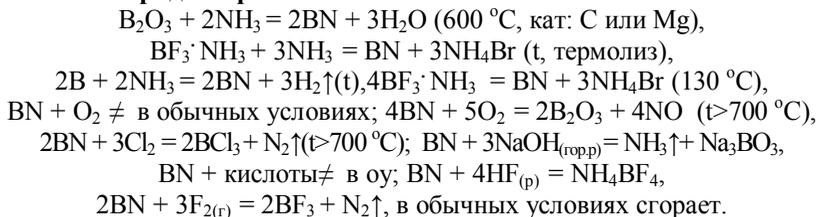
•Получение:



•Тетрагидробораты (борогидриды) – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде, аминах, аммиаке, эфирах.

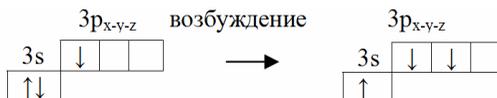


•Нитриды бора:

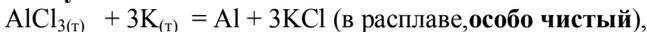


3.14. Химия алюминия

Алюминий – серебристо-белый мягкий металл с амфотерными свойствами; $t_{\text{пл}} = 660\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} \approx 2500\text{ }^\circ\text{C}$; имеет высокую электро- и теплопроводность; покрыт очень прочной оксидной пленкой; в природе: Al_2O_3 – корунд (с примесью Cr_2O_3 – рубин), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – боксит (с примесью Ti_2O_3 и Fe – сапфир), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – каолинит, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – полевошпат, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – нефелин. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; электронно-графическая формула:

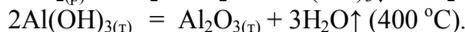
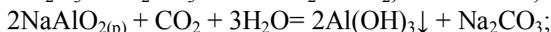


• Получение алюминия:

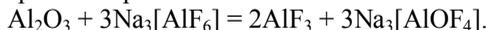


Электролизом эвтектического расплава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]_{92-94\%}$ при $950\text{ }^\circ\text{C}$ на угольно-графитовых электродах, 80–150 кА, 4–5 В):

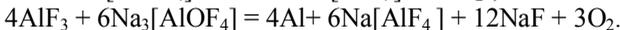
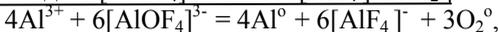
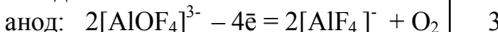
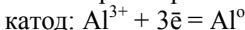
1. Очистка боксита:



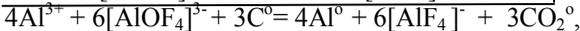
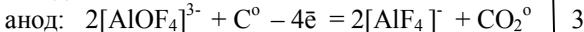
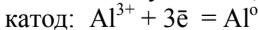
2. Растворение в криолите:



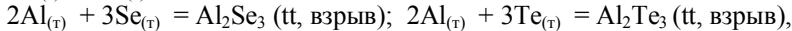
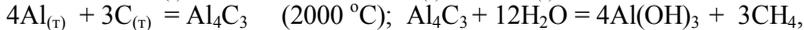
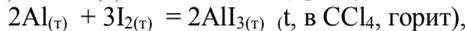
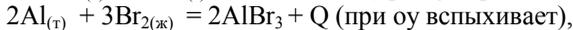
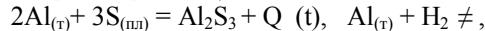
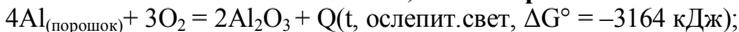
3. Электролиз расплава:



Так как анод угольный, то реальный процесс отвечает реакциям:

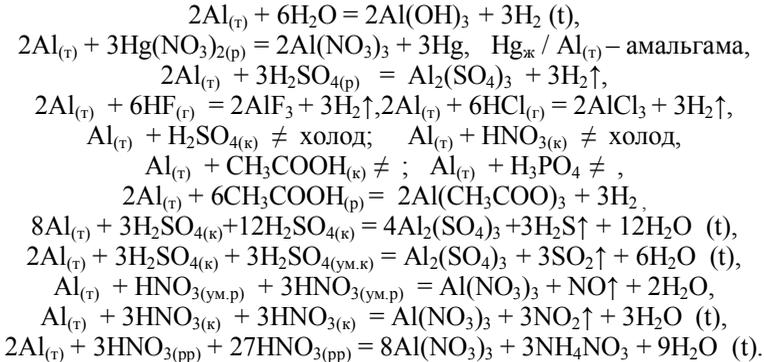


• Восстановительные свойства, алюмотермия:

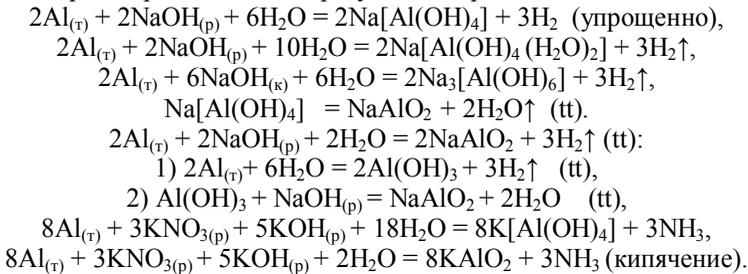




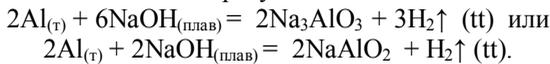
При удалении оксидной пленки раствором щелочи или амальгамировании:



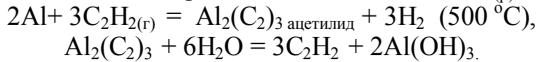
В растворах щелочей образуются гидроксоалюминаты:



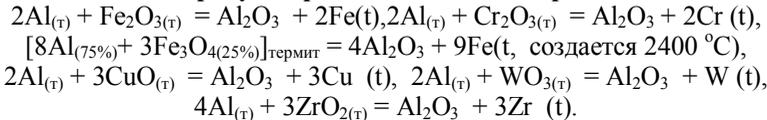
В расплавах щелочей образуются алюминаты:



Вытесняет металлы правее алюминия: $\text{Al} + \text{FeCl}_{3(\text{п})} = \text{AlCl}_3 + \text{Fe}$

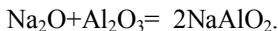


Помните! Алюмотермией из оксидов получают металлы, расположенные в ряду напряжения металлов правее алюминия:



Алюмотермией также можно получать Na, K (для них $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} < 0, \Delta H^\circ_{\text{реакции}} < 0$ и $S^\circ_{\text{реакции}} > 0$): $2\text{Al} + 3\text{Na}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}(\text{т}).$

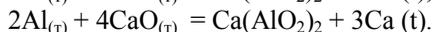
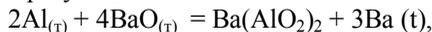
Но оксиды активных металлов при этих условиях взаимодействуют с Al_2O_3 с образованием метаалюминатов:



Поэтому можно записать:



В промышленности алюмотермией получают также Ва и Sr; при этом так же образуются метаалюминаты:

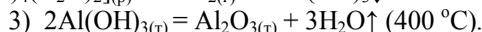
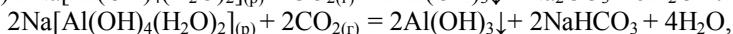
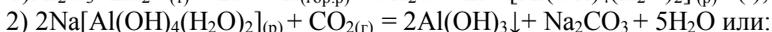


•Химические свойства соединений алюминия:

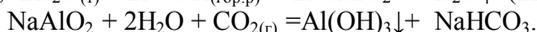
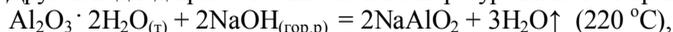
Оксид алюминия (корунд, амфотерный, плавится при 2070 °С).

•Получение Al_2O_3

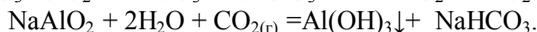
Из бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



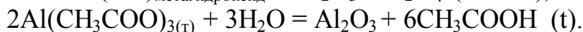
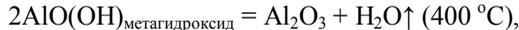
Другой подход при более высокой температуре включает процессы:



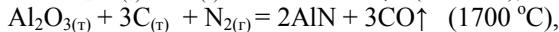
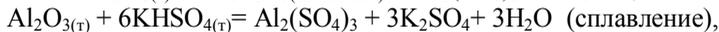
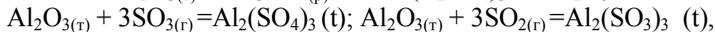
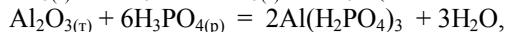
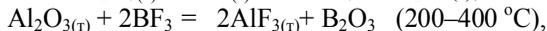
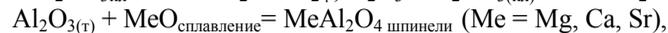
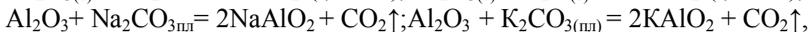
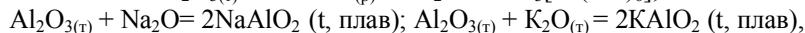
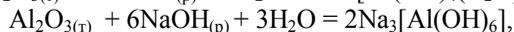
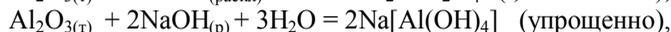
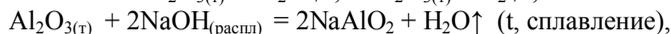
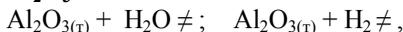
Из нефелина:

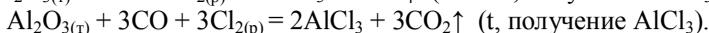
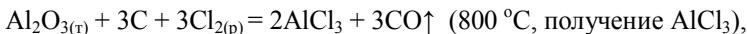


Другие методы:



•Свойства Al_2O_3 :

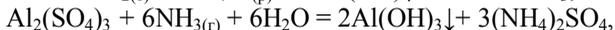
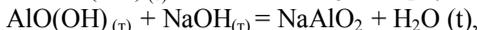
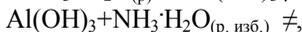
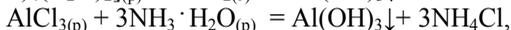
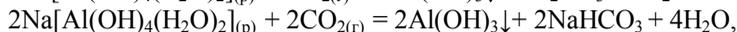
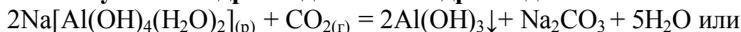




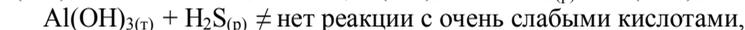
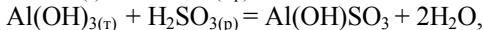
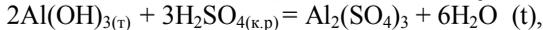
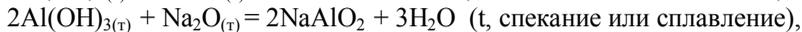
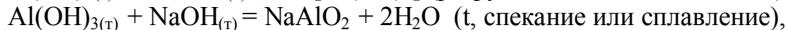
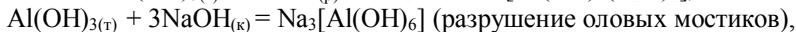
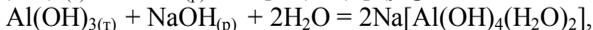
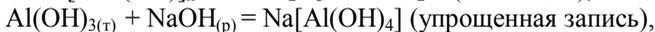
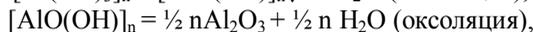
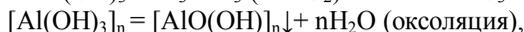
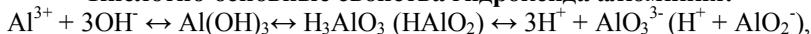
•Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

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

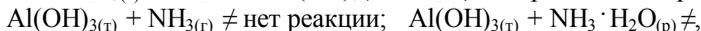
•Получение гидроксида и метагидроксида:



•Кислотно-основные свойства гидроксида алюминия:



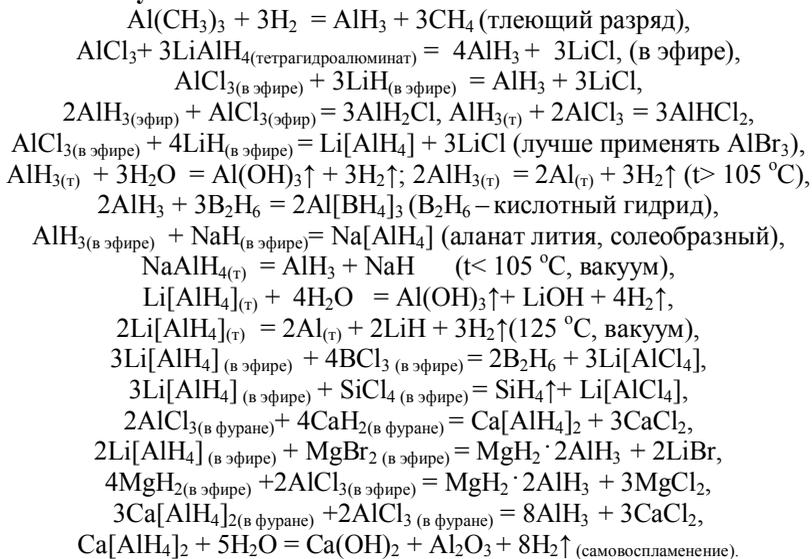
так как $\text{Al}_2\text{S}_{3(\text{т})} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ необратимый гидролиз



•Гидрид алюминия $\text{AlH}_{3(\text{т})}$, или $(\text{AlH}_3)_n$ несолеобразное амфотерное соединение; sp^3 -гибридизация.

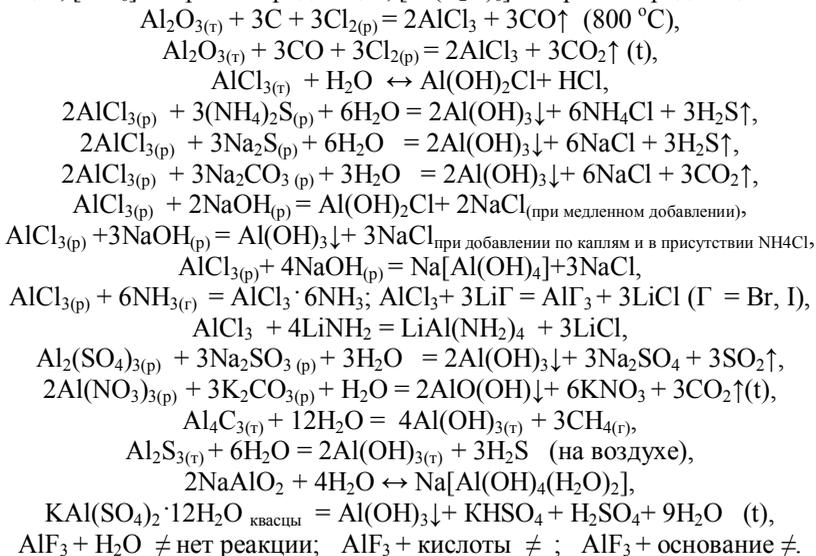
•Двойные гидриды – тетрагидроалюминаты

• Получение и свойства:



• Важнейшие соли алюминия

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



Сульфат алюминия применяют для очистки воды: реакция $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p}) + 3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CO}_2$ обычно является первым этапом водоочистки (хлопья гидроксида алюминия увлекают в осадок различные примеси).

• Комплексные соединения:

Понижение концентрации OH^- -ионов в растворе смещает равновесие вправо: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$:

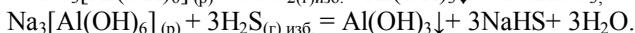
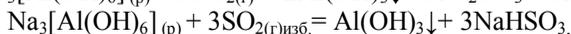
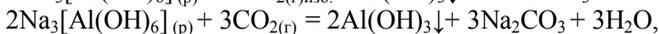
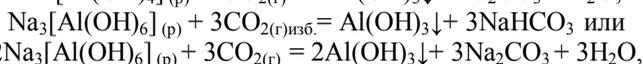
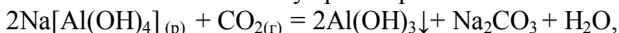
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{p}) = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ (разбавление водой до гидролиза).

Гидроксокомплексы сильнее подвергаются гидролизу, чем соли.

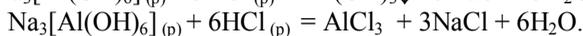
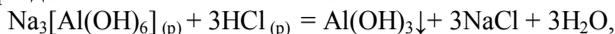
При добавлении слабой кислоты концентрация OH^- -ионов понижается за счет нейтрализации:



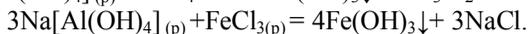
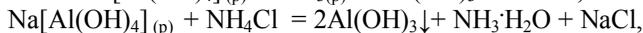
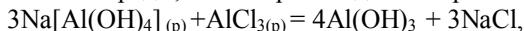
Эти слабые кислоты не могут растворить слабые основания:



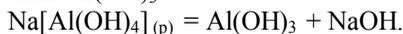
При добавлении сильной кислоты по каплям:



При добавлении раствора соли, гидролизующейся по катиону с образованием кислой среды, также происходит нейтрализация:



При добавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$:



При нагревании:

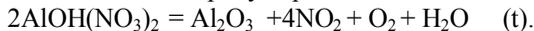


• Разложение основных солей бескислородных кислот:



• Разложение основных солей кислородсодержащих кислот:

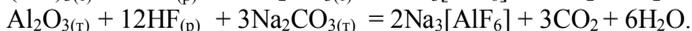
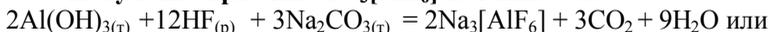
Соль = оксид + продукт разложения кислоты:



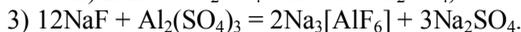
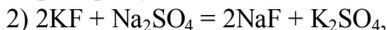
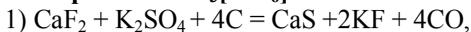
• Разложение двойных солей:



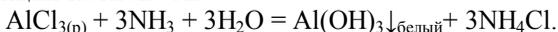
• Получение криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ из глинозема:



• Получение криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ способом Лезеканна:

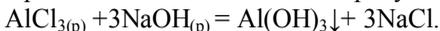


• Реакция катиона Al^{3+} :



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

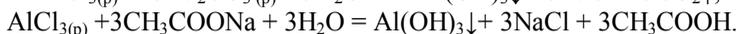
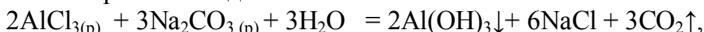
При добавлении по каплям в присутствии NH_4Cl :



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



Оксихинолин дает желтый осадок, ализарин, хинализарин или алюминон – красные осадки.

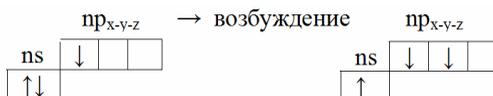


Соль алюминия + алюминон = раствор красного цвета.

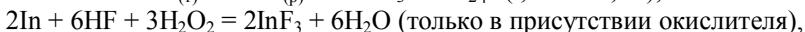
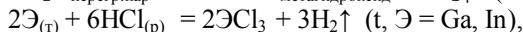
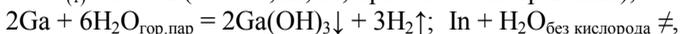
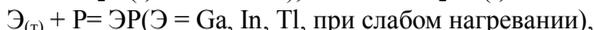
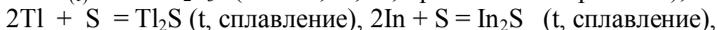
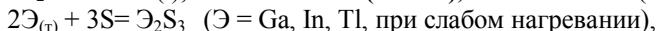
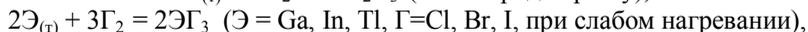
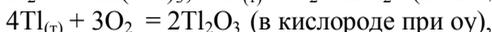
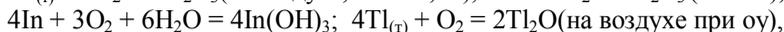
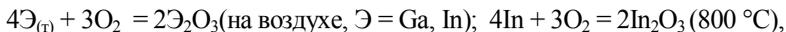
Соль алюминия + ализарин + OH^- = раствор красного цвета.

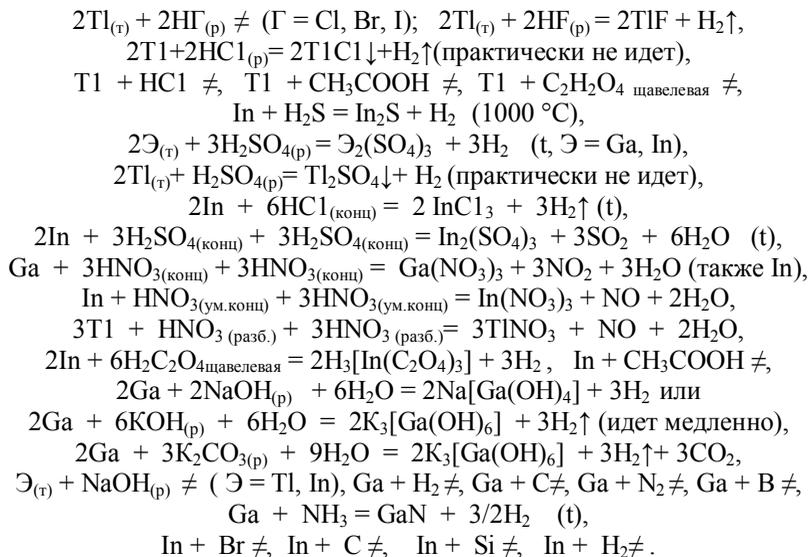
3.15. Химия галлия, индия и таллия

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

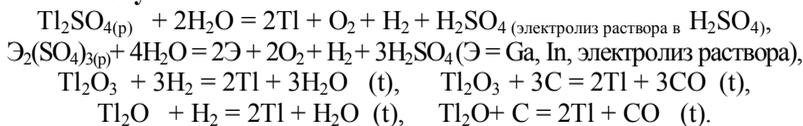


• Свойства:





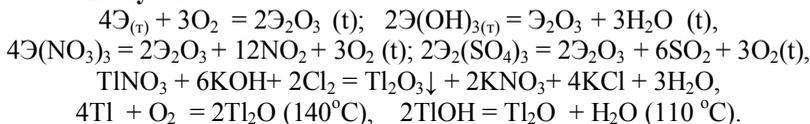
• **Получение:**



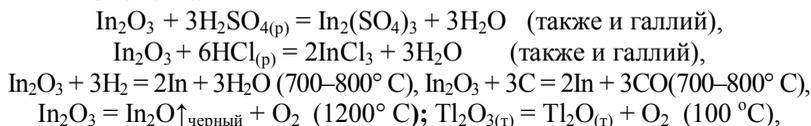
• **Оксиды галлия, индия и таллия (III)**

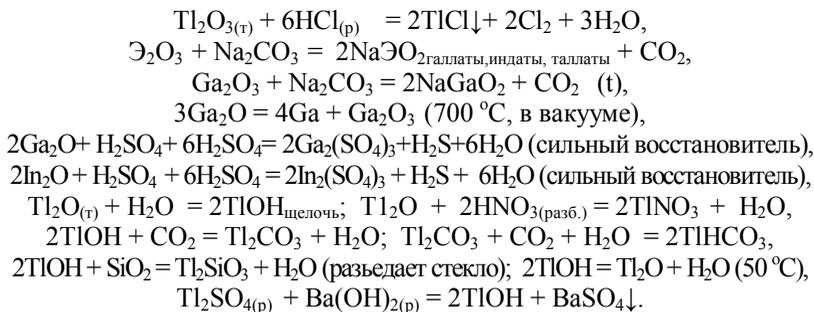
Ga_2O_3 – амфотерный оксид белого цвета; In_2O_3 – амфотерный оксид желтого цвета; Tl_2O_3 – основной оксид коричневого цвета; $\text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{In}_2\text{O}_3 < \text{Tl}_2\text{O}_3$ – окислительные свойства увеличиваются; в воде не растворимы; Tl_2O – основной оксид черного цвета; образует щелочь; Ga_2O и In_2O – неустойчивые черного цвета вещества, $\mathcal{E}_2\text{O}$ – восстановитель; растворимость оксидов $\mathcal{E}_2\text{O}_3$ в кислотах увеличивается в ряду Ga–In–Tl.

• **Получение:**



• **Свойства:**

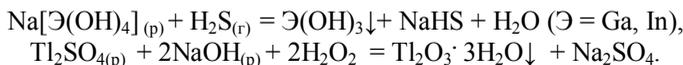




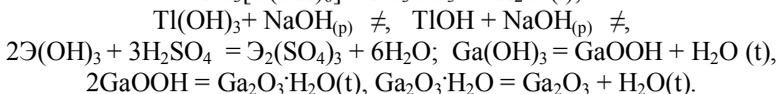
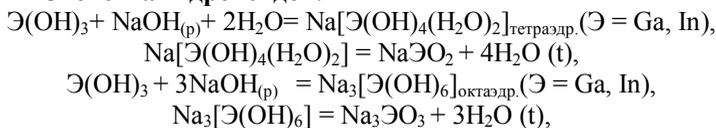
• Гидроксиды галлия, индия и таллия (III)

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

• Получение:

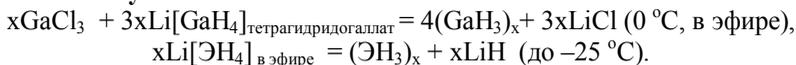


• Свойства гидроксидов:

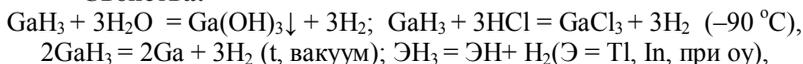


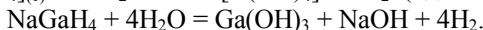
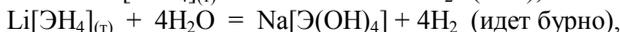
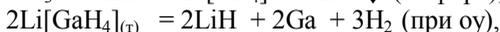
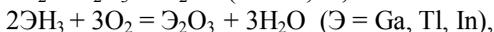
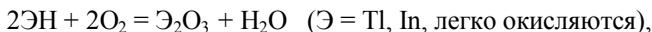
• Гидриды галлия, индия и таллия – неустойчивые ковалентные соединения, $\text{AlH}_3 > \text{GaH}_3 > \text{InH}_3 > \text{TlH}_3$ – устойчивость ослабевает; твердые вещества полимеры; легко отщепляют водород; сильные восстановители; легко окисляются кислородом.

• Получение:



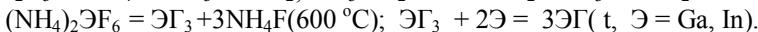
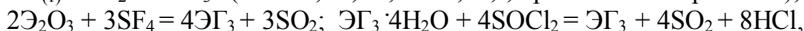
• Свойства:



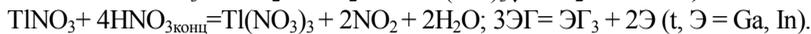
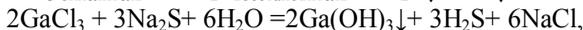
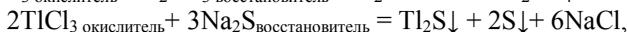
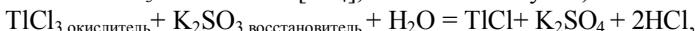
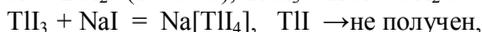
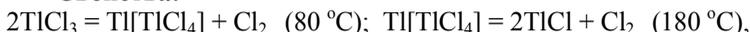


• **Галогениды** растворимы в воде и спиртах; галогениды таллия – сильные окислители, $GaCl_3 > InCl_3 > TlCl_3$ – устойчивость уменьшается.

• **Получение:**

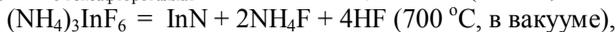
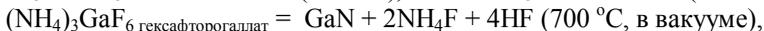


• **Свойства:**

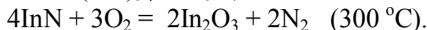


• **Нитриды ЭN**

• **Получение:**



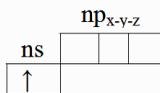
• **Свойства:**



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

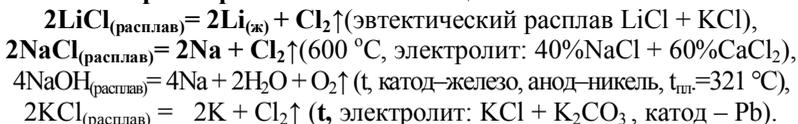
ЩЭ – серебристо-белые легкоплавкие металлы; цезий – золотисто-желтый; литий хранят под слоем эфира, остальные – под слоем керосина или жидкого парафина. Хранящиеся под слоем керосина щелочные металлы обычно покрыты пленкой из оксидов и пероксидов (литий-смесью нитрида и оксида), калий – слоем надпероксида. $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – сподумен, NaCl – каменная соль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль (мирабилит), Na_3AlF_6 –

криолит, KCl – сильвин, KClNaCl – сильвинит, KClMgCl₂·6H₂O – карналлит. Окрашивают пламя: Li⁺ – в карминово-красный, Na⁺ – в желтый, K⁺ – в бледно-фиолетовый, Rb⁺ – в темно-красный, Cs⁺ – в бледно-голубой; литий по мягкости приблизительно такой же, как свинец, натрий – как воск, а K, Rb и Cs – еще мягче. Щелочные металлы обладают высокой сжимаемостью, электро- и теплопроводностью. Литий – самый легкий из твердых веществ, существующих при комнатной температуре. На воздухе щелочные металлы легко окисляются (Rb и Cs самовозгораются), реакция ускоряется под действием влаги. В совершенно сухом кислороде при комнатной температуре натрий не окисляется и сохраняет блестящую поверхность; легкий изотоп лития служит для промышленного получения трития: ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} = {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$.

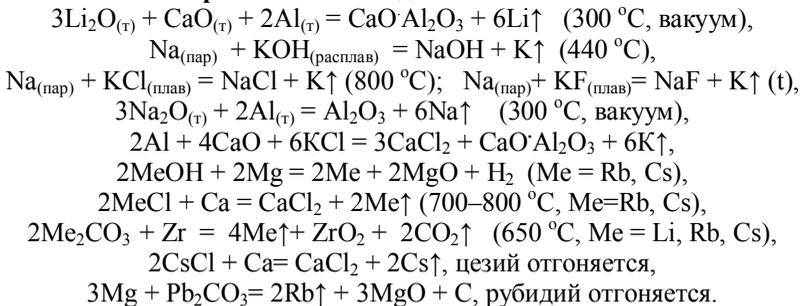


• Получение щелочных металлов

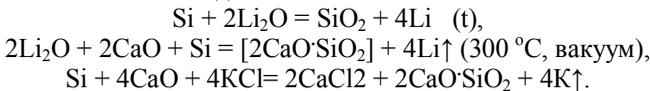
Электролиз расплавов солей и щелочей:



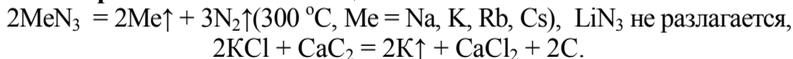
Металлотермический метод:



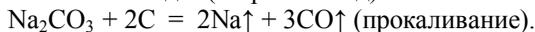
Силикатный метод:



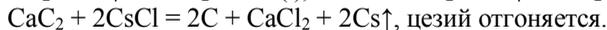
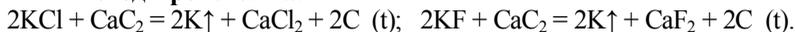
Термолиз сложных веществ:



Восстановление соды (старый метод):

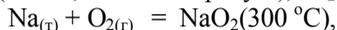
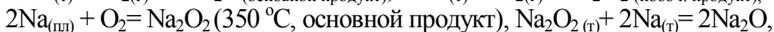
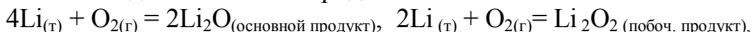


Метод Грейсхейма:



•Химические свойства:

Взаимодействие с кислородом:

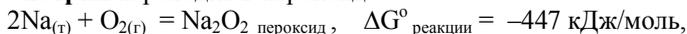


Таким образом, при горении щелочных металлов в атмосфере кислорода обычно образуются различные продукты:

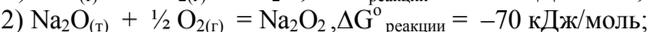
•**литий** образует нормальный оксид:



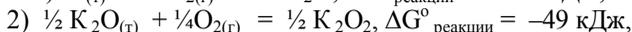
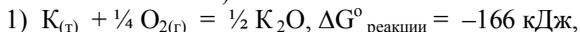
•**натрий** переходит в пероксид:



что связано с протеканием двух последовательных реакций:



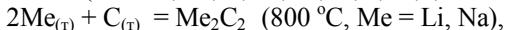
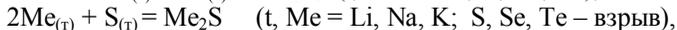
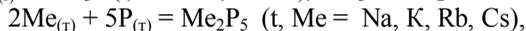
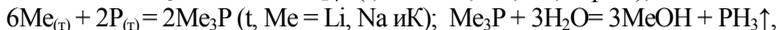
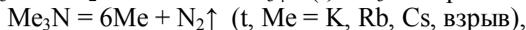
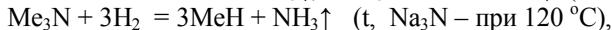
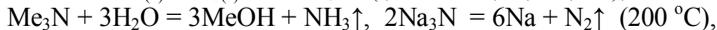
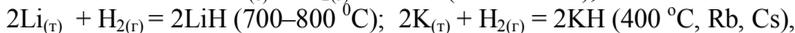
•**калий, рубидий и цезий** при этих условиях образуют надпероксиды (супероксиды): $\text{Me}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{MeO}_2$ надпероксид, что связано с протеканием трех последовательных реакций (в расчете на 1 моль эквивалентов калия):

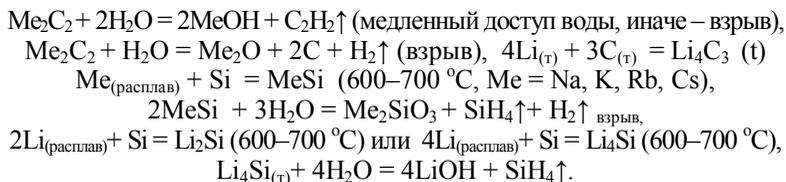


отсюда в соответствии с законом Гесса получим:



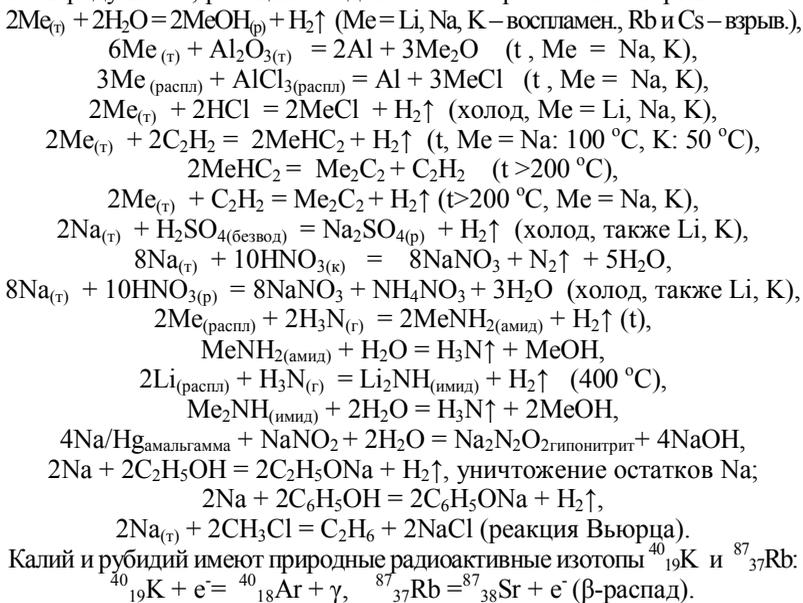
Взаимодействие с другими неметаллами:





Взаимодействие со сложными веществами:

Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в ряду Li–Cs; реакция с водой Rb и Cs протекает со взрывом.

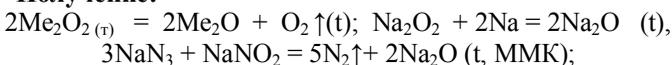


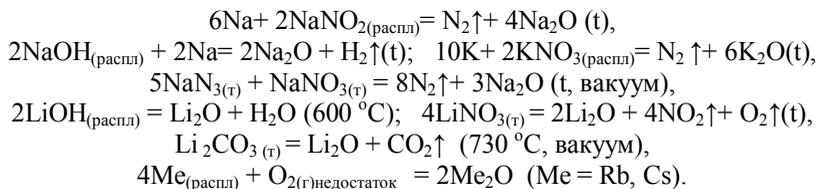
Калий и рубидий имеют природные радиоактивные изотопы $^{40}_{19}\text{K}$ и $^{87}_{37}\text{Rb}$:
 $^{40}_{19}\text{K} + e^- = ^{40}_{18}\text{Ar} + \gamma$, $^{87}_{37}\text{Rb} = ^{87}_{38}\text{Sr} + e^-$ (β -распад).

•Оксиды щелочных металлов Me_2O

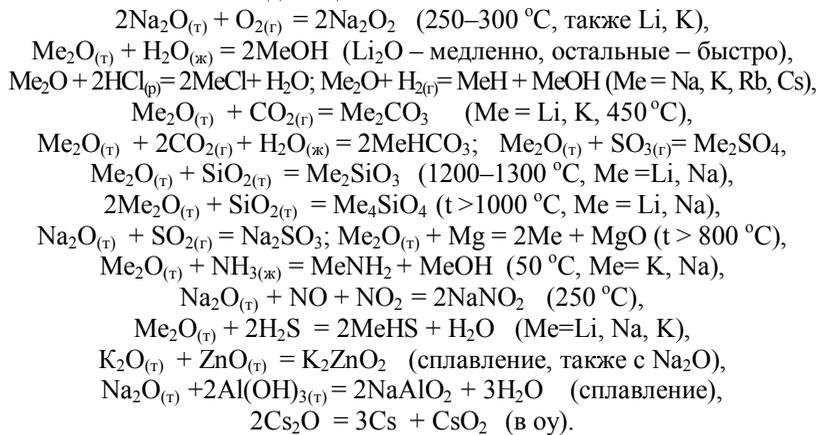
Оксиды Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O могут быть получены при недостатке кислорода или спекании в стехиометрических количествах металла и пероксида. Оксиды окрашены: Li_2O и Na_2O – бесцветные, K_2O и Rb_2O – желтые, Cs_2O – оранжевый (при увеличении размера иона поляризуемость увеличивается, соединения становятся окрашенными). Пероксиды E_2O_2 содержат диамагнитный ион O_2^{2-} , надпероксиды EO_2 содержат парамагнитный ион O^{2-} , эти ионы отличаются от нейтральной молекулы O_2 наличием соответственно двух и одного электронов на разрыхляющих орбиталях $л^*2p$. Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов – сильные окислители.

•Получение:





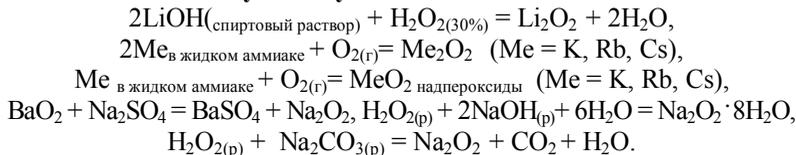
•Свойства оксидов щелочных металлов:



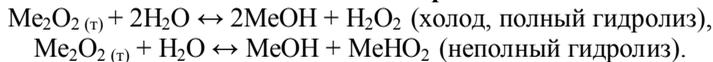
•Пероксиды Me₂O₂ [24, 27]

Пероксиды – сильные окислители, являются солями пероксида водорода H₂O₂. Кислотные свойства H₂O₂ выражены очень слабо, при растворении в воде подвергаются почти полному гидролизу.

•Возможные пути получения:



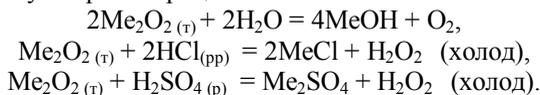
•Кислотно-основные свойства пероксидов:



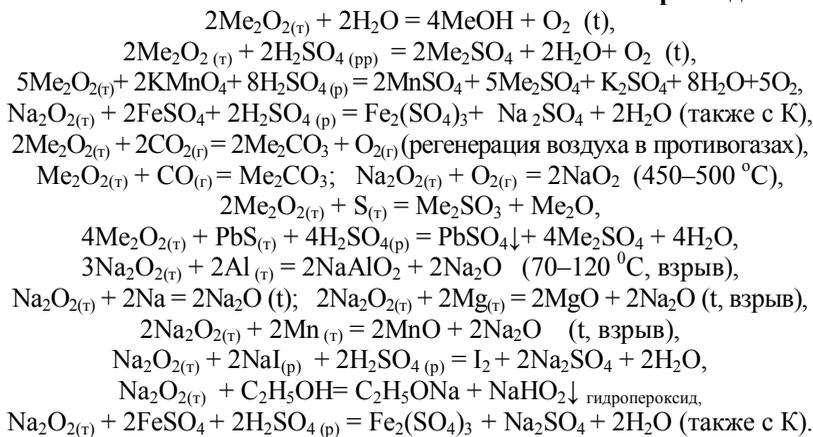
Образующийся пероксид водорода в щелочном растворе быстро разлагается:



Тогда суммарный процесс можно написать так:



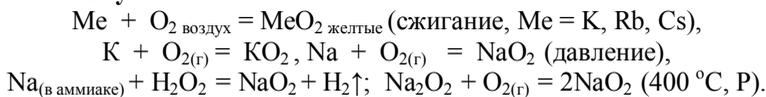
•Окислительно-восстановительные свойства пероксидов:



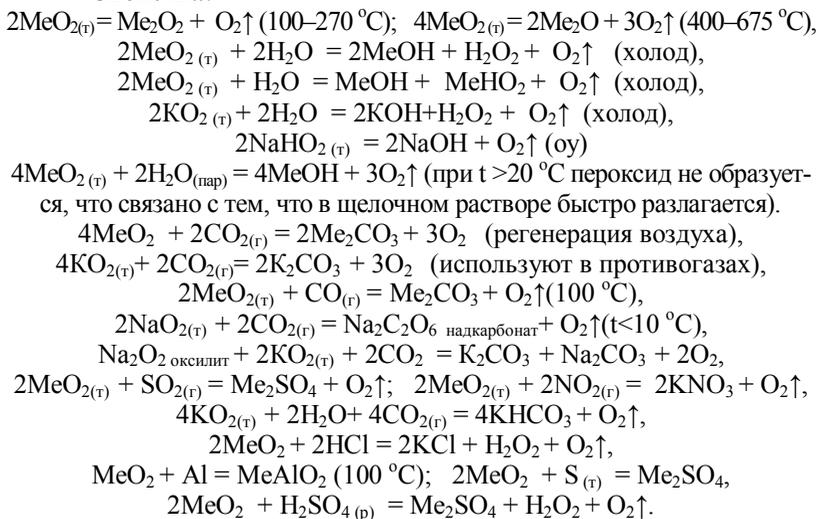
•Надпероксиды MeO₂ (Me = Na, K, Rb, Cs)

В надпероксид-ионе [O₂]⁻ ([O⁺O⁻²]) одной атомной частице кислорода приписывают степень окисления (-2), а другой – (+1).

•Получение:



•Свойства:



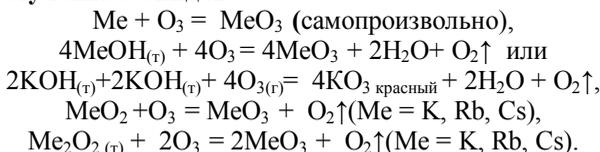
•Озониды MeO₃ (Me = Na, K, Rb, Cs) [27]

Озонид-ион [O₃]⁻ или [O₂O]⁻ : ([O⁻²O⁺³O⁻²]); озониды – сильные окислители, но проявляют и восстановительные свойства: частицы O⁻² проявляют восстановительные, а частицы O⁺³ – окислительные свойства:

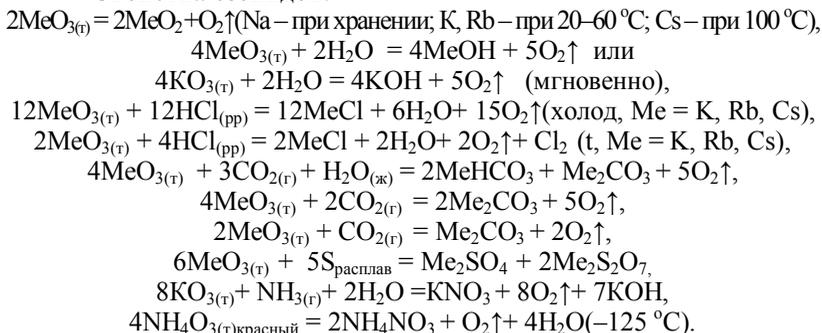


Атомные частицы O⁻² окисляются с образованием O₂⁰, а атомные частицы O⁺³ восстанавливаются до O⁻², т.е. происходит внутри-ионное окисление-восстановление.

•Получение озонидов:

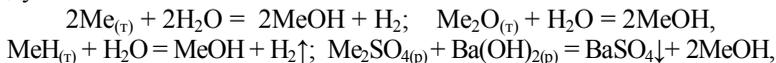


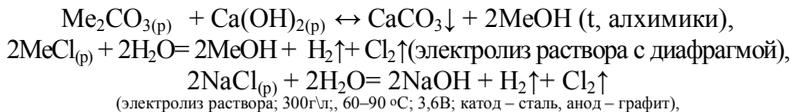
•Свойства озонидов:



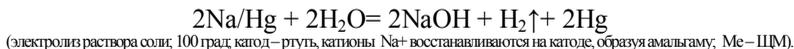
•Получение и свойства гидроксидов MeOH (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)

Бесцветные гигроскопичные кристаллические вещества, за исключением LiOH; на воздухе расплываются и образуют щелочи; легкоплавки и очень хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH); щелочи жадно поглощают из воздуха влагу и CO₂ с образованием карбонатов; от примеси карбонатов освобождают перекристаллизацией из этанола, в котором карбонаты практически не растворимы. Щелочи при плавлении разрушают стекло и фарфор; за исключением LiOH; термически устойчивы до температуры более 1000 °C; LiOH разлагается при температуре красного каления на Li₂O и H₂O; склонность к образованию кислых солей и их термическая стойкость увеличиваются в ряду Li–Cs.

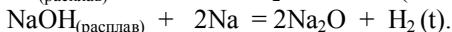
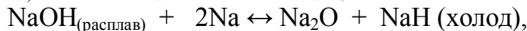
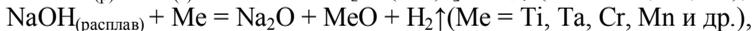
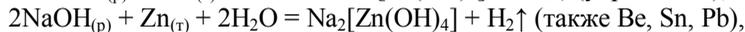
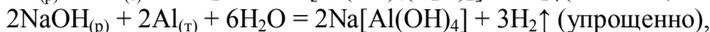
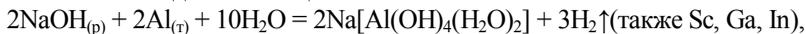




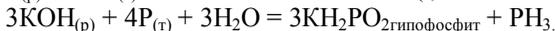
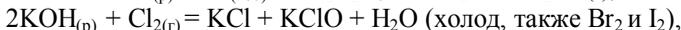
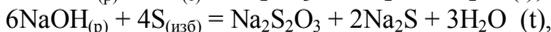
(электролиз раствора; 300г/л., 60–90 °С; 3,6В; катод – сталь, анод – графит),



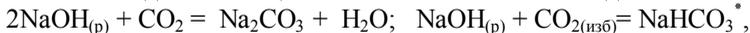
•Взаимодействие щелочей с металлами:



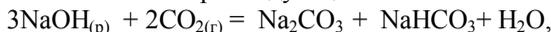
•Взаимодействие щелочей с неметаллами:



•Взаимодействие щелочей с кислотными оксидами:

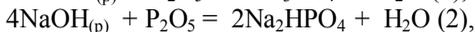
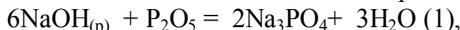


*Могут одновременно образоваться две соли, но записывать все в одну реакцию можно только при следующих соотношениях компонентов:

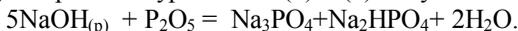


когда образуются соли в равных количествах. При других соотношениях будут образовываться соли в различных количествах.

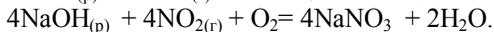
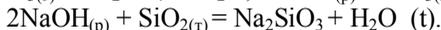
Аналогичные выводы можно сделать и для реакций:

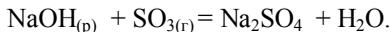


При суммировании уравнений (1) и (2) получим:



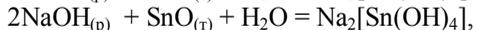
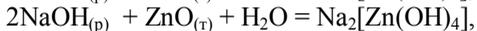
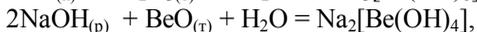
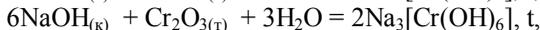
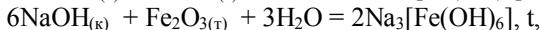
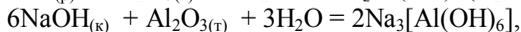
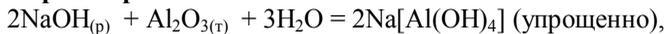
При суммировании уравнений (2) и (3) получим:



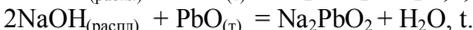
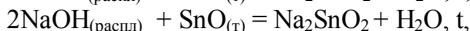
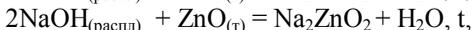
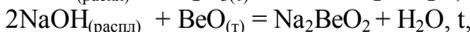
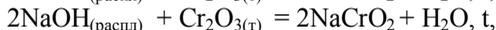
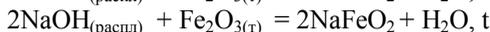
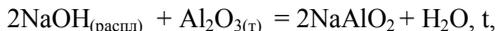


• Взаимодействие щелочей с оксидами амфотерными

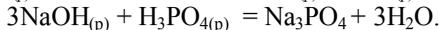
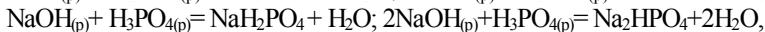
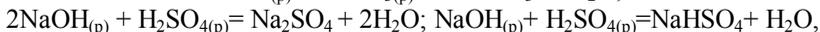
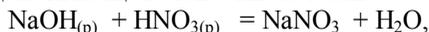
– В растворах:



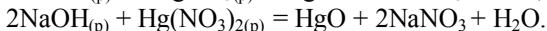
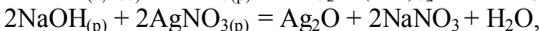
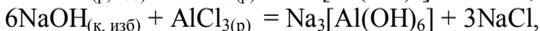
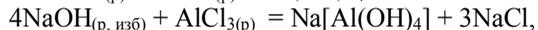
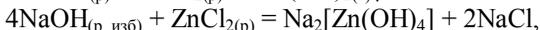
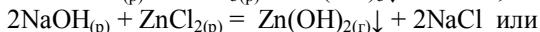
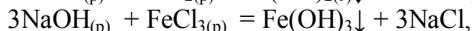
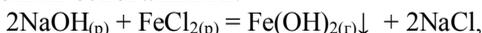
– В расплавах:



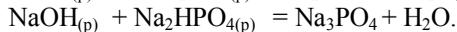
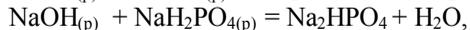
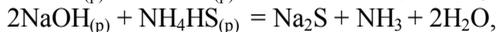
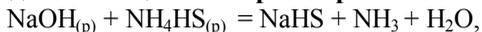
– Взаимодействие щелочей с кислотами:



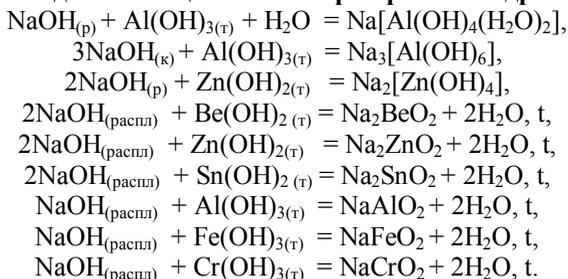
• Взаимодействие щелочей с растворами средних солей, образованных слабыми основаниями:



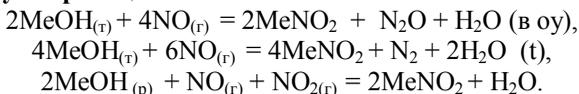
• Взаимодействие щелочей с растворами кислых солей:



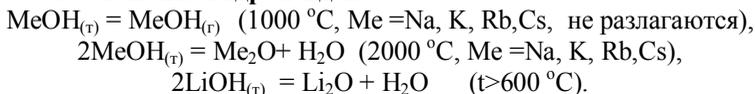
• Взаимодействие щелочей с амфотерными гидроксидами:



• Другие реакции:

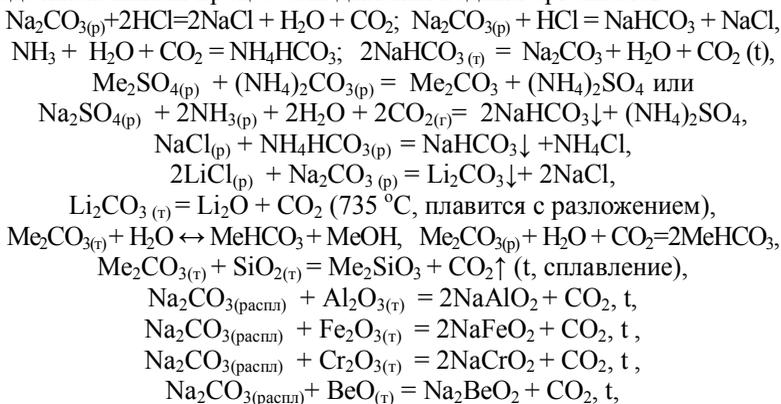


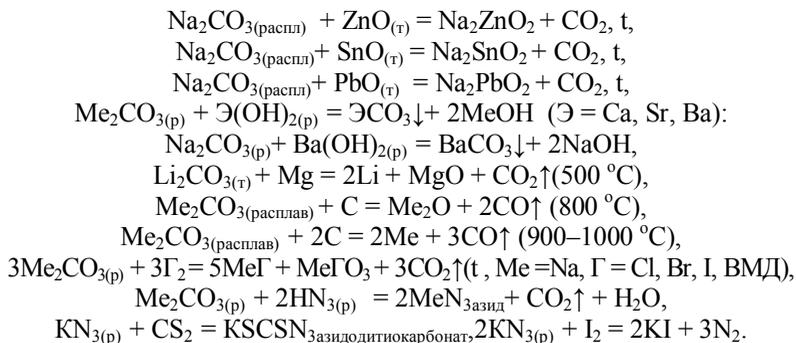
• Разложение гидроксидов:



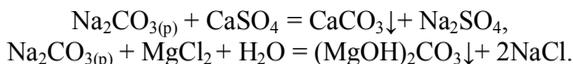
• Карбонаты щелочных металлов.

Li_2CO_3 – малорастворим, начинает разлагаться до плавления и плавится с разложением; Na_2CO_3 и K_2CO_3 плавятся без разложения; Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 разлагаются выше температуры плавления; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – «кристаллическая сода» ($32,5^\circ\text{C}$) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($35,3^\circ\text{C}$) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (107°C) $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ – «кальцинированная сода». Карбонаты и гидрокарбонаты определяют природную щелочность воды. Их содержание в воде обусловлено процессами растворения атмосферной CO_2 , взаимодействием воды с известняками и протекающими в воде жизненными процессами дыхания водных организмов.

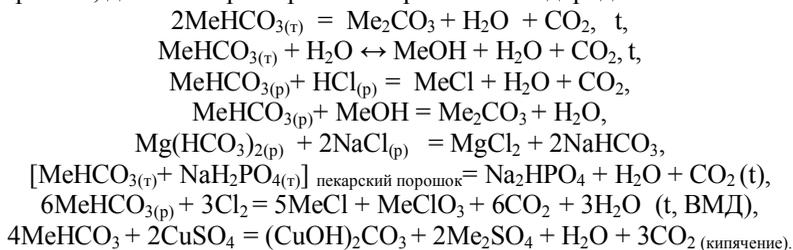




•Очистка природной соли от сульфатов и хлоридов магния и кальция:

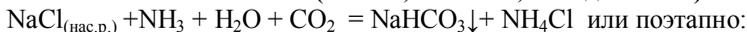


•Гидрокарбонаты LiHCO_3 существуют только в растворе; все они разлагаются при нагревании; соли слабых кислот являются амфотерными; для них характерны автопротолиз и водородная связь.



•Производство соды:

1. Аммиачный способ (1863 г., Бельгия, метод Сольве):



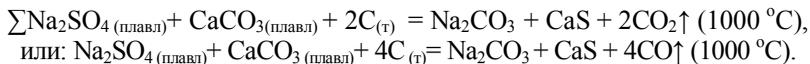
- 1) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \text{ изб} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3,$
- 2) $\text{NaCl}(\text{нас.р.}) + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \leftrightarrow \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} \quad (26\text{--}30^\circ\text{C}),$
- 3) $2\text{NaHCO}_3(\text{т}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow \quad (300^\circ\text{C}, \text{ кальцинирование}),$
- 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (регенерация } \text{NH}_3\text{)}.$

Можно также использовать сульфаты:

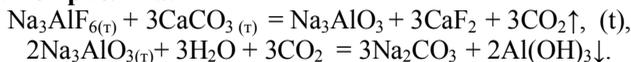
- 1) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{нас.р.}) + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ или:}$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{нас.р.}) + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 2\text{NaHCO}_3\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad (30\text{--}40^\circ\text{C}),$
- 2) $2\text{NaHCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow \quad (300^\circ\text{C}, \text{ кальцинирование}).$

2. Способ Леблана:

- 1) $2\text{NaCl}(\text{т}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} \quad (\text{т}),$
- 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (плавл)} + 2\text{C}(\text{т}) = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2\uparrow \quad (1000^\circ\text{C}, \text{ сплавление}),$
- 3) $\text{Na}_2\text{S} \text{ (плавл)} + \text{CaCO}_3 \text{ (плавл)} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} \quad (1000^\circ\text{C}, \text{ сплавление}),$

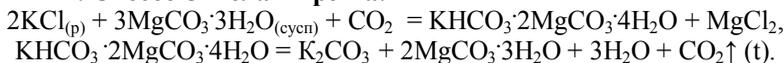


3. Из криолита:



• Получение K_2CO_3 (поташ):

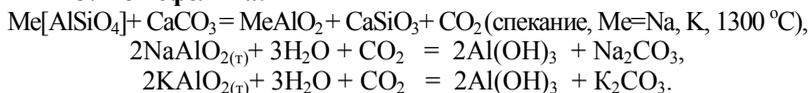
1. Способ Энгелай Прехта:



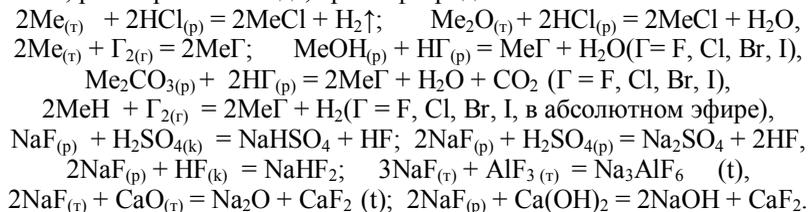
2. Формиатный способ:



3. Из нефелина:



• Галогениды щелочных металлов ионные тугоплавкие соединения, растворимые в воде, кроме фторида лития.

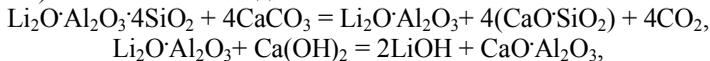


LiCl получают:

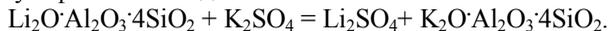
1) сернокислотный метод:



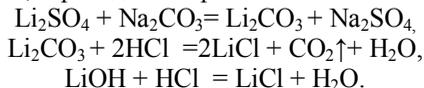
2) известковый метод:



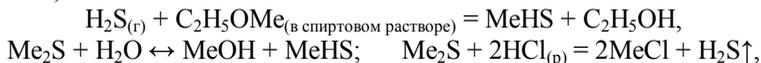
3) сульфатный метод:

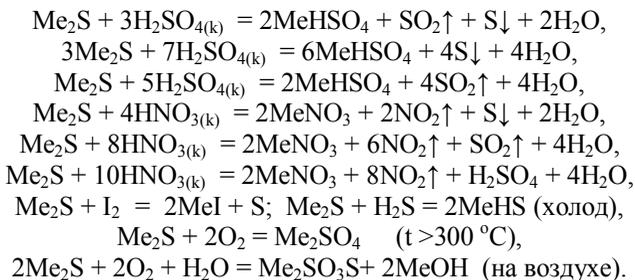


Далее Li_2SO_4 переводят в карбонат:

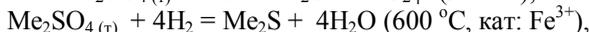
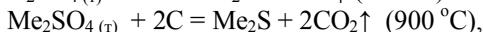
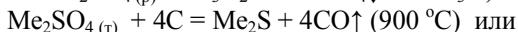
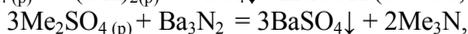
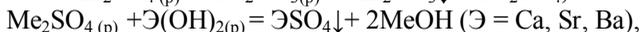
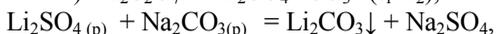
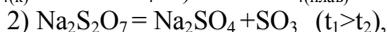
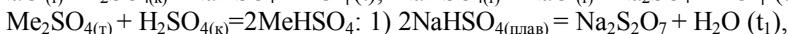
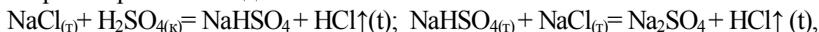


• Сульфиды щелочных металлов растворимы в воде; гидролизуются; восстановители.

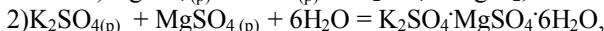
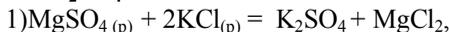




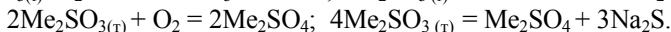
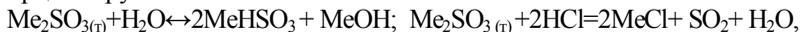
• **Сульфаты щелочных металлов** сильные электролиты, хорошо растворимые в воде.



• **Получение K_2SO_4 :**



• **Сульфиты щелочных металлов** растворимы в воде, гидролизуются, в водных растворах – восстановители, при нагревании диспропорционируют.



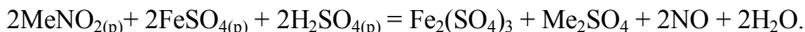
• **Нитриты щелочных металлов**

разлагаются после плавления; гидролизуются; окислительно-восстановительная двойственность.

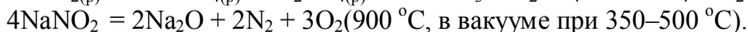
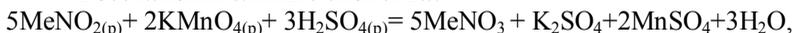
• **Получение:**



• **Окислительные свойства:**

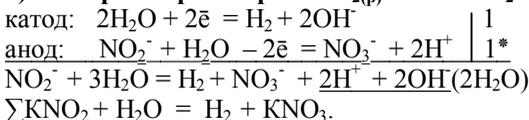


• **Восстановительные свойства:**



•Электролиз водных растворов нитритов и сульфитов:

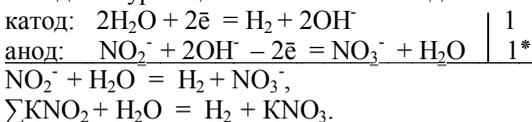
1) электролиз раствора $\text{KNO}_{2(\text{p})} = \text{K}^+ + \text{NO}_2^-$ при $\text{pH} = 7$:



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

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, окисление воды,
- 2) $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$, окисление нитрит-иона до нитрат-иона.

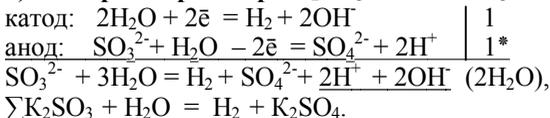
Так как гидролиз по аниону имеет место, то среда становится щелочной. Тогда полуреакцию окисления на аноде можно записать так:



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

- 1) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 2) $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$.

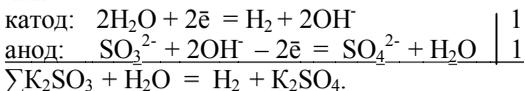
2) электролиз раствора $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ при $\text{pH} = 7$:



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

- 1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, 2) $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$.

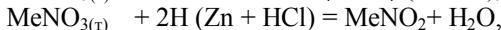
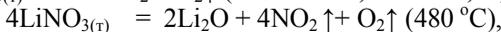
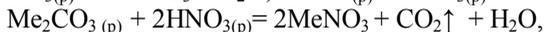
В щелочной среде полуреакцию окисления на аноде можно записать так:

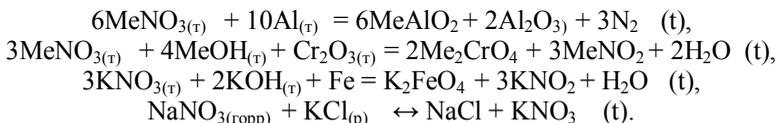


В этом случае процесс окисления на аноде при $\text{pH} > 7$ можно представить двумя последовательными реакциями:

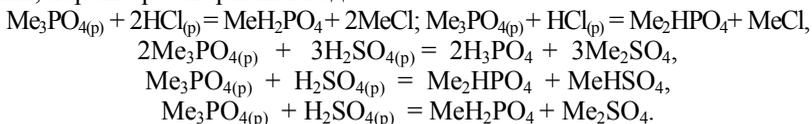
- 1) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 2) $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$.

•Нитраты щелочных металлов хорошо растворимы в воде; разлагаются при нагревании в расплавах; проявляют сильные окислительные свойства.

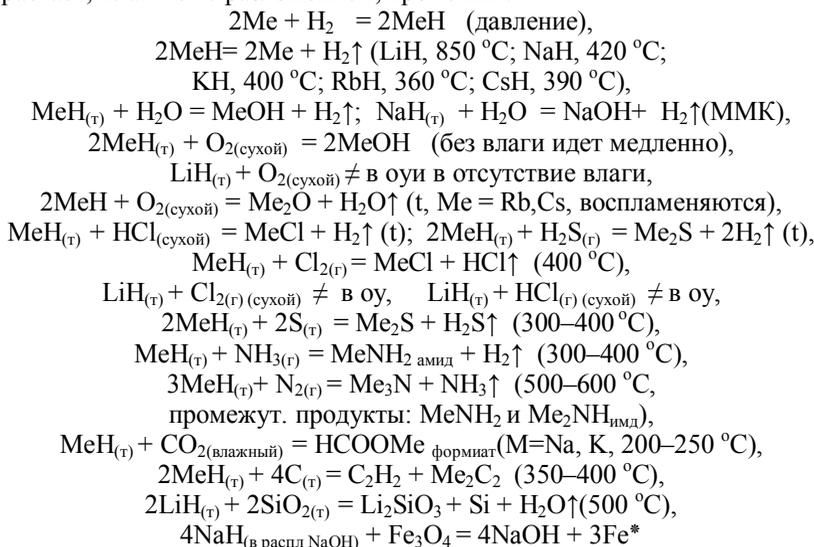




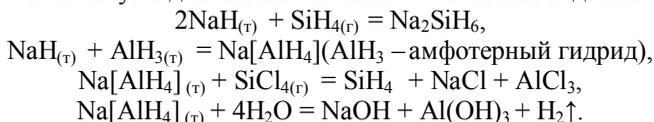
•**Фосфаты щелочных металлов**, за исключением фосфата лития, хорошо растворимы в воде.



•**Основные (ионные солеобразные) гидриды щелочных металлов** – белые кристаллические вещества; сильные восстановители; солеобразные ионные соединения; гидролизуются, в ряду $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow$ реакционная способность гидридов возрастает; плавятся с разложением, кроме LiH .



*используют для снятия окалины со стальных изделий.



•**Качественные реакции катионов щ.э.:**

•**Реакция катиона Li^+ :**

Карминово-красное окрашивание пламени горелки солями лития,
 $\text{Торон} + \text{Li}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$ комплексное соединение желтого цвета.

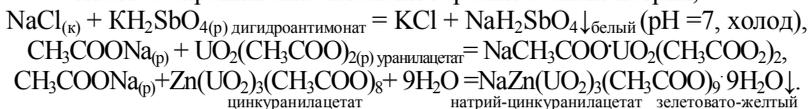
•Реакция катиона K⁺:

Фиолетовое окрашивание пламени горелки солями калия,



•Реакция катиона Na⁺:

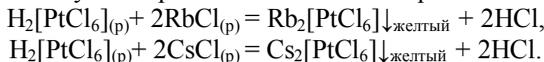
Желтое окрашивание пламени горелки солями натрия,



•Реакция катионов Rb⁺ и Cs⁺:

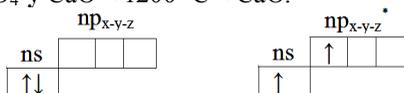
Темно-красное окрашивание пламени горелки солями рубидия.

Бледно-голубое окрашивание пламени горелки солями цезия.



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

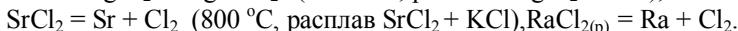
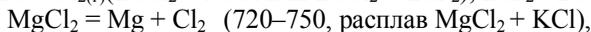
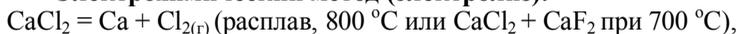
Бериллий – амфотерный металл, остальные – серебристо-белые металлы; Ca, Sr и Ba в воде растворяются и реагируют с ней при оу с образованием щелочей, Mg – только при кипячении; Be – ни при каких условиях; $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – берилл, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит; CaCO_3 – кальцит (мел, мрамор, известняк); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфорит; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ – апатит; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 100^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 160^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{CaSO}_4$ ангидрит $\rightarrow 900^\circ\text{C} \rightarrow x\text{CaSO}_4 \cdot y\text{CaO} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \rightarrow \text{CaO}$.



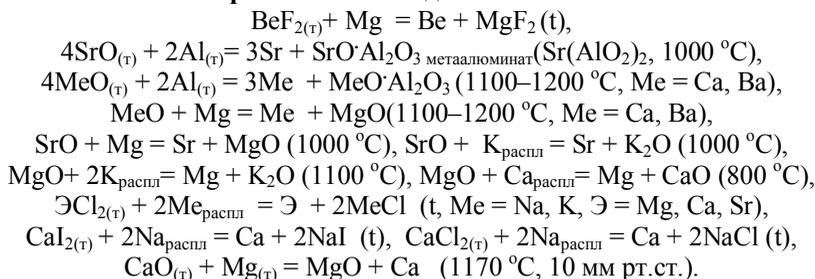
* Возбужденное состояние

•Способы получения:

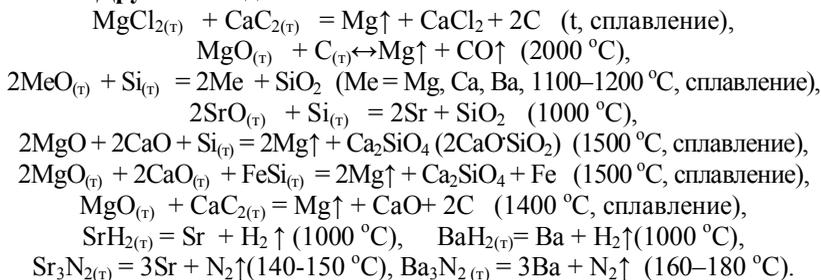
– **Электрохимический метод (электролиз):**



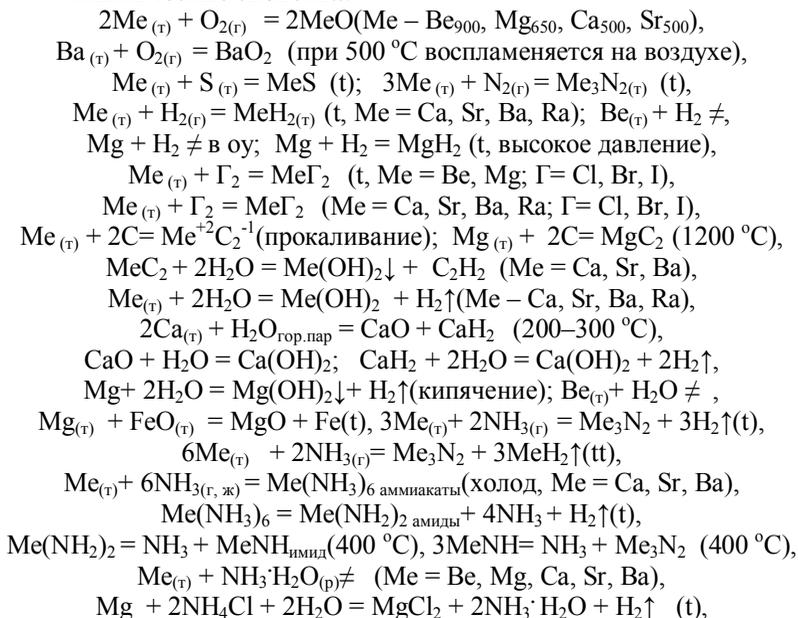
– **Металлотармический метод:**

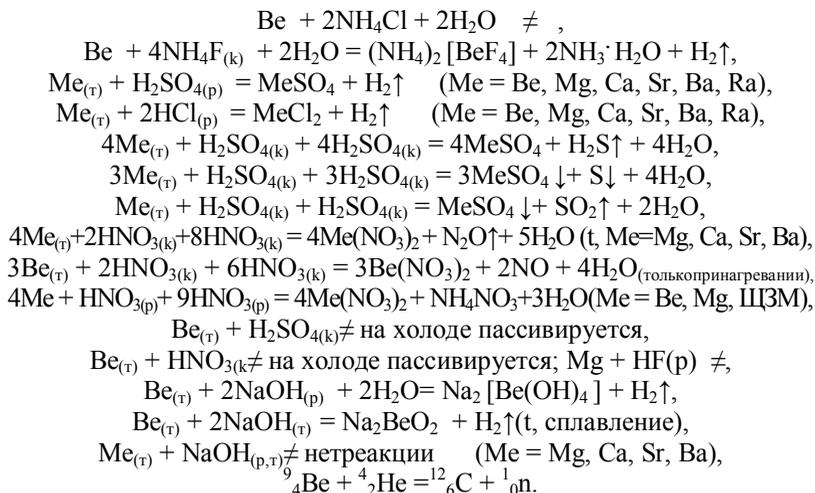


– **Другие методы:**



• **Химические свойства:**



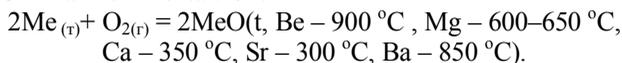


• Оксиды металлов IIА группы

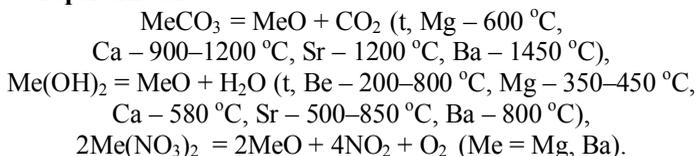
MeO – основные оксиды; BeO – амфотерный; MgO – жжёная магнезия.

• Получение:

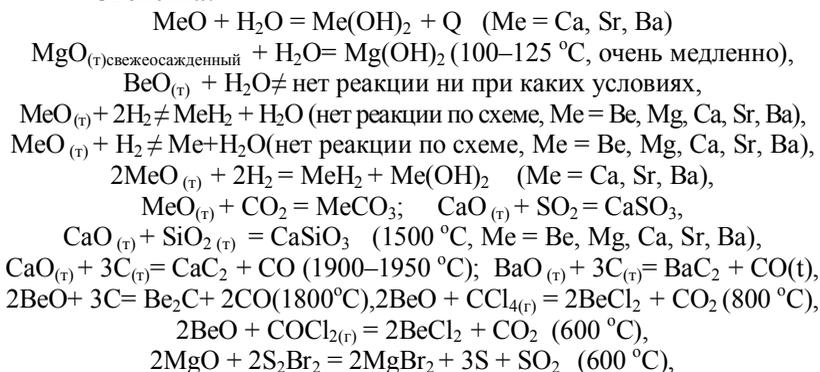
– Сжиганием металлов:

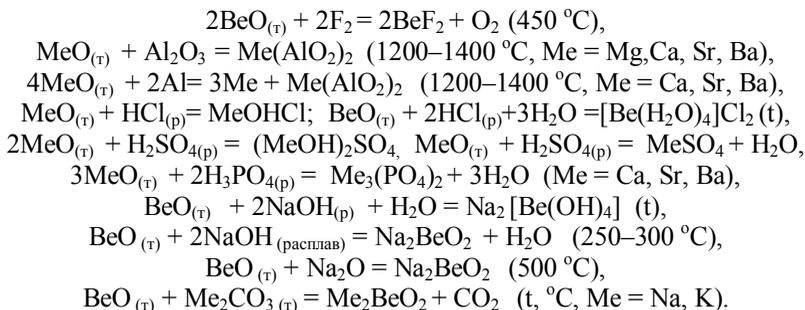


– Термолизом:



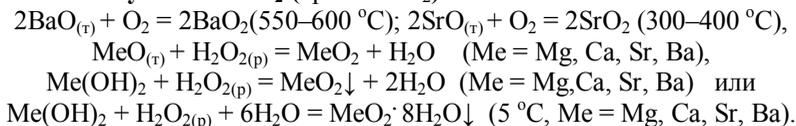
• Свойства:



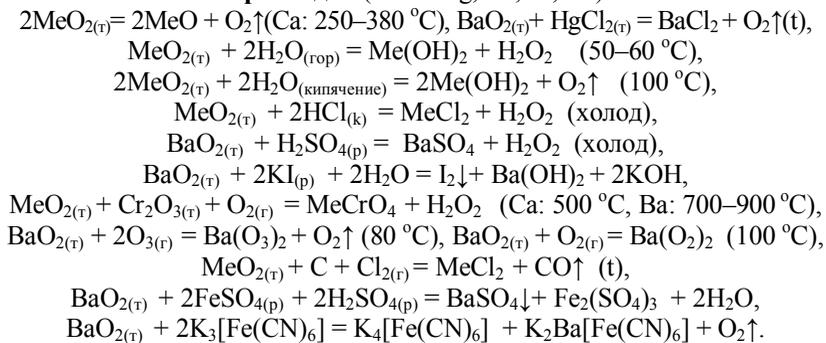


• **Пероксиды элементов ПА группы получены**, кроме Be окислители и восстановители; в воде трудно растворимы.

• **Получение MeO₂** (кроме BeO₂):



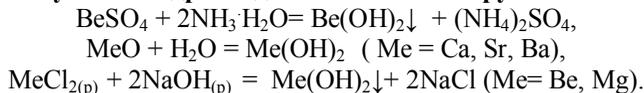
• **Свойства пероксидов** (Me = Mg, Ca, Sr, Ba):



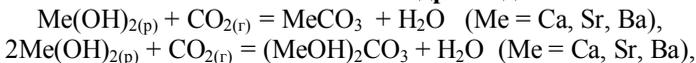
• **Гидроксиды элементов ПА группы**

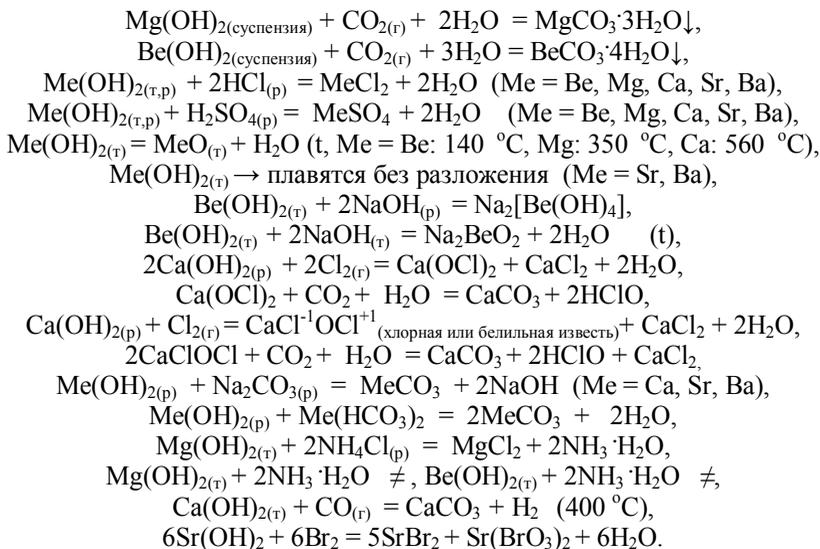
Это ионные соединения с малой растворимостью, основные гидроксиды; Be(OH)₂ – ковалентное соединение; не растворяется в воде, амфотерный гидроксид; Me(OH)_{2(р)} → щелочи (Me = Ca, Sr, Ba), Mg(OH)₂ → плохо растворимое основание средней силы.

• **Получение гидроксидов металлов ПА группы:**



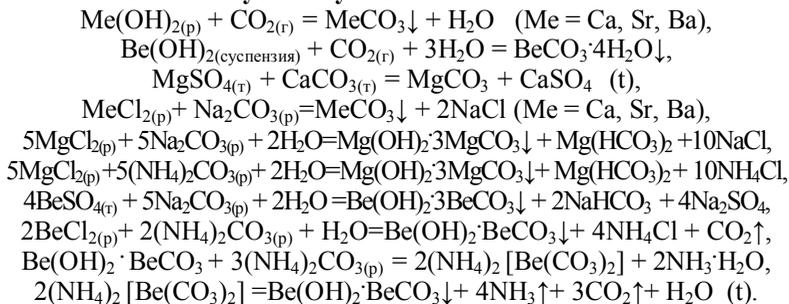
• **Кислотно-основные свойства гидроксидов:**



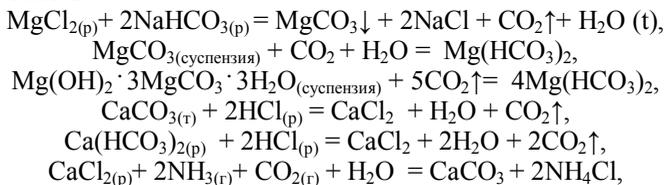


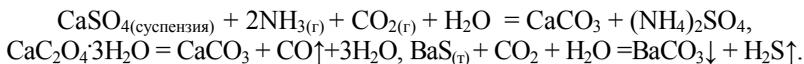
• Карбонаты и гидрокарбонаты

• Возможные пути получения:

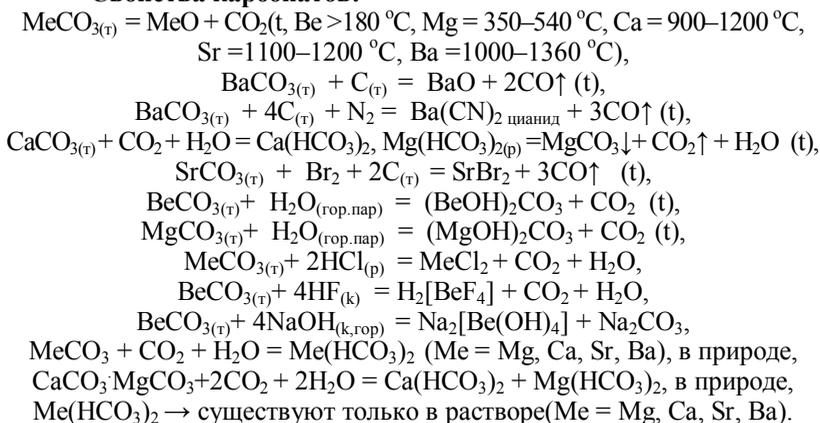


Эти реакции представляют большой интерес в связи с возможностью их использования в аналитической химии для отделения бериллия от алюминия и железа, гидроксиды которых мало растворимы в карбонате аммония и практически не растворимы в карбонатах щелочных металлов.



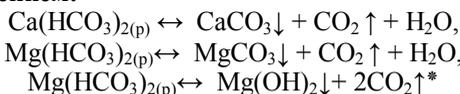


•Свойства карбонатов:

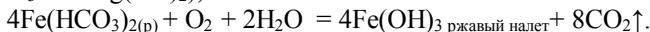


•Смягчение временной жесткости:

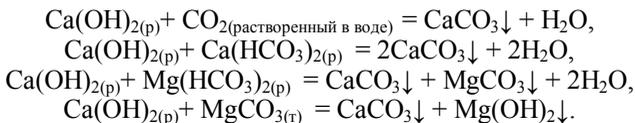
– Кипячением:



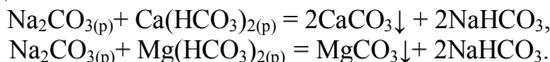
* при длительном кипячении MgCO_3 гидролизуется, т.к. $\text{PRMgCO}_3 > \text{PRMg}(\text{OH})_2$,



– Известковым способом:

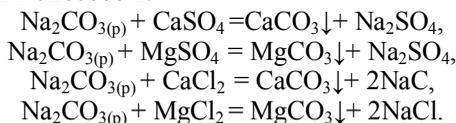


– Содовым способом:

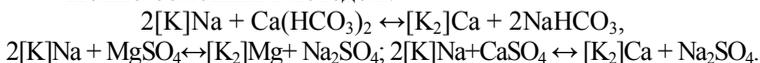


•Устранение постоянной жесткости воды:

– Содовым способом:

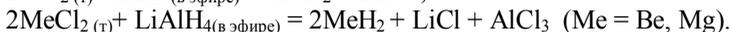
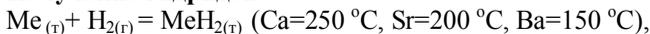


– Ионно-обменным методом:



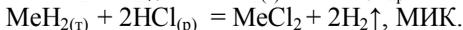
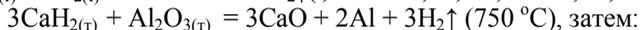
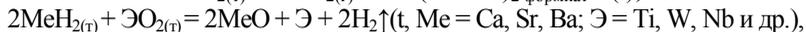
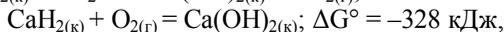
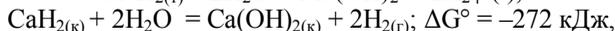
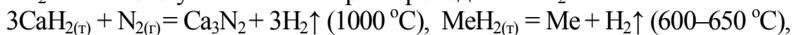
• **Гидриды металлов ПА группы** бесцветные кристаллические вещества, ионные соединения (BeH_2 и MgH_2 – имеется доля ковалентности; гидролизуются; проявляют восстановительные свойства; $\text{CaH}_2 < \text{BaH}_2 < \text{SrH}_2 < \text{RaH}_2 \rightarrow$ восстановительная активность увеличивается.

• **Получение гидридов:**



• **Свойства гидридов:**

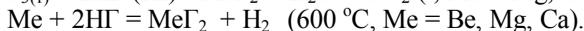
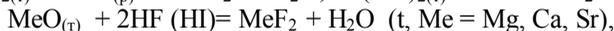
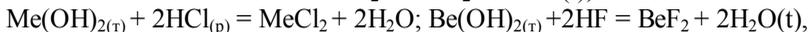
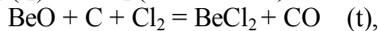
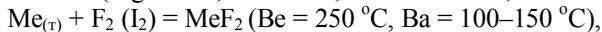
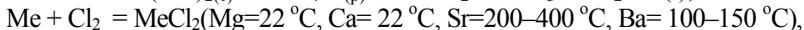
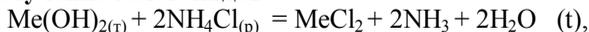
$\text{CaH}_2 < \text{BaH}_2 < \text{SrH}_2 < \text{RaH}_2 \rightarrow$ активность увеличивается, термическая стабильность гидридов ЭН₂ увеличивается в ряду $\text{BeH}_2 - \text{MgH}_2 - \text{CaH}_2$ и немного уменьшается при переходе к BaH_2 .



• **Галогениды металлов ПА группы.**

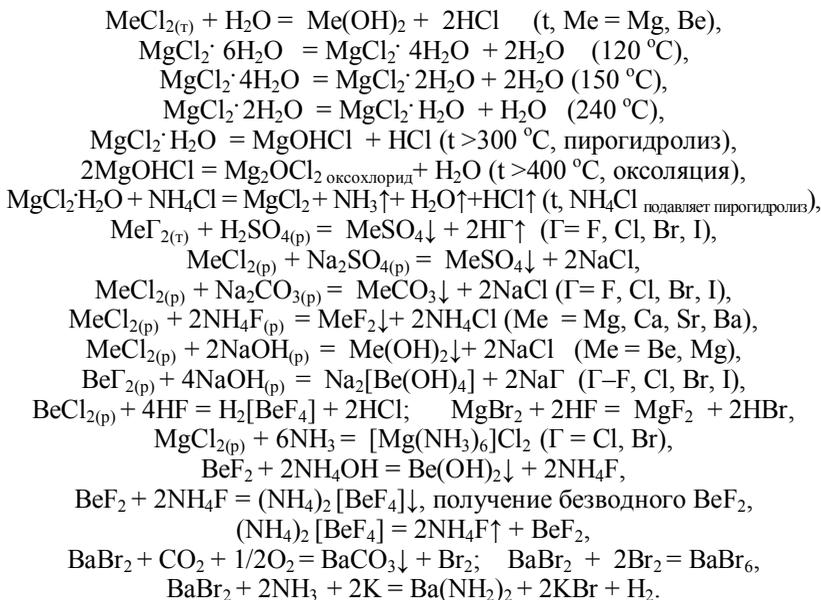
Фториды Mg , Ca , Sr , Ba не растворимы, остальные галогениды растворяются в воде.

• **Получение галогенидов:**



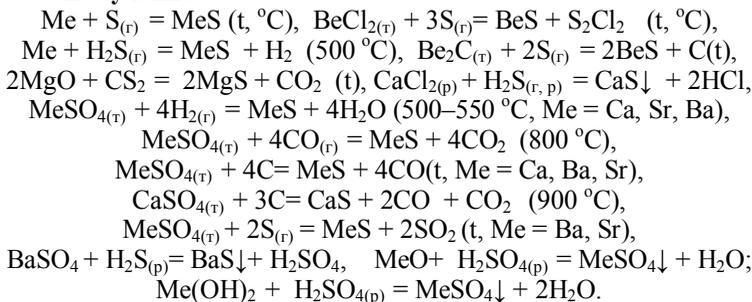
• **Свойства галогенидов:**



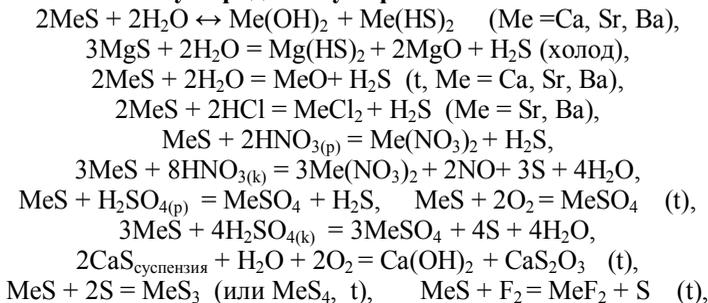


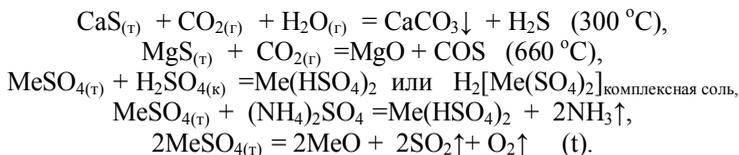
• Сульфиды и сульфаты металлов IIА группы

– Получение:



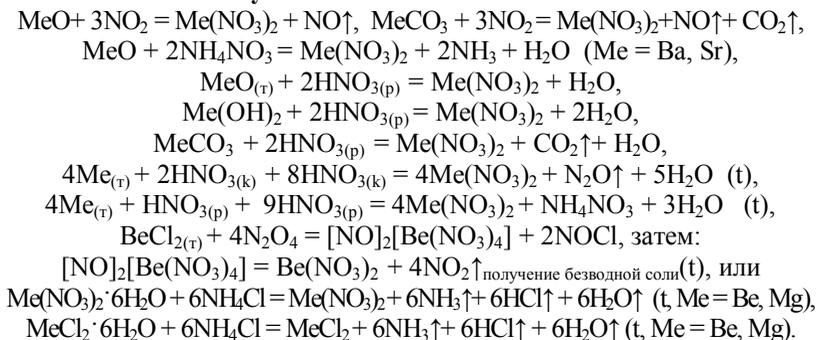
– Свойства сульфидов и сульфатов:



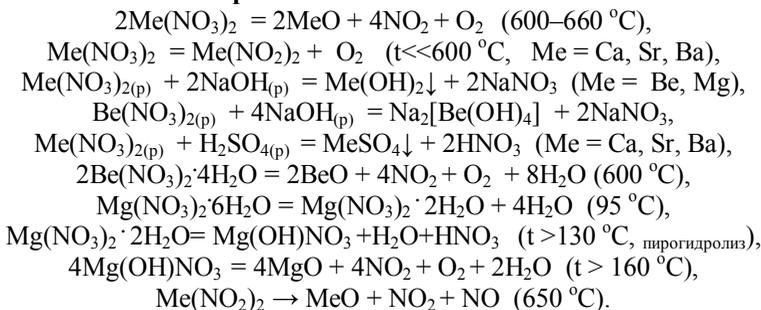


• Нитраты металлов IIА группы

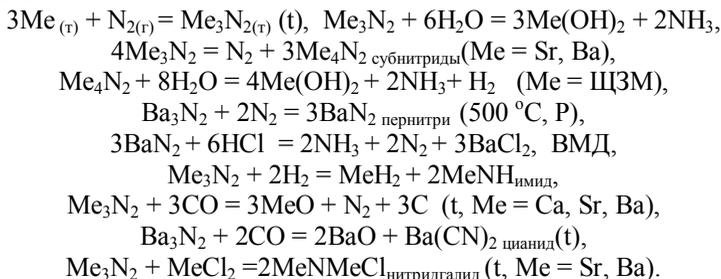
– Способы получения:



– Свойства нитратов:



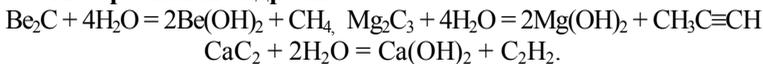
• **Нитриды металлов IIА группы** $\text{Э}_3\text{N}_2$ – тугоплавкие кристаллические вещества; можно рассматривать как соли аммиака; гидролизуются.



•Карбиды



Необратимый гидролиз:



•Получение цемента

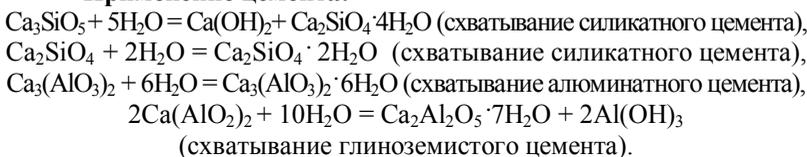


- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{глина}} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (430 °С, дегидратация),
- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ (1400–1600 °С), 3) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ($t > 800$ °С).

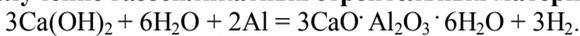
•Цементный клинкер:

- 1) $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaO}$) – силикатный цемент,
 - 2) $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ – алюминатный цемент,
- $\text{CaO}_{40\%} + \text{Al}_2\text{O}_3_{40\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3_{10-15\%} + \text{SiO}_2_{5-10\%} \rightarrow$ глиноземистый цемент.

•Применение цемента:



•Получение газосиликатных строительных материалов:



•Реакция катиона Ba^{2+} :



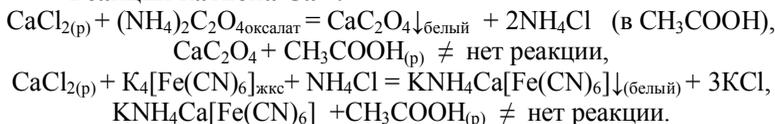
*окрашивание пламени в желто-зеленый цвет солями бария.

•Реакция катиона Sr^{2+} :



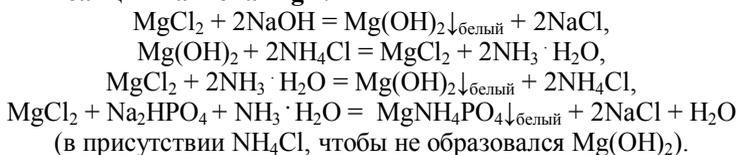
*окрашивание пламени в карминово-красный цвет солями стронция.

•Реакция катиона Ca^{2+} :



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

• Реакция катиона Mg^{2+} :

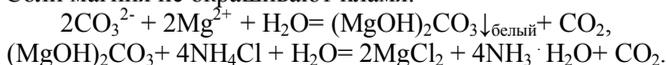


(в присутствии NH_4Cl , чтобы не образовался $Mg(OH)_2$).

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

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

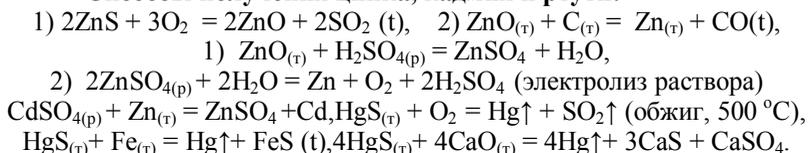
Соли магния не окрашивают пламя.



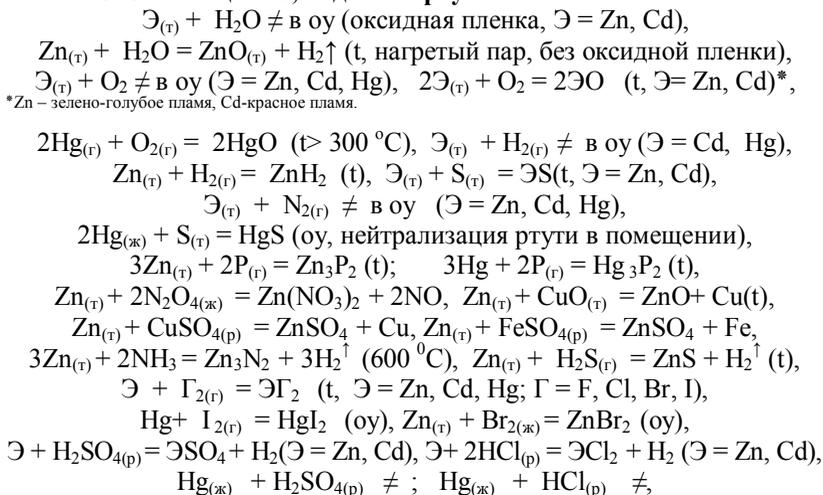
3.18. Химия цинка, кадмия и ртути

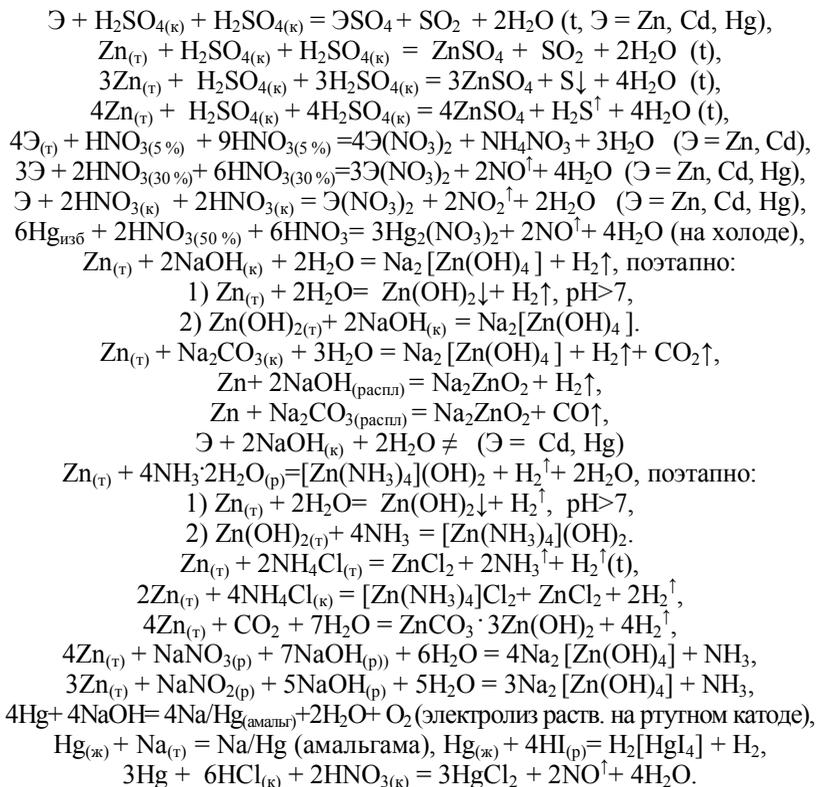
Цинк – голубовато-бледно-серый амфотерный металл; кадмий – мягкий серебристо-белый металл; ртуть – жидкий серебристый металл; все они токсичные металлы; ZnS – цинковая обманка; Hg_2Cl_2 – каломель.

• Способы получения цинка, кадмия и ртути:



• Свойства цинка, кадмия и ртути:

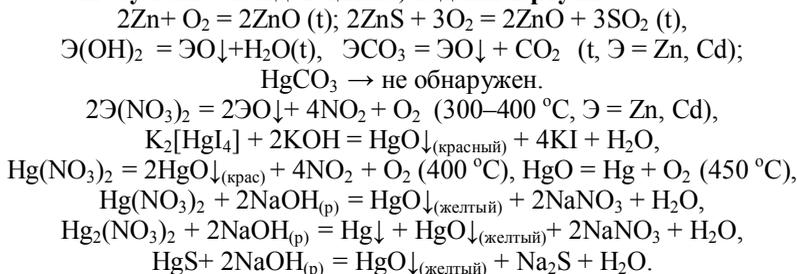




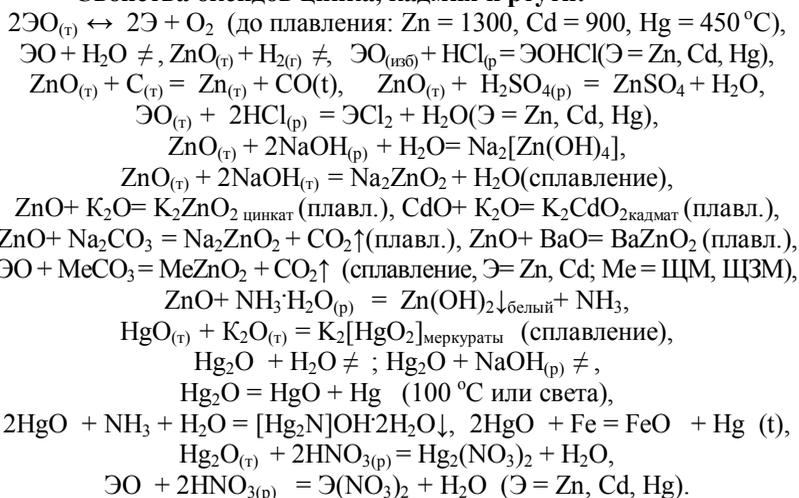
• Оксиды цинка, кадмия и ртути

Оксиды ZnO, CdO имеют ионную кристаллическую решетку, a HgO – атомную; ZnO – рыхлый белый порошок, амфотерный оксид; CdO – основной оксид бурого цвета; HgO – основной оксид красного или оранжевого (желтого) цвета в зависимости от размера частиц; ZnO < CdO < HgO – летучесть в ряду увеличивается.

• Получение оксидов цинка, кадмия и ртути:

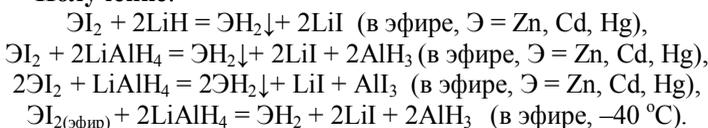


• **Свойства оксидов цинка, кадмия и ртути:**

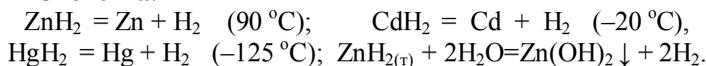


• **Гидриды цинка, кадмия и ртути**

• **Получение:**

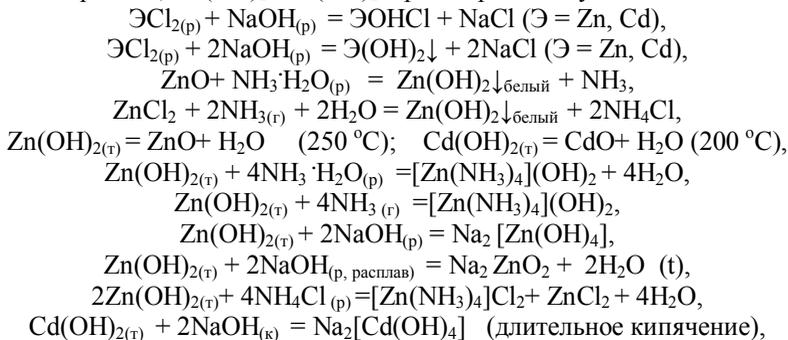


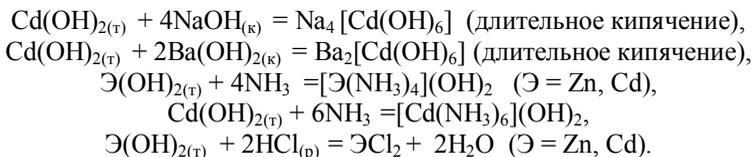
• **Свойства:**



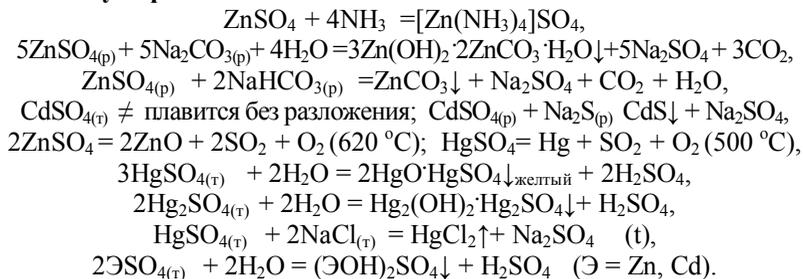
• **Гидроксиды цинка и кадмия**

Гидроксид ртути не обнаружен, он разлагается в момент образования; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – слабо амфотерный гидроксид; $\text{Zn}(\text{OH})_2 < \text{Cd}(\text{OH})_2$ – растворимость увеличивается.

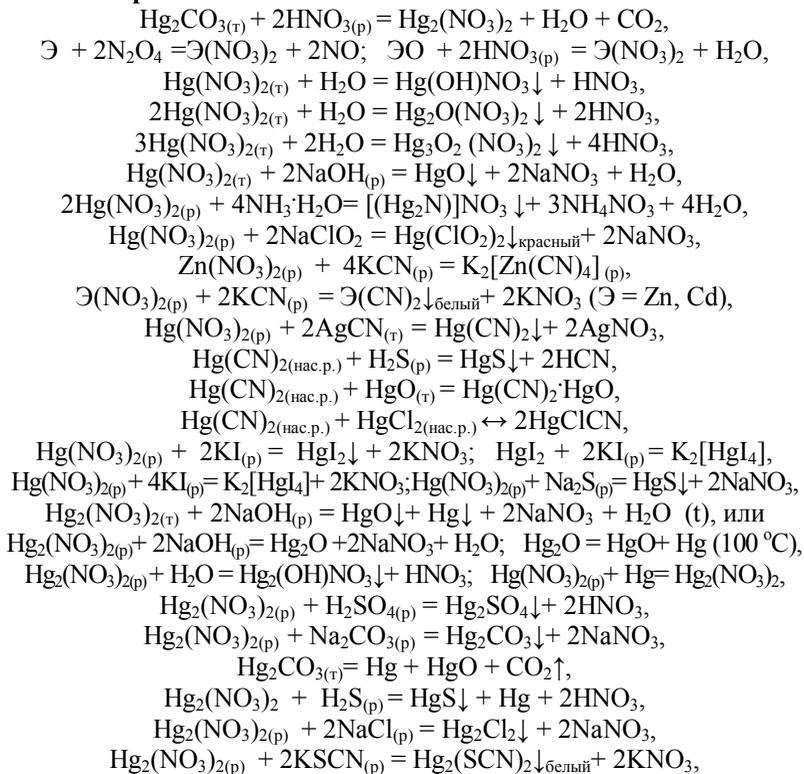


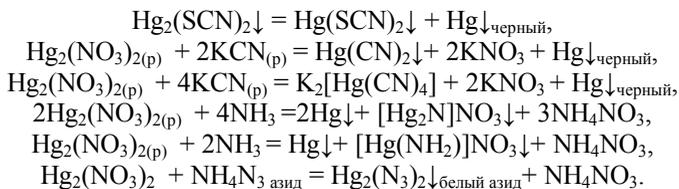


• Сульфаты:

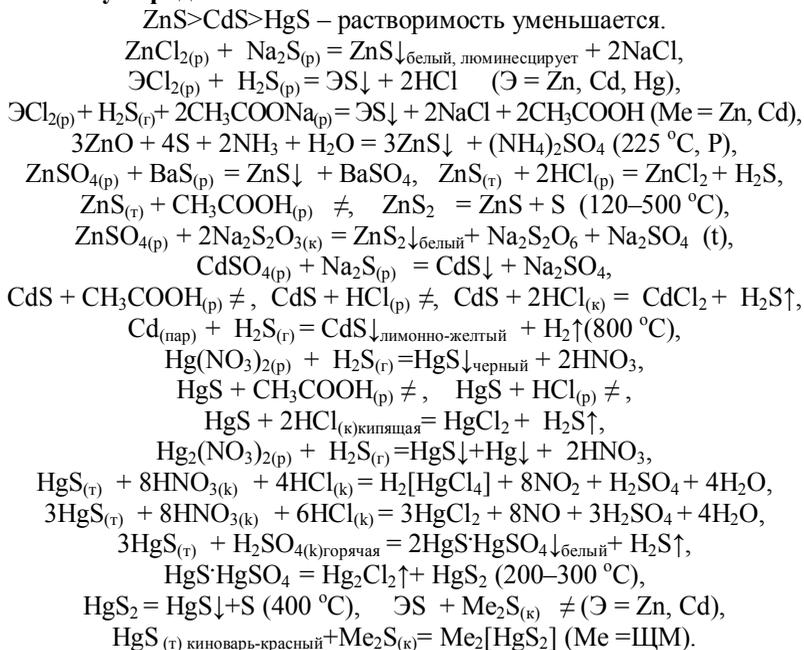


• Нитраты:



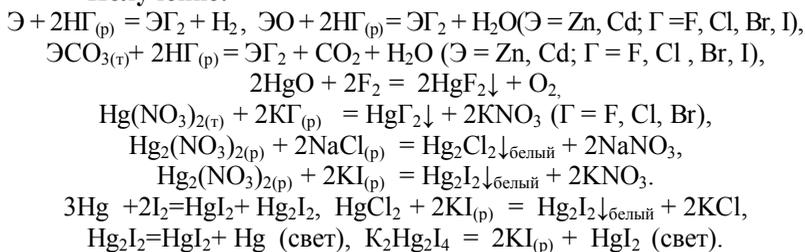


• **Сульфиды:**

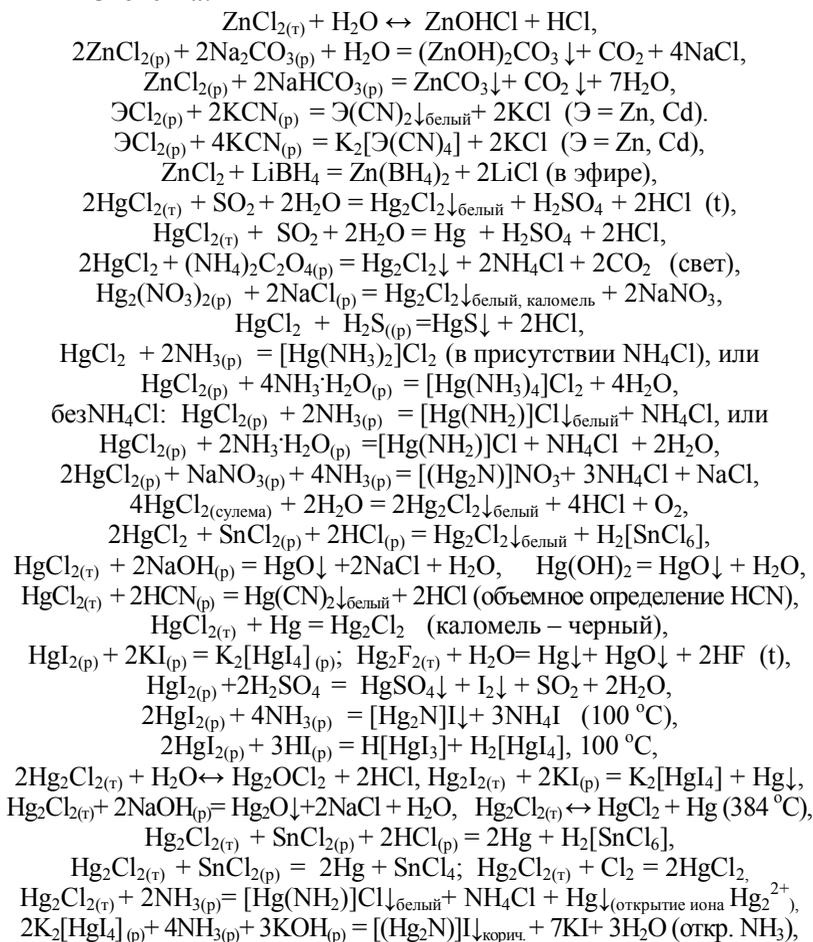


• **Галогениды:** ZnCl_2 растворяет клетчатку; HgCl_2 – сулема, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 > \text{Hg}_2\text{Br}_2 > \text{Hg}_2\text{I}_2$ – растворимость и устойчивость уменьшается.

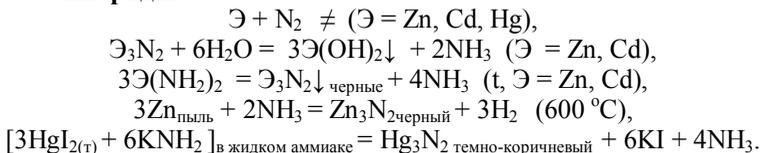
• **Получение:**



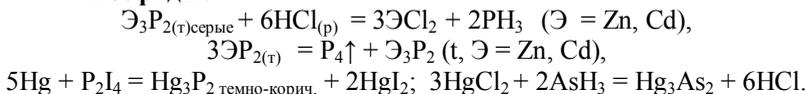
•Свойства:

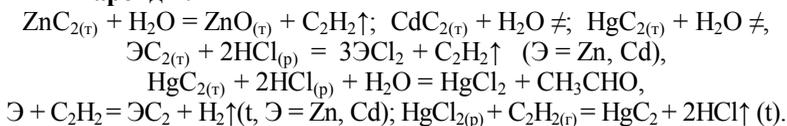
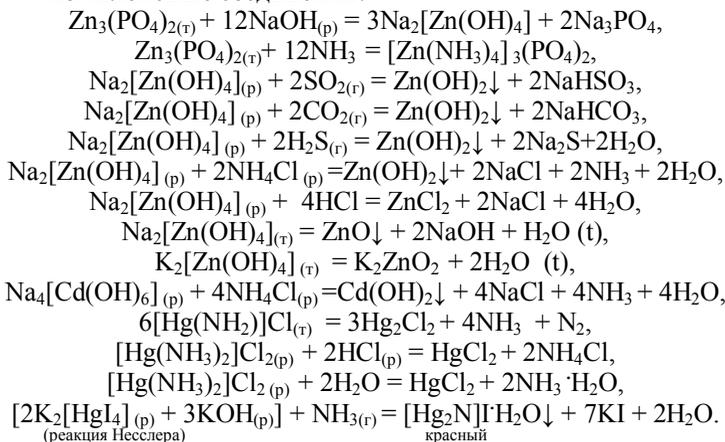
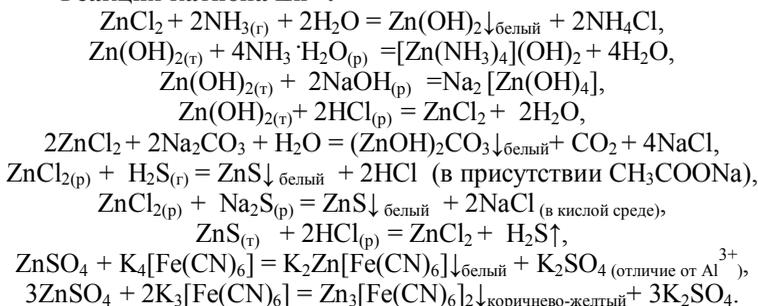
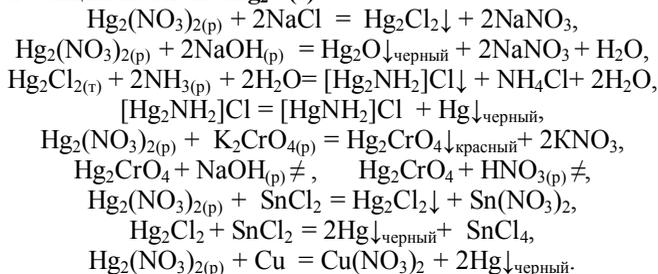


•Нитриды:

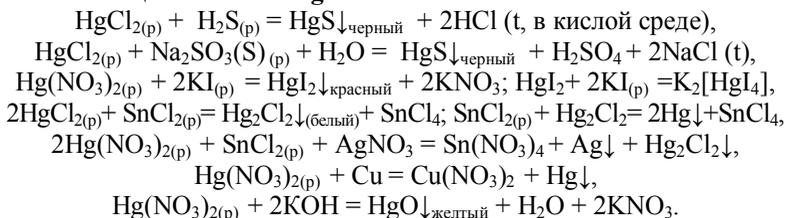


•Фосфиды:

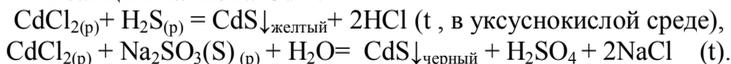


•Карбиды:**•Комплексные соединения:****•Реакция катиона Zn^{2+} :****•Реакция катиона Hg_2^{2+} (I):**

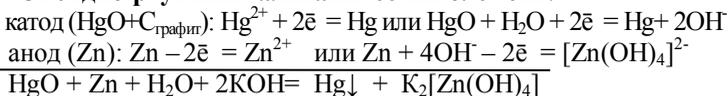
•Реакция катиона Hg²⁺:



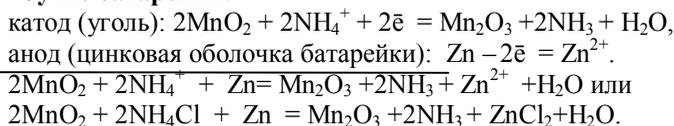
•Реакция катиона Cd²⁺:



•Оксидно-ртутный гальванический элемент:



•Сухие батарейки:



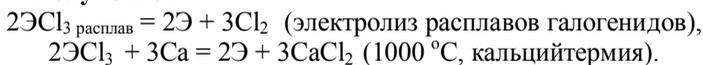
3.19. Химия элементов подгруппы скандия

Редкоземельные элементы: скандий, иттрий, лантан, лантаниды

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

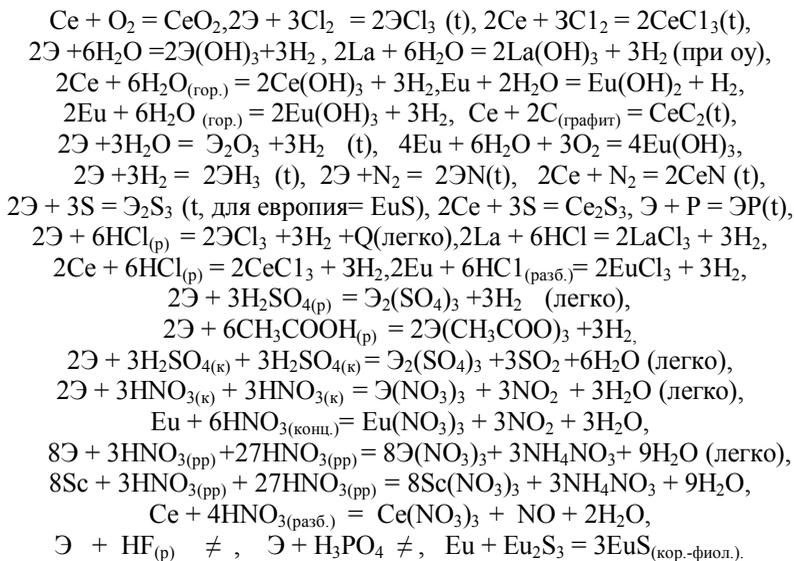
Eu – белый пластичный металл; во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой; пассивируется в холодной воде; реагирует с ней в щелочной среде, сильный восстановитель; окисляется горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Eu^{2+} имеет светло-желтую окраску (почти бесцветен), ион Eu^{3+} – светло-розовую (почти бесцветен).

•Получение:



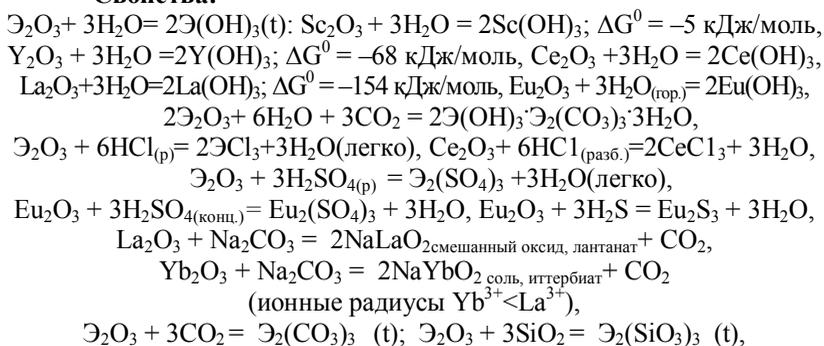
•Свойства:

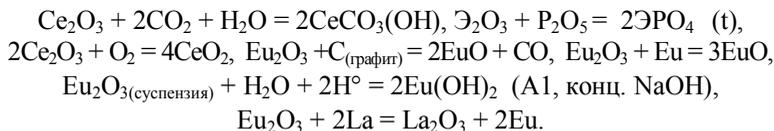




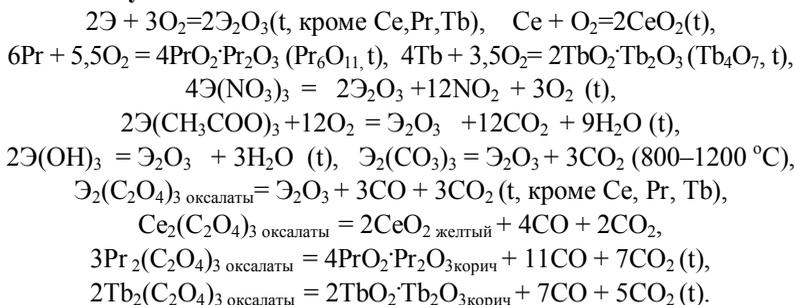
•**Оксиды РЗЭ Э₂O₃** – плохо растворимые в воде тугоплавкие нелетучие ионные соединения; основные оксиды; активность взаимодействия оксидов с водой в ряду Sc–Y–La–Ac возрастает; по свойствам оксиды напоминают оксиды Ca, Sr, Ba; Ce₂O₃ – желтого цвета, тяжелый тугоплавкий и термически устойчивый оксид. Поглощает влагу и CO₂ из воздуха, реагирует только с кипящей водой, проявляет основные свойства. Eu₂O₃ – светло-розового (почти белого) цвета, тугоплавкий и термически устойчивый оксид, не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака, проявляет основные свойства, восстанавливается углеродом, европием, лантаном, водородом.

•**Свойства:**

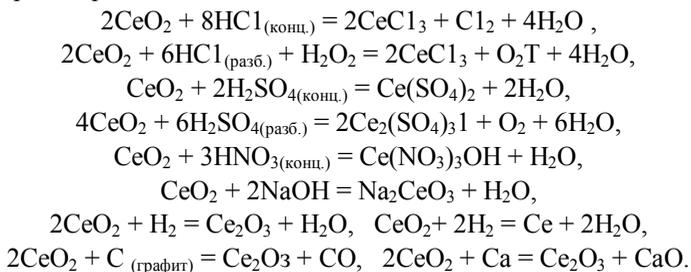




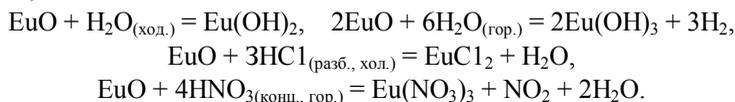
•Получение:



•Оксиды РЗЭ ЭО₂. CeO₂ – светло-желтого цвета тугоплавкий нелетучий и термически устойчивый амфотерный оксид. Не реагирует с водой; осаждается в виде кристаллогидрата CeO₂·nH₂O из щелочного раствора. В прокаленном виде химически пассивный.



•Оксиды РЗЭ ЭО. EuO – темно-красного или коричневого цвета тугоплавкий основной оксид. Реагирует с холодной и горячей водой; кислотами-неокислителями. Окисляется азотной кислотой.



•Гидроксиды РЗЭ. Э(OH)₃ – желеобразные плохо растворимые в воде соединения, имеют цепочное строение с «оловыми» мостиками. В ряду Sc–Ac возрастает растворимость и основность оксидов и гидроксидов: Sc(OH)₃ амфотерен, Ac(OH)₃ и La(OH)₃ – довольно сильные основания. Выделению гидроксидов из растворов всегда препятствует образование основных солей, состав и устойчивость которых зави-

сят от концентрации раствора, но по мере разбавления раствора основные соли меняют состав и переходят в гидроксиды. $\text{Ce}(\text{OH})_3$ – белый, аморфный (обладает адсорбционной способностью) или кристаллический основной гидроксид, разлагающийся при нагревании. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, проявляет восстановительные свойства, поглощает CO_2 из воздуха.

$\text{ЭCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Э}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$, в основном образуются основные соли:

$\text{ЭCl}_3 + \text{NaOH} = [\text{Э}(\text{OH})\text{Cl}_2] \downarrow + \text{NaCl}$; $\text{ЭCl}_3 + 2\text{NaOH} = [\text{Э}(\text{OH})_2\text{Cl}] \downarrow + 2\text{NaCl}$,
 $\text{ЭCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Э}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$, в основном образуются основные соли:

$\text{ЭCl}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Э}(\text{OH})\text{Cl}_2] \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$,

$\text{Э}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}_{(\text{p})} = \text{ЭCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, оу,

$2\text{Э}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{Э}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, оу,

$2\text{Э}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2 = \text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$, оу,

$\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 = \text{CeCO}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$,

$\text{Э}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}_{\text{распл}} = \text{NaЭO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (сплавнение),

$4\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,

$4\text{Ce}(\text{OH})_{3\text{белый}} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ce}(\text{OH})_4 \downarrow_{\text{желто-бурый}}$,

$4\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{суспензия})} + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,

$2\text{Ce}(\text{OH})_3 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})_3 = \text{CeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$,

$4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 4\text{CeO}_2 + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

• **Нитраты РЗЭ.** $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ – хорошо растворимые в воде соли; из водных растворов получить безводную соль весьма трудно из-за гидролиза; их температура разложения растет сверху вниз, а в ряду лантанидов уменьшается; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – вещество белого цвета; при нагревании разлагается; сильно гидролизует по катиону; растворяется в азотной кислоте; разлагается щелочами; является слабым восстановителем.

• **Получение растворов нитратов РЗЭ:**

$\text{Э}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Э}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}(\text{OH})_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Э}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Э}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,

$4\text{Э}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Э}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ (t, прокаливание).

• **Получение безводных нитратов РЗЭ:**

$\text{Э} + 3\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Э}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}$ (в тетрагидрофуране).

• **Свойства:**

$4\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Sc}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ (150–200 °C),

$4\text{La}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ (250–300 °C),

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{CeO}_2 + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

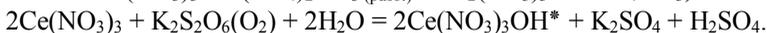
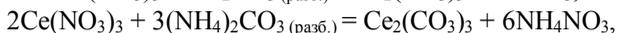
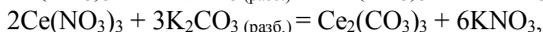
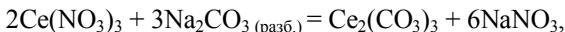
$2\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\} = 2\text{Ce}(\text{NO}_3)\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O} = [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{+} + 3\text{NO}_3^{-}$,

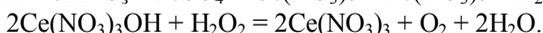
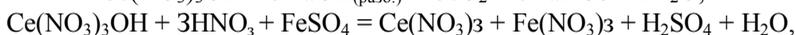
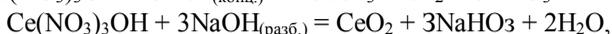
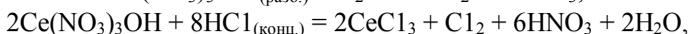
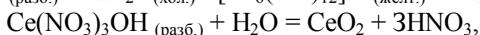
$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{HNO}_3$,

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH}_{(\text{разб.})} = \text{Ce}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$,

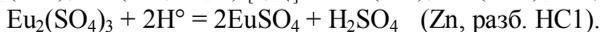
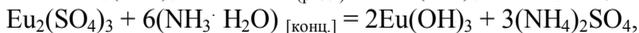
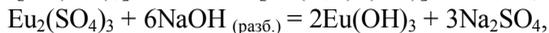
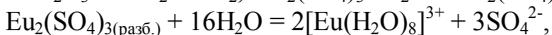
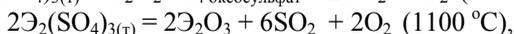
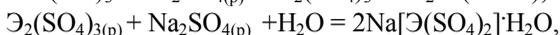
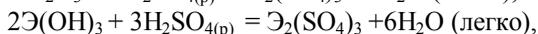
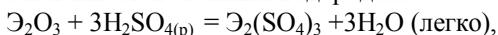
$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,



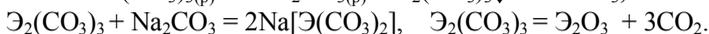
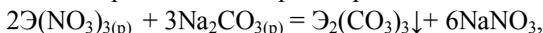
***Ce(NO₃)₃OH** – вещество красного цвета (в виде кристаллогидрата); при нагревании разлагается; хорошо растворяется в подкисленной холодной воде, полностью гидролизуеться по катиону (без образования осадка); разлагается кипящей водой, щелочами, концентрированной хлороводородной кислотой; сильный окислитель в водном растворе.



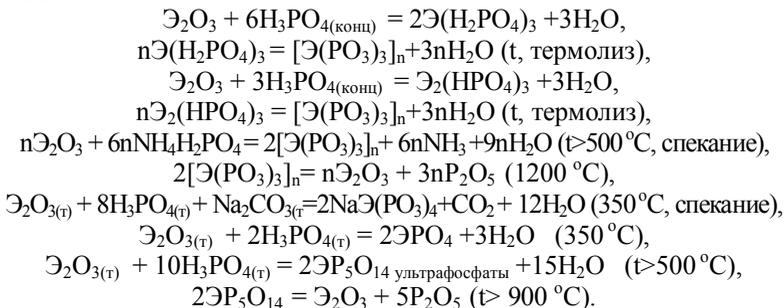
***Сульфаты** умеренно растворимы в холодной воде; по мере нагревания растворимость уменьшается. **Eu₂(SO₄)₃** – вещество белого цвета (кристаллогидрат – светло-розовый); при прокаливании разлагается; умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону); концентрированной серной кислоте; реагирует со щелочами, гидратом аммиака; восстанавливается атомным водородом.



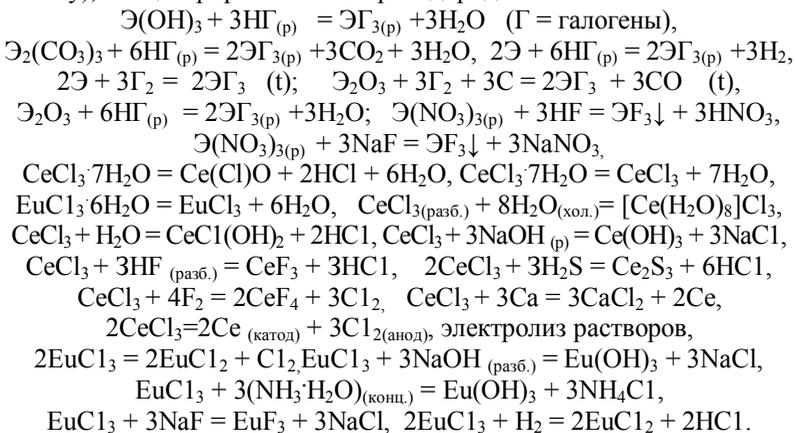
***Карбонаты** практически не растворимы в воде.



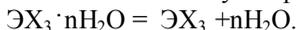
• **Фосфаты РЗЭ.** Метафосфаты не гидролизуются и не растворяются в воде из-за полимерного строения; ортофосфаты не растворяются в воде, плавятся выше 2000 °С, ультрафосфаты не растворяются в воде.



• **Галогениды РЗЭ.** В ряду галогенидов от Sc к Y наблюдается усиление основных свойств; хорошо растворимы в воде, но фториды не растворяются в воде и минеральных кислотах даже при кипячении, они растворяются в конц. H_2SO_4 и во фторидах щелочных металлов с образованием соединений типа Me_3LnF_6 , где Me – Na, K, NH_4^+ ; ионные соединения, из растворов выделяются кристаллогидраты; CeCl_3 – вещество белого цвета; плавится и кипит без разложения; хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону); хлороводородной кислоте; разлагается кипящей водой и щелочами; EuCl_3 – вещество светло-желтого цвета (кристаллогидрат – белый); при плавлении разлагается, хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте.



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



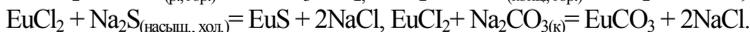
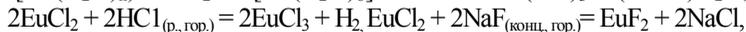
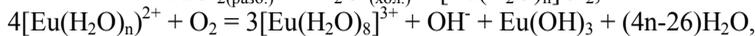
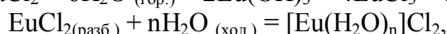
Для получения очень чистых безводных фторидов РЗЭ их переводят во фторааммонийные комплексы с последующим их термическим разложением в инертной атмосфере при 400–450 °С:



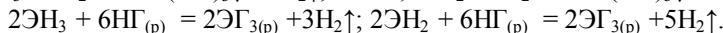
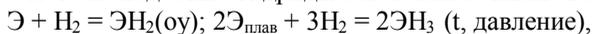
Гидратированные хлориды, бромиды и иодиды РЗЭ(III) при нагревании сильно гидролизуются, поэтому их обезвоживание проводят в атмосфере галогеноводорода или в присутствии NH_4Cl :



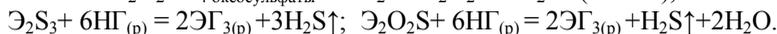
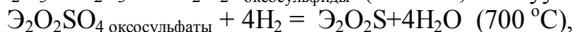
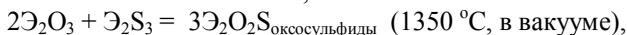
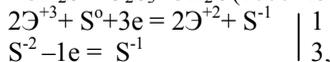
EuCl₂ – вещество белого цвета; плавится без разложения; при сильном нагревании разлагается; хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет) и концентрированной хлороводородной кислоте (в отсутствие кислорода); мягкий восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами; медленно окисляется растворенным в воде O₂.



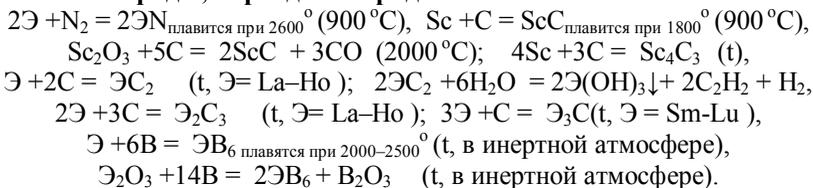
•Гидриды РЗЭ. Все РЗЭ непосредственно взаимодействуют с водородом с образованием гидридов ЭН₂ и ЭН₃ – это ионные солеобразные тугоплавкие соединения. Кроме EuН₂ и YН₂, все гидриды состава ЭН₂ – металлоподобные гидриды с металлическими свойствами.



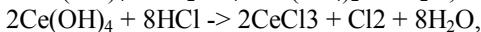
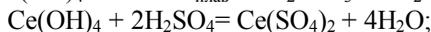
•Сульфиды РЗЭ оксосульфиды нерастворимые в воде тугоплавкие вещества (2000 °С).



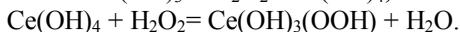
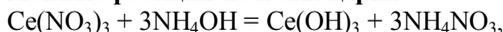
• Нитриды, карбиды и бориды:



• Свойства соединений церия Ce (+4):

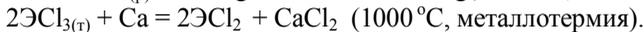
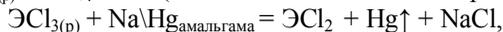
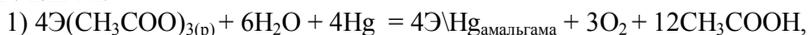


• Качественные реакции на ионы церия:



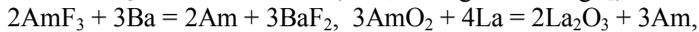
• Соединения РЗЭ Eu, Yb, Sm (II):

Получают электролизом раствора солей (III), катод-ртуть, анод- Pt или Ni:

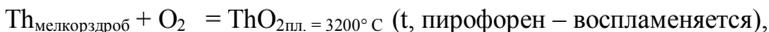


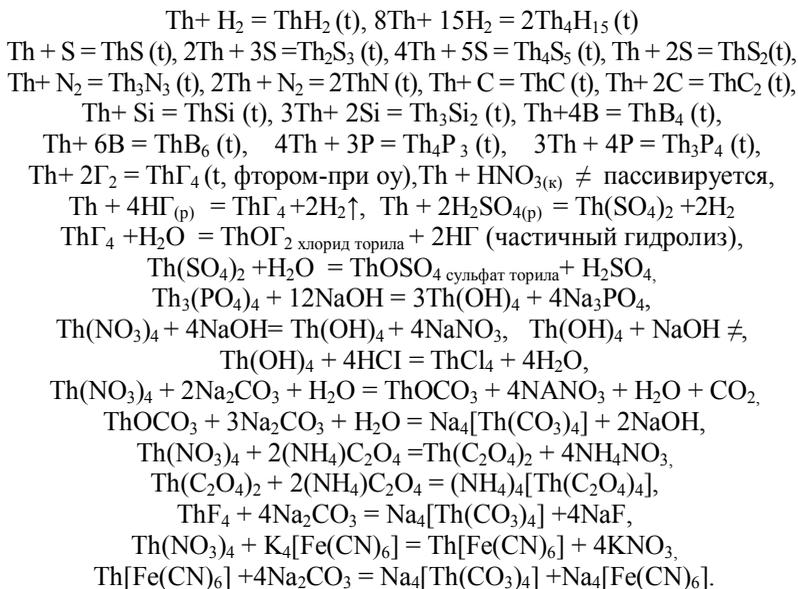
• Актиниды – серебристо-белые металлы, темнеющие на воздухе вследствие окисления; уран-серовато-стальной цвет; U, Np, Pu, Am химически близки между собой и различаются главным образом относительной устойчивостью их степеней окисления; изменяющихся от +3 до +6 (и +7); только самые тяжелые актиниды сходны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

• Получение металлотермическим способом:



• Свойства:





• **Качественная реакция на Th(+4):**

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{HCl}$ + «торон» = малиновый или оранжевый раствор.

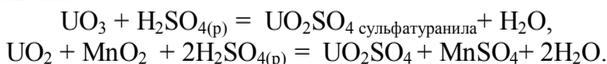
• **Протактиний Pa** (устойчивые степени окисления +4 и +5):



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

• **Получение урана:**

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



2. Получение UO_2 : $2UO_2SO_4 = 2UO_3 + 2SO_2 + O_2$ (t).

3. Восстановлением UO_3 :

$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O$ (500 °C); $UO_3 + CO = UO_2$ черный + CO_2 (350 °C).

4. Получение фторида урана: $UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$.

5. Восстановление UF_4 :

$UF_4 + 2Mg = 2MgF_2 + U$, $UF_4 + 2Ca = 2CaF_2 + U$.

Или можно представить следующую схему:

1) $Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 3H_2SO_4 = UO_2SO_4 + 3U_2CO_3 + 2Na_2SO_4$,

2) осаждение: $UO_2SO_4 + 2NaOH = UO_2(OH)_2 + 2Na_2SO_4$,

3) термическое разложение: $UO_2(OH)_2 = UO_3 + H_2O$,

4) восстановление: $UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O$,

5) синтез фторида: $UO_2 + HF = UF_4 + 2H_2O$,

6) металлотермия: $UF_4 + Ca = U_{(плав)} + CaF_2$.

•Свойства урана:

$U + 2H_2O_{пар} = UO_2 + 2H_2$

$U + O_2 = UO_2$ основный (t, U_4O_9 , U_5O_{13} , U_3O_8 , UO_3 нестехиометрические),

$3U_{порошок} + 4O_2 = U_3O_8$ (150–175 °C, самовоспламенение),

$2U + 3H_2 = 2UH_3$ (250–300 °C, быстро),

$2UH_3 = 2U_{мелкодисперсный} + 3H_2$ чистый (360 °C, при очистке H₂),

$2U + 3F_2 = 2UF_3$ неустойчивы (t, $\Gamma = F, Cl$), $U + 3F_2 = UF_6$ (t, $\Gamma = F, Cl$),

$U + 2F_2 = UF_4$ (t, $\Gamma = Br, I$), $2U + 3F_2 = 2UF_3$ неустойчивы (t, $\Gamma = Br, I$),

$UF_4 + F_2 = UF_6$, $2UCl_4 + H_2 = 2UCl_3 + 2HCl$,

$3U + 2N_2 = U_3N_4$ желтый (1000 °C), $2U + 3H_2 = 2UH_3$,

$2U + 6HCl_{(p)} = 2UCl_3 + 3H_2$, под действием выделяющегося водорода уран переходит в гидрид,

$4UCl_3 + 2H_2O = 3UCl_4$ зеленый раствор + $UO_2 + H_2 \uparrow$,

$U + 2H_2SO_{4(p)} = U(SO_4)_2$ зеленый раствор + $2H_2$,

$U + 2H_2SO_{4(k)} + 2H_2SO_{4(k)} = U(SO_4)_2$ зеленый раствор + $2SO_2 + 4H_2O$,

$U + 4HNO_{3(k)} + 4HNO_{3(k)} = U(NO_3)_4$ зеленый раствор + $4NO_2 + 4H_2O$,

$3U + 4HNO_{3(p)} + 12HNO_{3(p)} = 3U(NO_3)_4$ зеленый раствор + $4NO + 8H_2O$.

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

•Получение желтого слабоамфотерного UO_3 и черного основного UO_2 :

$(NH_4)_2U_2O_7$ диуранат = $2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$,

$2UO_2(NO_3)_2$ нитрат уранила = $2UO_3 + 4NO_2 + O_2$,

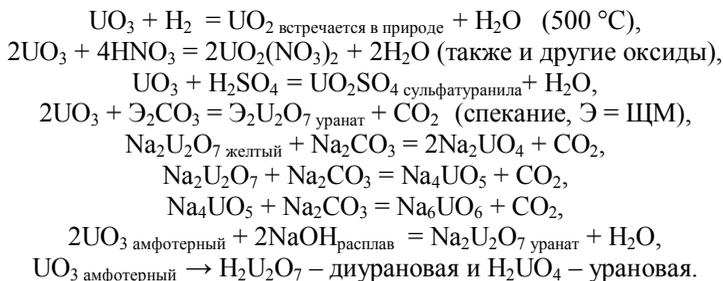
$UO_2C_2O_4 = UO_2$ черный + CO_2 (t, термолиз в инертной атмосфере).

•Свойства UO_3 :

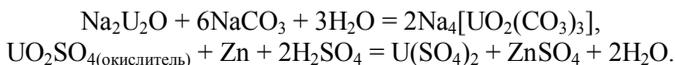
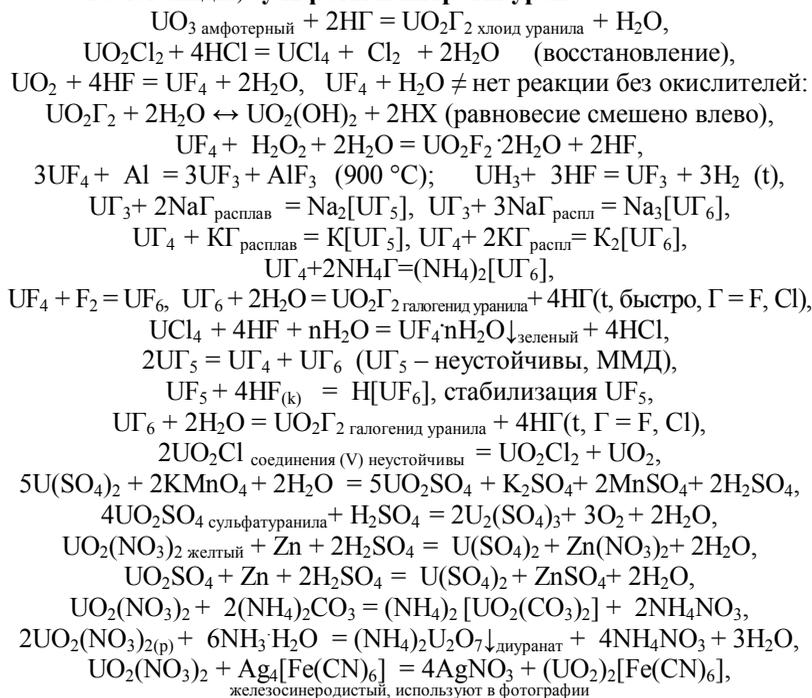
$6UO_3 = 2U_3O_8 + O_2$ (700 °C), $UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2 \downarrow$ гидроксид уранила,

$UO_2(OH)_2 = H_2U_2O_7$ диурановая (160 °C),

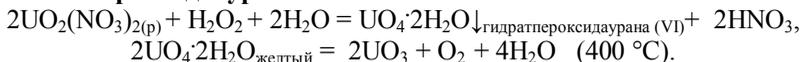
$UO_3 + CO = UO_2$ черный + CO_2 (350 °C),



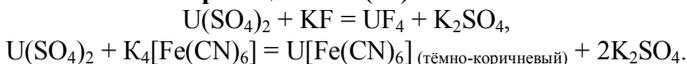
***Галогениды, сульфаты и нитраты урана:**



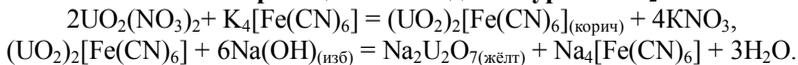
***Пероксиды урана:**



• **Качественная реакция на U(+4):**

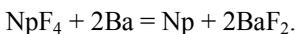


• **Качественная реакция на ион диоксоурана UO_2^{+2} :**

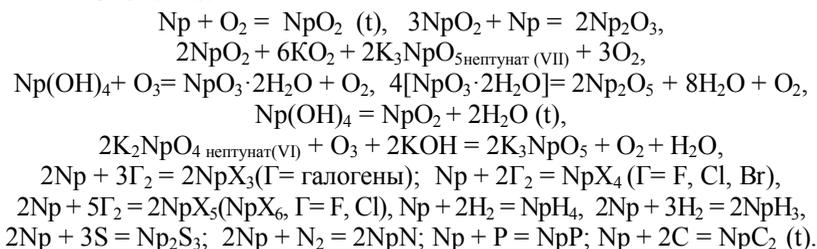


• **Np** – нептуний – активный металл, располагается между алюминием и магнием; наиболее характерными являются степени окисления +4 и +6, в растворах степень окисления +5; в кислом и в щелочном растворе при нормальных условиях наиболее устойчивыми формами нептуния являются Np^{3+} и $Np(OH)_4$ соответственно.

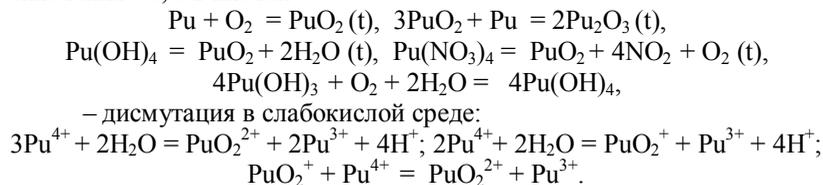
• **Получение:**



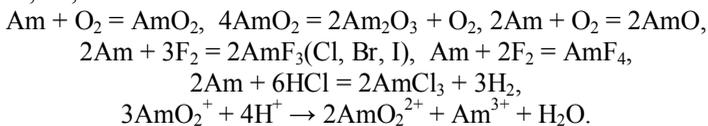
• **Свойства:**



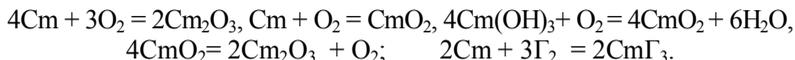
• **Плутоний** – активный металл; в ряду стандартных потенциалов располагается между магнием и алюминием, но ближе к магнию; наиболее устойчивыми являются соединения в степенях окисления +3, +4 и +6, причем переходы между этими степенями окисления происходят достаточно легко; в щелочной среде более устойчива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



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



•Кюрий – активный металл, наиболее устойчива степень окисления +3:

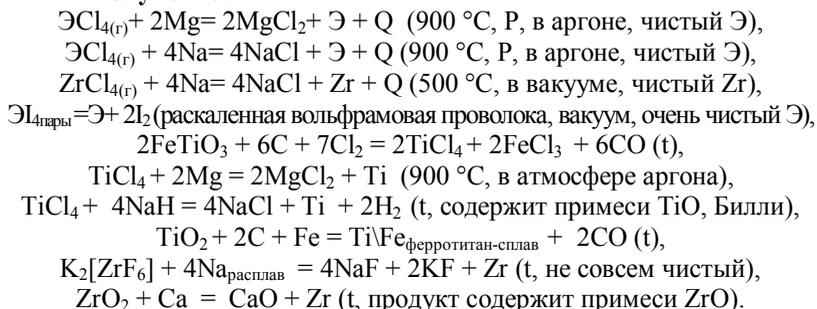


•Берклий – активный металл, наиболее устойчива степень окисления +3, по свойствам похож на кюри.

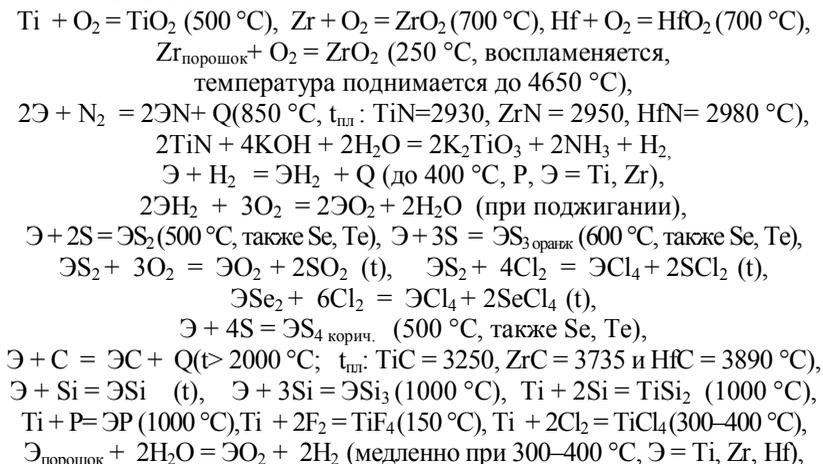
3.20. Химия элементов подгруппы титана

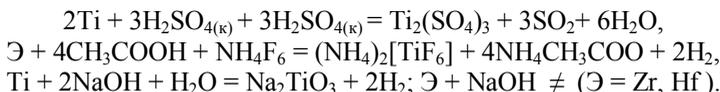
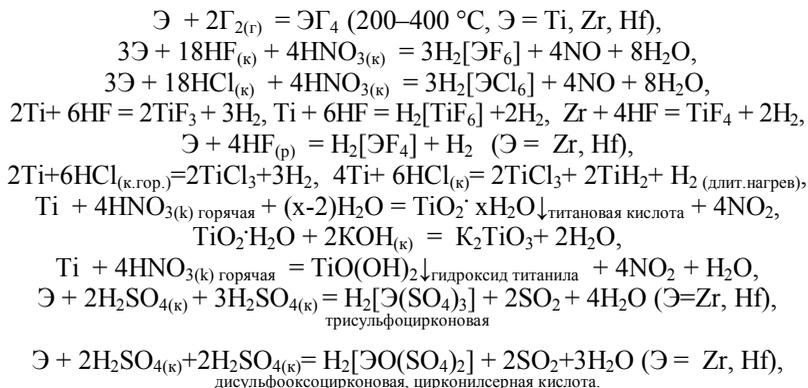
Ильменит (FeTiO_3), рутил (TiO_2), цирконил (ZrSiO_4) и бадделейт (ZrO_2); нетоксичные серебристо-белые металлы; образуют плотные оксидные пленки; характерная степень окисления +4; титан может проявлять +2 и +3; в металлическом виде пассивируются в воде, разбавленных растворах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , щелочей и аммиака.

•Получение:

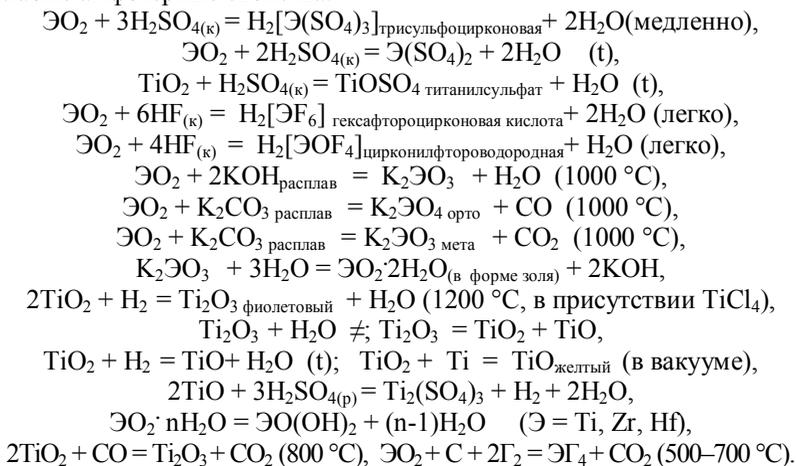


•Свойства:



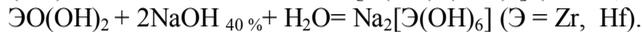
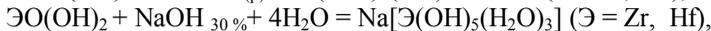
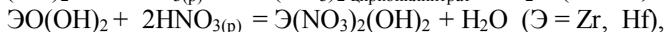
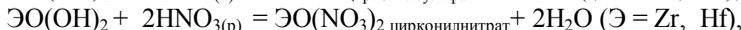
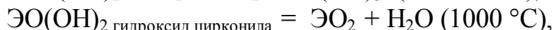
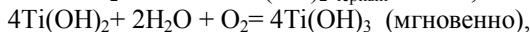
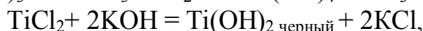
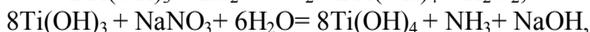
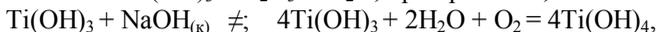
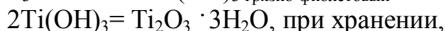
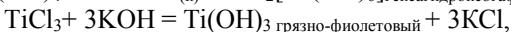
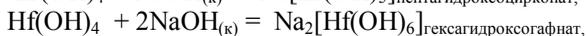
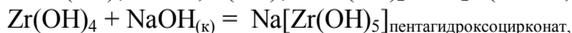
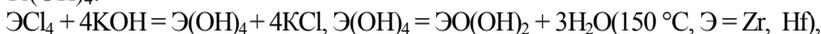


• **Оксиды ЭО₂** бесцветные кристаллические вещества нестехиометрического состава; при нагревании в атмосфере кислорода сгорают с образованием ЭО₂, очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей, но проявляют слабые амфотерные свойства.

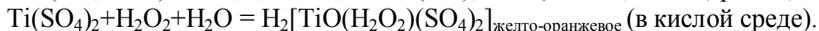
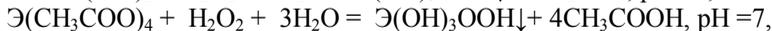
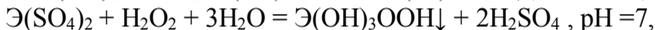
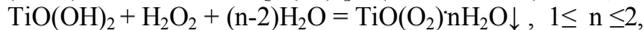
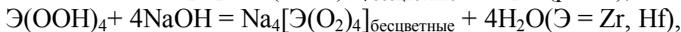
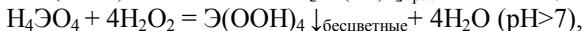
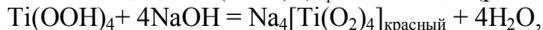
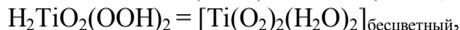
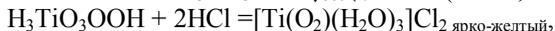


• **Гидроксиды Э(ОН)₄** не растворимые в воде студенистые осадки (но легко образующие коллоидные растворы); гидрат диоксида титана имеет амфотерный характер; основные и кислотные свойства выражены весьма слабо; при переходе к Zr и Hf кислотные свойства ещё более ослабевают, а основные усиливаются; у гидроксидов Э(ОН)₄

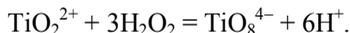
преобладают основные свойства, поэтому они растворяются в сильных кислотах, тогда как разбавленные щёлочи почти не действуют даже на $\text{Ti}(\text{OH})_4$.



***Пероксидные соединения, пероксокислоты:**

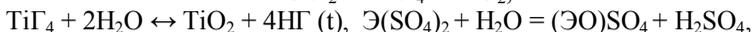
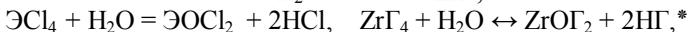
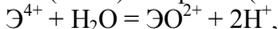


Связь между устойчивым в кислой среде пероксокатионом и устойчивым в щелочной среде пероксоанионом может быть представлена уравнением:



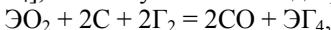
• Сульфаты, нитраты и галогениды

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

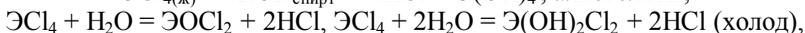
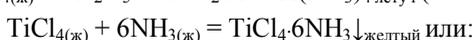
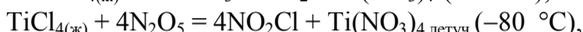
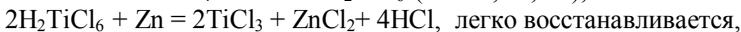
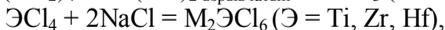
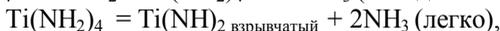
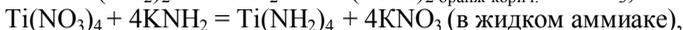
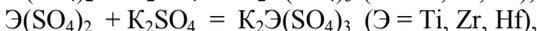
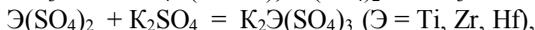
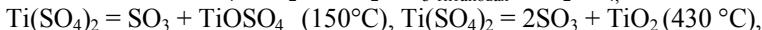
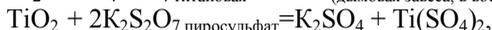
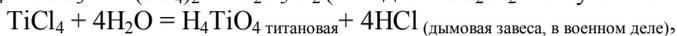


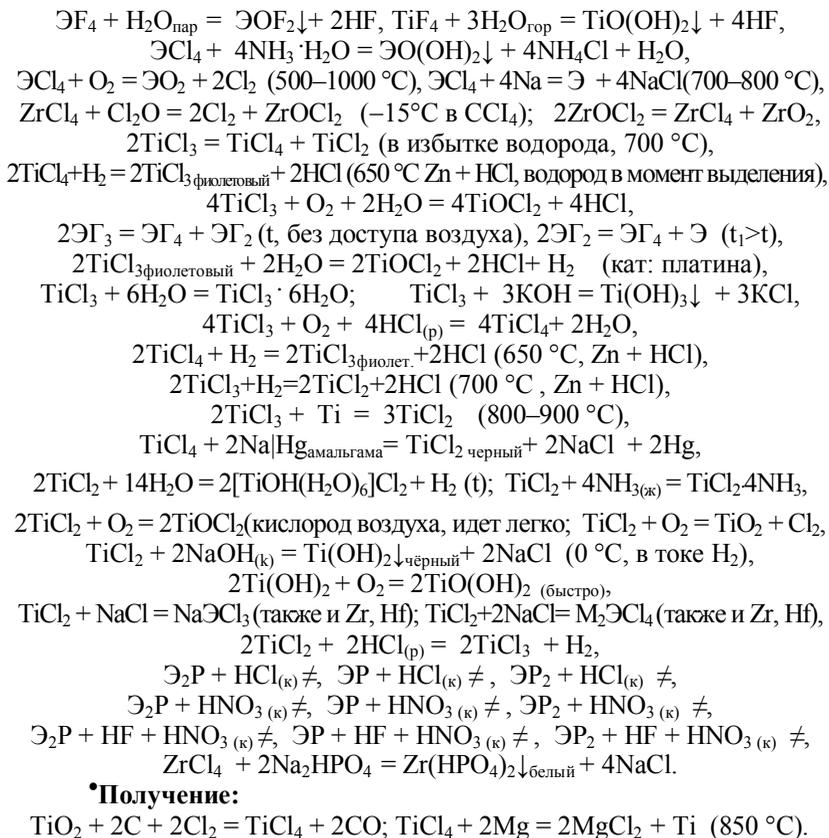
*Фториды образуют с водой комплексные кислоты типа $\text{H}_2[\text{ЭOF}_4]$:

$\text{ЭF}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{ЭOF}_4]$, поэтому почти не подвергаются гидролизу.



$\text{TiCl}_4 + 6\text{SO}_3 = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (в жидком SO_2Cl_2 в отсутствие воды),





•Получение:

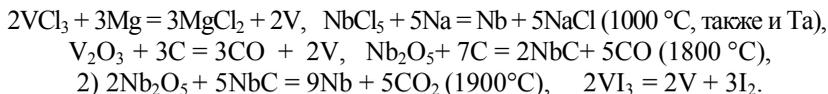


3.21. Химия элементов подгруппы ванадия

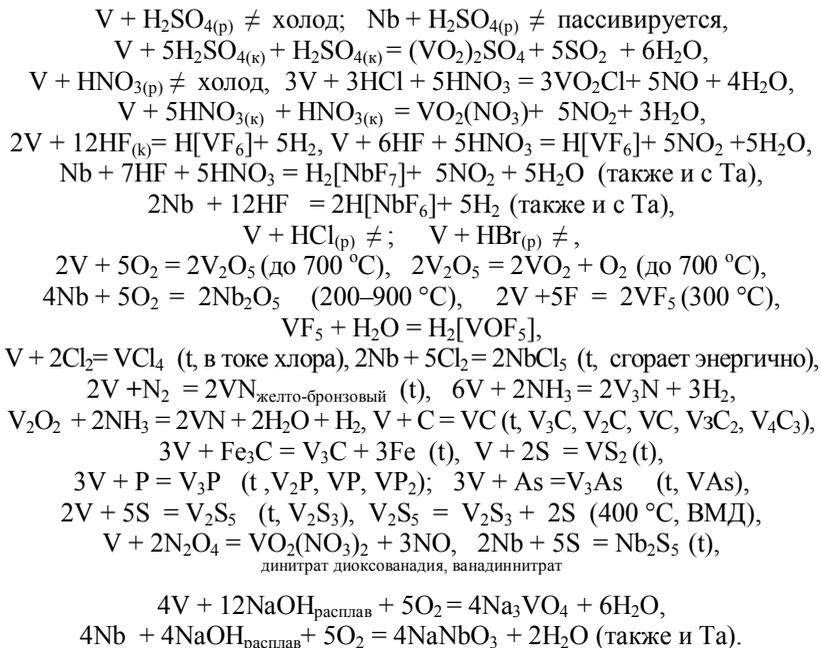
Известны четыре состояния ванадия: +2, +3, +4 и +5; самым устойчивым состоянием является +4. Ванадий обладает способностью растворять водород и при этом образовывать с ним гидрид. В природе – сульфид ванадия V_2S_5 . При температуре, близкой к абсолютному нулю (4,3 К) обладает сверхпроводимостью; устойчив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

•Получение:



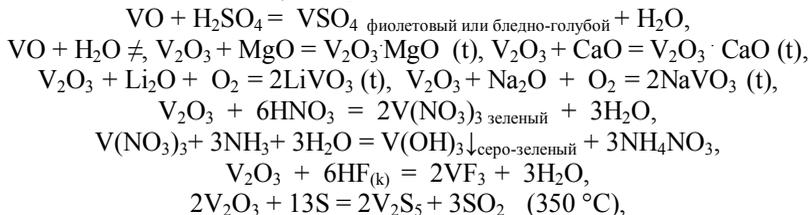


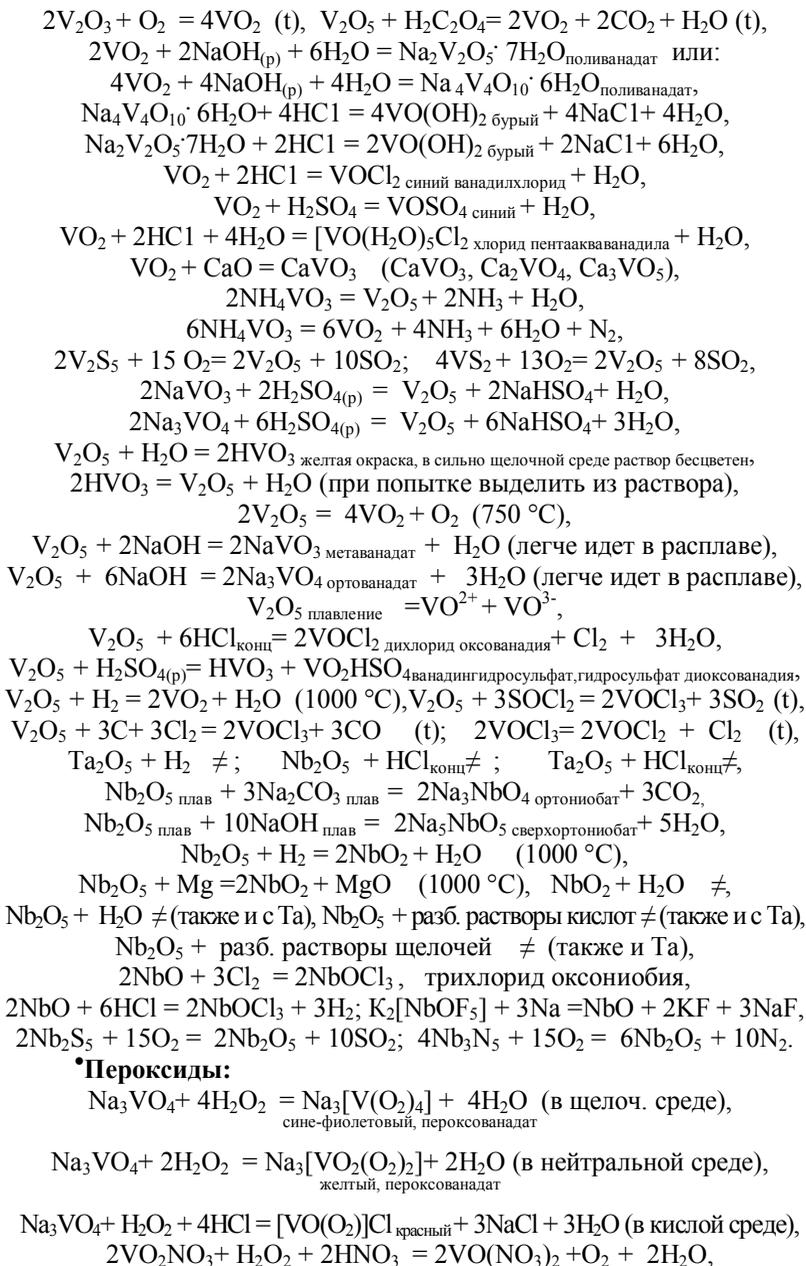
• **Свойства:**



• **Оксиды**

Черный основной оксид VO устойчив лишь при высокой температуре. V₂O₃ – блестящие черные кристаллы; в воде, растворах щелочей и кислотах не растворяются, кроме плавиковой и азотной; амфотерный с преобладанием основных свойств. VO₂ – сине-голубые кристаллы, наиболее устойчивый амфотерный оксид. V₂O₅ – красные или красно-желтые кристаллы с ярко выраженным кислотным характером, растворяется в воде. Nb₂O₅ – амфотерен со значительным преобладанием кислотных свойств; NbO₂ – кислотный оксид.

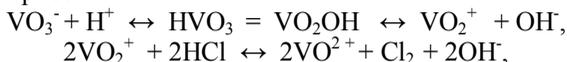






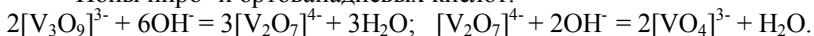
• **Кислоты, основания и соли**

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

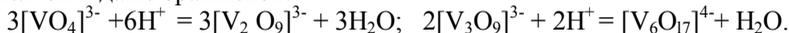


$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HVO}_3$ желтая, в сильно щелочной среде – бесцветная.

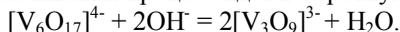
Ионы пиро- и ортованадиевых кислот:



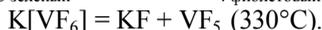
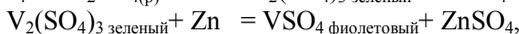
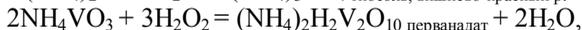
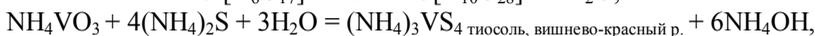
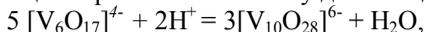
По мере уменьшения щелочности окраска опять становится желтой и даже оранжевой:



При подщелачивании процесс идет в обратную сторону:

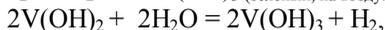
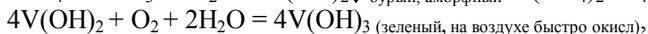
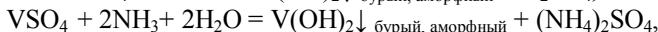
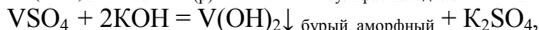
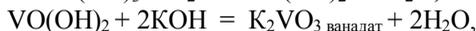
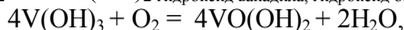
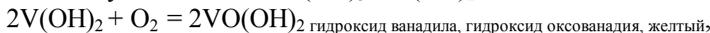


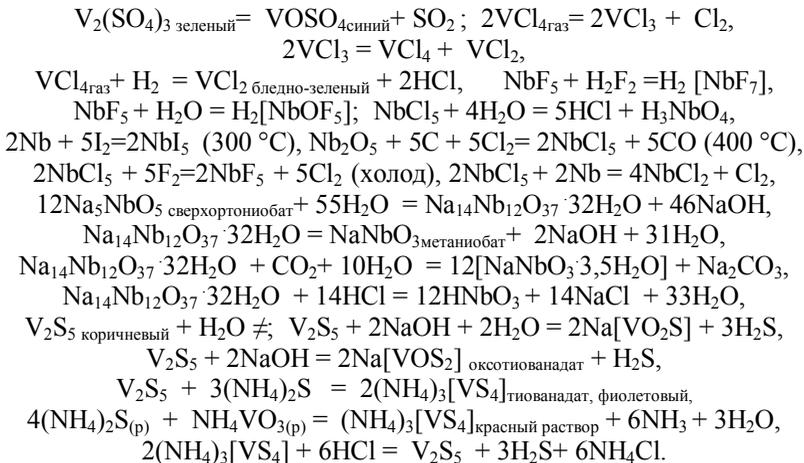
Оранжевый цвет приписывается иону декаванадата:



Четырехвалентному ванадию соответствуют предполагаемые кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$;

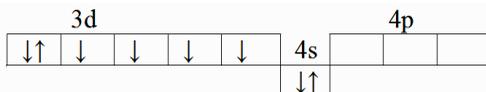
H_2VO_3 ; H_4VO_4 и H_6VO_5 . Ванадию со степенями окисления +3, +2 соответствуют основания $\text{V}(\text{OH})_3$ и $\text{V}(\text{OH})_2$.



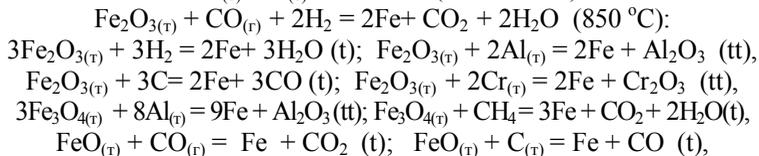
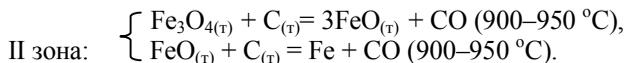
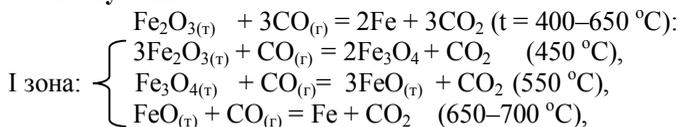


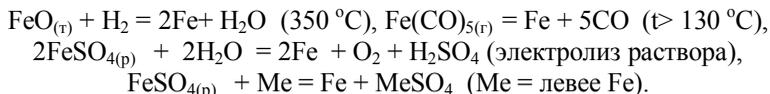
3.22. Химия железа

Железо серебристо-серый пластичный и ковкий металл с сильными магнитными свойствами, $t_{\text{пл}} = 1539^\circ C$; природные минералы: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ – бурый железняк, Fe_2O_3 – красный железняк, Fe_3O_4 – магнитный железняк, железная окалина, FeS_2 – железный колчедан (пирит); d-элемент, электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$; электронно-графическая формула:

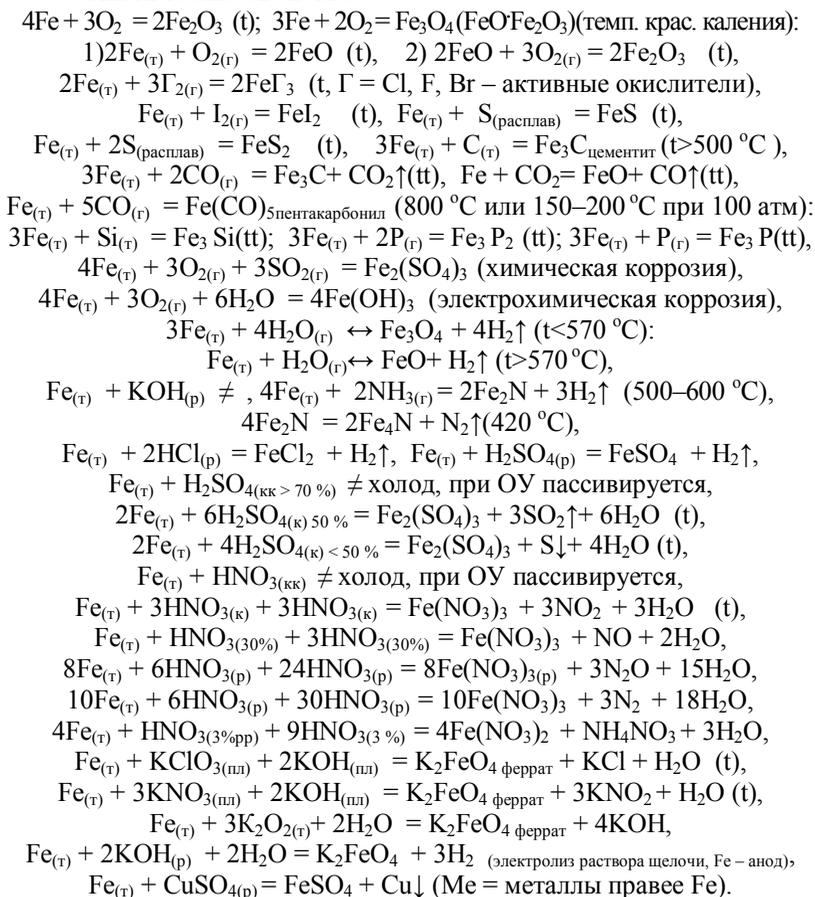


•Получение:





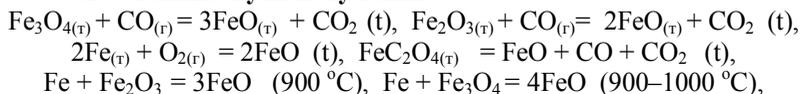
•Химические свойства:

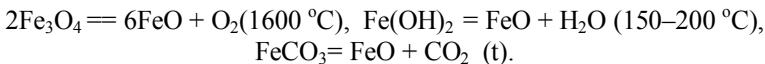


•Химические свойства соединений Fe (II)

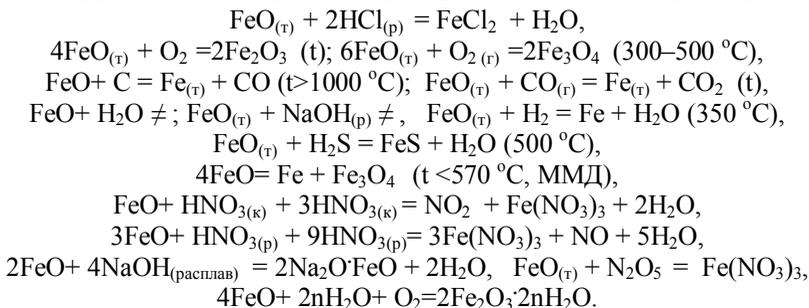
•Оксид железа (II) FeO – черное кристаллическое вещество, не растворимое в воде, основной оксид нестехиометрического состава; плавится при 1369°, порошок оксида легко окисляется.

•Возможные пути получения

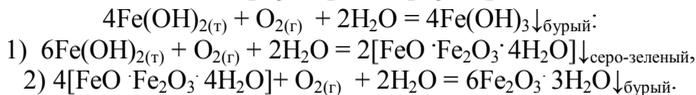




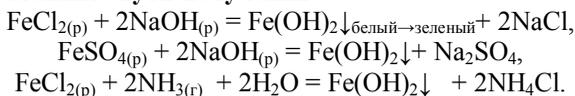
***Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства:**



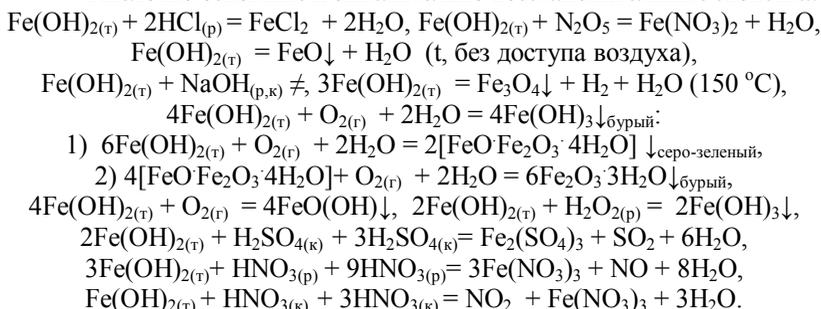
***Гидроксид железа Fe(OH)₂(FeO·nH₂O)** – не растворимый в воде порошок белого цвета; основание средней силы. Свежеосажденный – белый, быстро переходящий в зеленоватый, что связано с частичным окислением с образованием гидрата смешанно-валентного оксида FeO·Fe₂O₃·nH₂O (Fe₃O₄·nH₂O), а затем – в бурый вследствие дальнейшего окисления FeO·Fe₂O₃·nH₂O в Fe₂O₃·nH₂O:



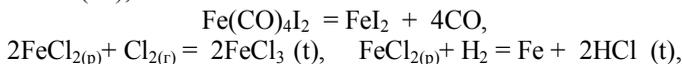
***Возможные пути получения:**

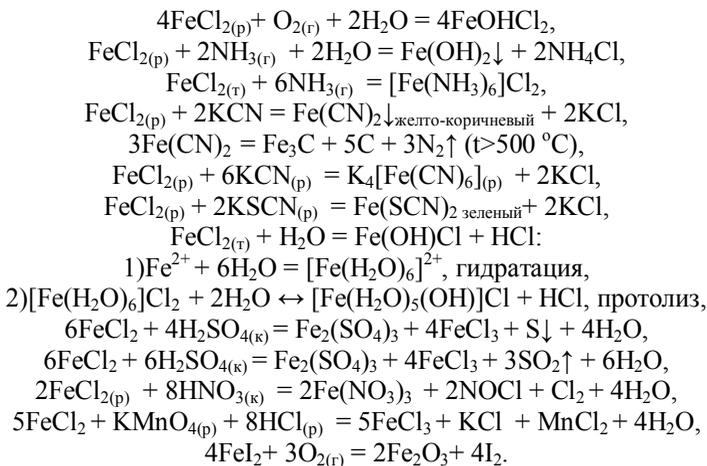


***Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства:**

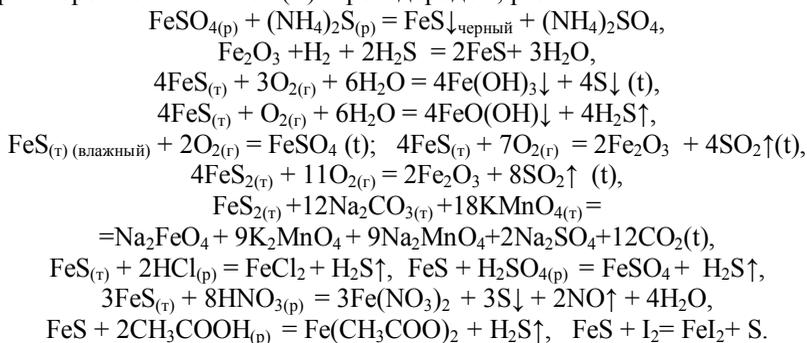


***Галогениды железа (II)** восстановители – легко окисляются в соли железа (III),

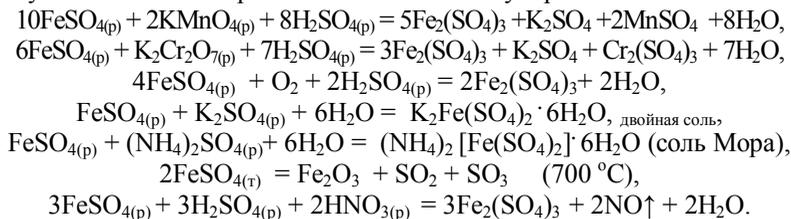




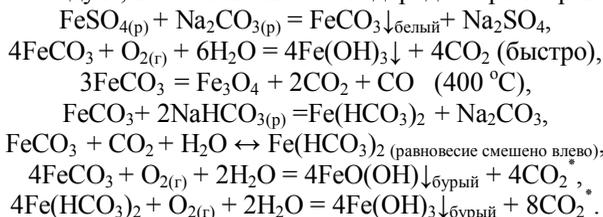
• **Сульфиды железа (II)** – кристаллы темно-коричневого цвета с металлическим блеском; тугоплавкие; разлагается при нагревании в вакууме; нерастворимы в воде; не выпадают в осадок при насыщении растворов солей железа (II) сероводородом; разлагаются кислотами.



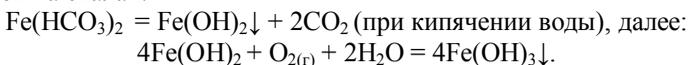
• **Сульфат железа (II)** FeSO_4 – бесцветные кристаллы; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – голубовато-зеленые кристаллы – железный купорос.



***Карбонат железа (II)** образует белые кристаллы; не растворяется в воде; растворяется в растворах гидрокарбоната натрия; окисляется во влажном воздухе; восстанавливается водородом при нагревании.

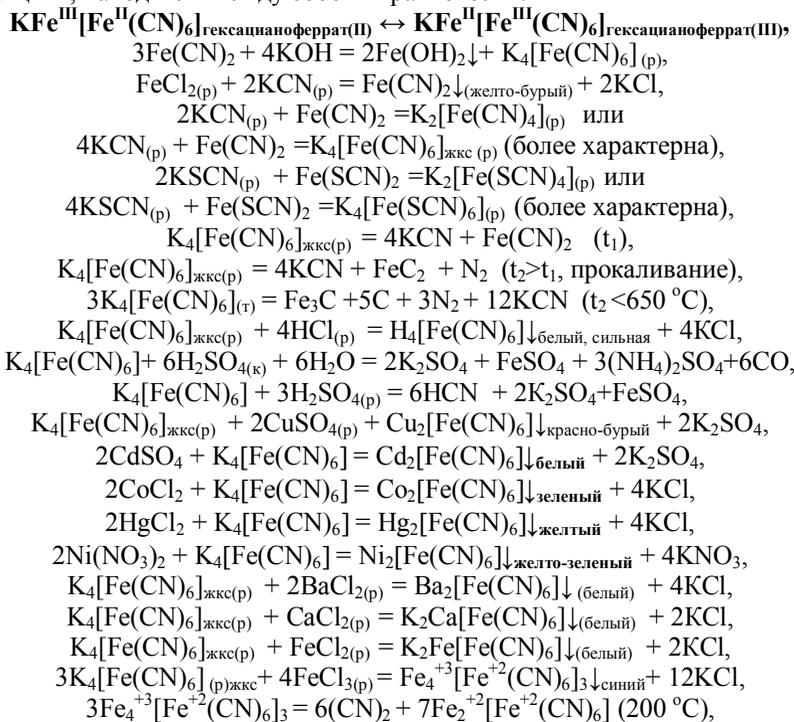


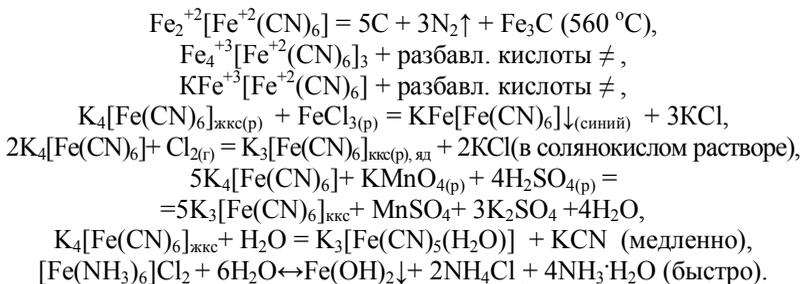
* Наблюдается у источников нарзанов в виде буро-красных натеков на скалах.



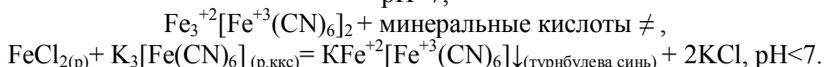
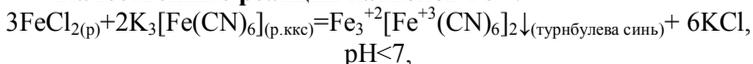
***Комплексные соединения железа (II):**

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



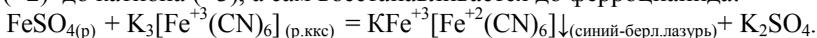


• **Качественные реакции катионов Fe²⁺:**

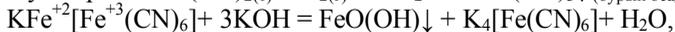
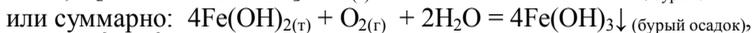
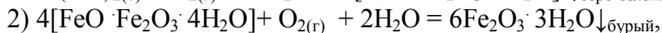
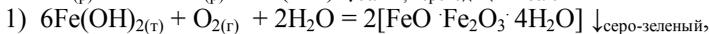
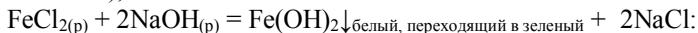


С учетом идентичности берлинской лазури и турбулевой сини KFe^{III}[Fe^{II}(CN)₆] ↔ KFe^{II}[Fe^{III}(CN)₆]

можно указать, что феррицианид-ион окисляет катион железа (+2) до катиона (+3), а сам восстанавливается до ферроцианида:



На самом деле в осадок выпадает синий пигмент переменного состава – Fe₄[Fe(CN)₆]₃·nK₄[Fe(CN)₆]·mH₂O, где n = 0,3–0,8; m = 12–24; упрощенно – KFe[Fe(CN)₆] (берлинская лазурь, турбулева синь, парижская синяя),



Fe²⁺+диметилглиоксим → внутрикомплексная соль

карминово-красного цвета,

Fe²⁺+дипиридил в кислой среде → комплексная соль красного цвета.

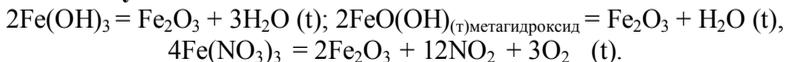
• **Химические свойства соединений Fe (III):**

Растворы солей железа (III) имеют желто-бурый цвет, что объясняется частичным гидролизом с образованием в коллоидном состоянии катионов [Fe(H₂O)₅OH]²⁺, [Fe(H₂O)₄(OH)₂]⁺ (основные соли) или гидроксидов железа (III), а сами катионы железа

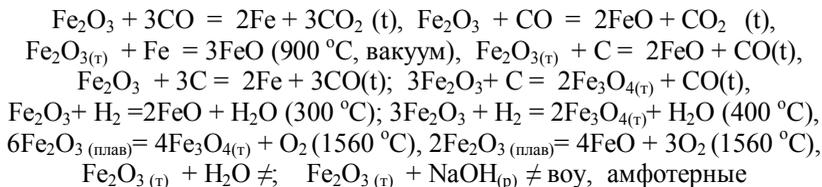
Fe³⁺ и гидратированные ионы [Fe(H₂O)₆]³⁺ бесцветны.

• **Оксид железа (III), или триоксид дижелеза** Fe_2O_3 – гематит, обладает слабой амфотерностью, красно-коричневого цвета, красный железняк.

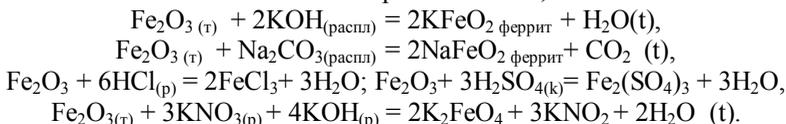
• **Получение:**



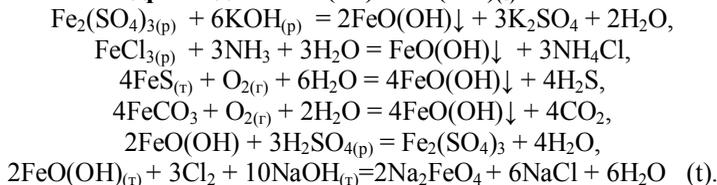
• **Свойства:**



свойства выражены слабо,



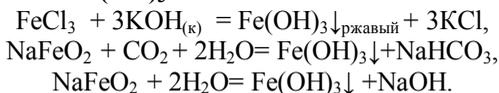
• **Метагидроксид железа (III) $\text{FeO}(\text{OH})_{(\text{т})}$**



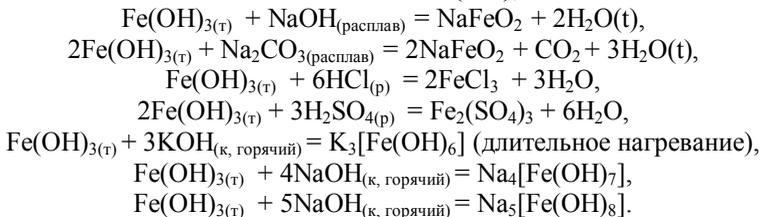
• **Гидроксид железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

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

• **Получение $\text{Fe}(\text{OH})_3$:**

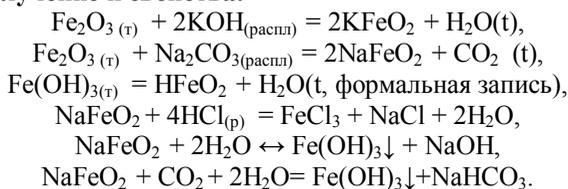


• **Кислотно-основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$:**



• **Ферриты (MeFeO₂), или ферраты (III)** – соли несуществующей железистой кислоты HFeO₂.

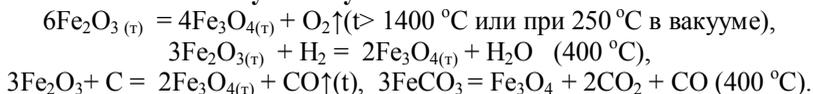
• **Получение и свойства:**



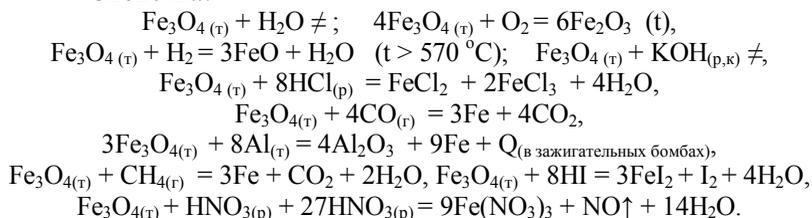
• **Получение и химические свойства оксида Fe₃O₄:**

FeO·Fe₂O₃ – смешанно-валентный оксид; магнитный железняк; железная окалина; магнетит черного цвета.

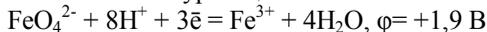
• **Возможные пути получения:**



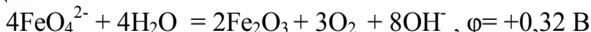
• **Свойства:**



• **Ферраты – Me₂FeO₄** – соли несуществующей железной кислоты H₂FeO₄, являются одними из наиболее сильных окислителей. Окислительный потенциал феррат-иона в кислой среде выше, чем у озона, перманганатов, пероксида водорода, хлора и хлорсодержащих соединений (гипохлоритов, перхлоратов, диоксида хлора), поэтому они могут быть использованы для очистки промышленных и бытовых стоков и воды от бактерий, вирусов, тяжелых металлов, токсичных веществ, вредных примесей, отравляющих веществ, а также как источник кислорода для дыхания. Ферраты в растворе имеют пурпурно-красную окраску. В соответствии с полуреакцией



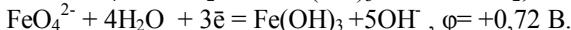
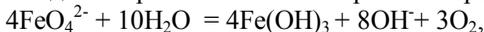
при подкислении раствора ферраты восстанавливаются – переходят в соединения железа +3. Таким образом, FeO₄²⁻-ионы устойчивы в щелочных растворах, так как из-за перенапряжения выделения кислорода полуреакция



не протекает. Твердые ферраты выделяют из сильнощелочных растворов. В нейтральной и кислой средах ферраты быстро окисляют воду с выделением кислорода:

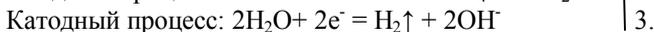
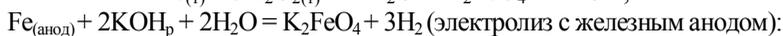
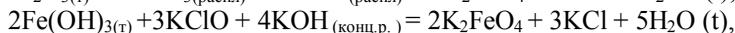
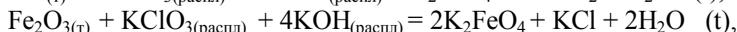
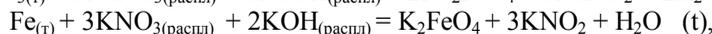
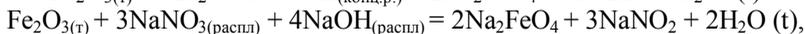
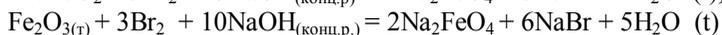
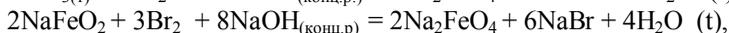
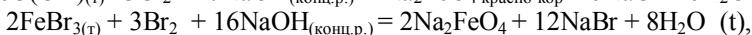
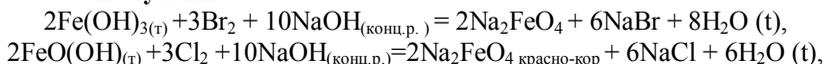


Ферраты медленно разлагаются в нейтральной среде:

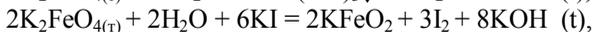
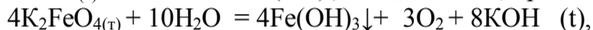
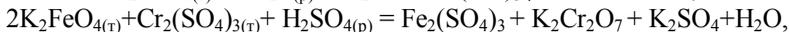
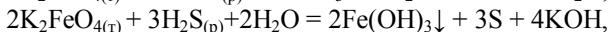
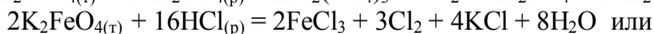
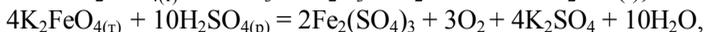
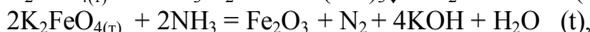
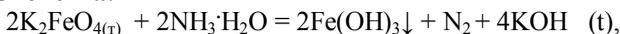


Вследствие сильных окислительных свойств ферраты перспективны для очистки воды.

•Получение:



•Свойства:

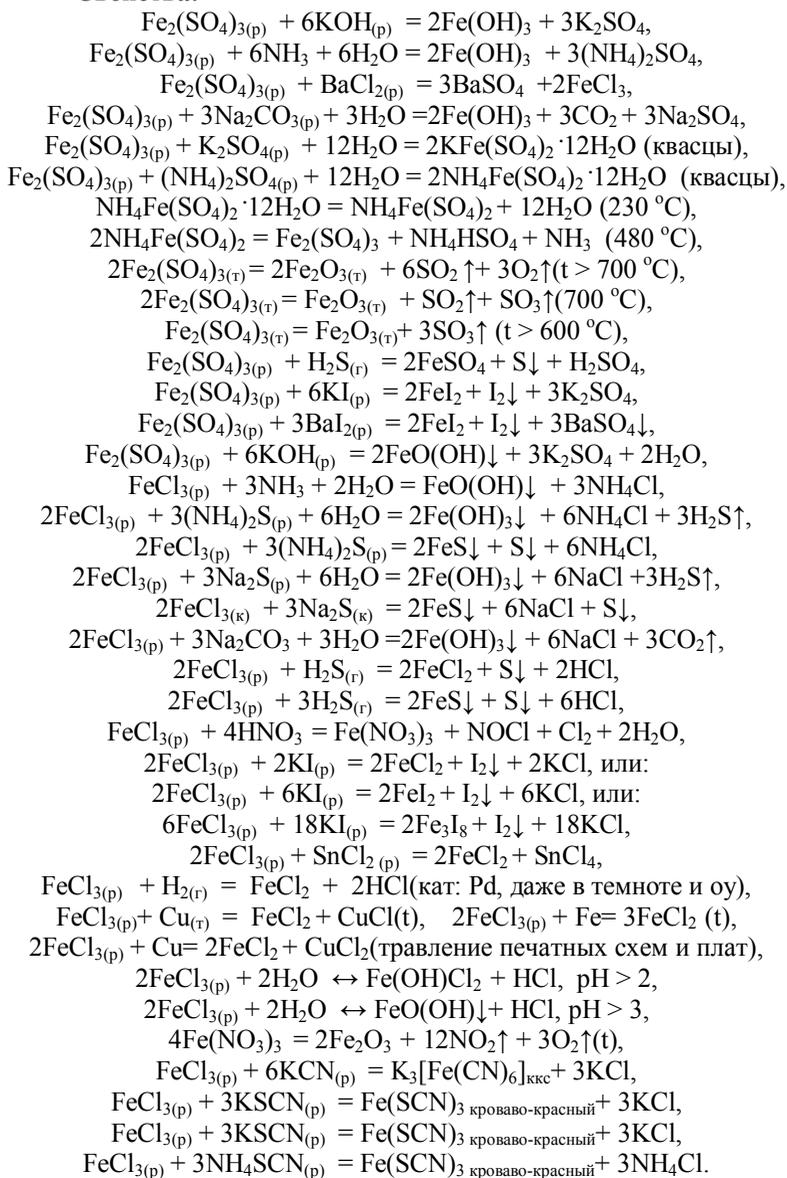


•Соли кислородсодержащих и бескислородных кислот:

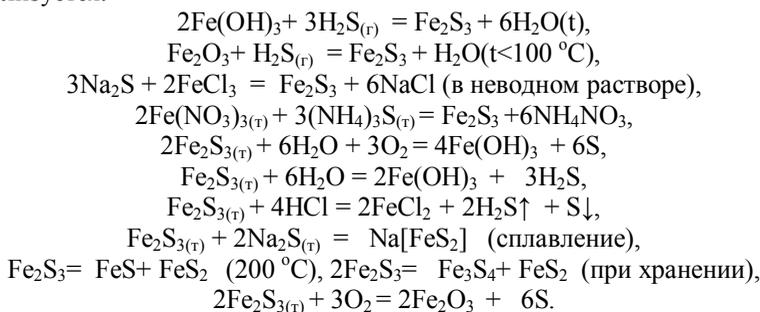
Соли железа (III) и их кристаллогидраты, также свежеприготовленные растворы солей – бесцветны, так как катион Fe^{3+} и гидратированный ион Fe^{3+} (аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) бесцветны. Темно-коричневый цвет растворов обусловлен внедрением в аквакомплекс гидроксид-ионов: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$; гигроскопичны, сильно гидролизуются; FeI_3 из водных

растворов не получается, так как внутримолекулярно окисляется и восстанавливается: $2\text{FeI}_3 = 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ – не получен.

• **Свойства:**

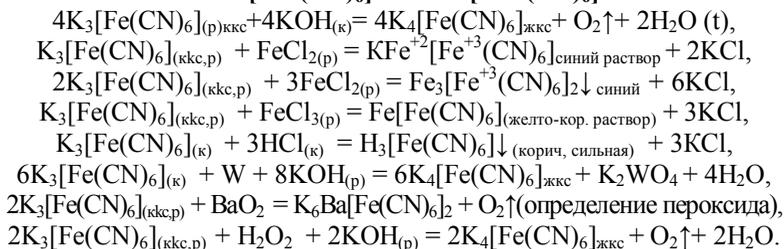
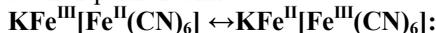


• **Сульфид железа (III)** Fe_2S_3 – жёлто-зелёные кристаллы; не растворяется в воде, во влажном состоянии быстро и необратимо гидратируется.

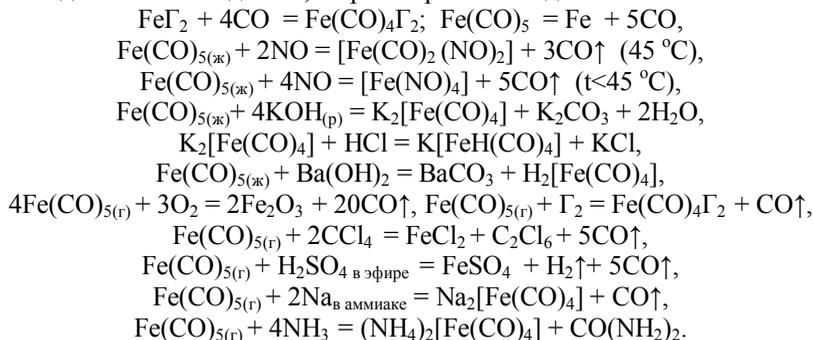


• **Комплексные соединения**

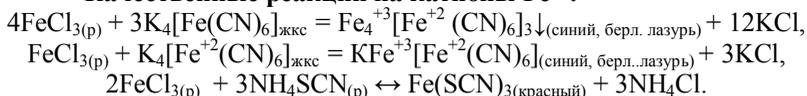
Установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь – это одно и то же вещество, т.к. комплексы, образующиеся в реакциях находятся между собой в равновесии:



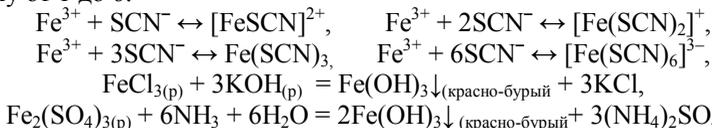
• **Карбонилы железа** – это летучие ядовитые жидкости, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – бледно-жёлтая жидкость, не растворимая в воде.



•Качественные реакции на катионы Fe³⁺:

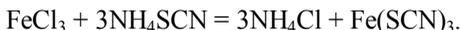


В зависимости от концентрации роданид-иона образуются комплексы различного состава с координационным числом по роданид-иону от 1 до 6:



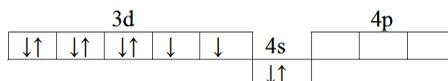
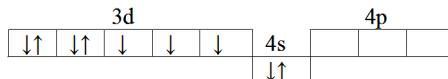
*Осадок растворим в кислотах и не растворим в избытке щелочей в оу(отличие от гидроксидов алюминия и хрома).

Роданид калия или аммония вызывает кроваво-красное окрашивание раствора:

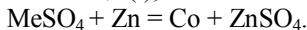
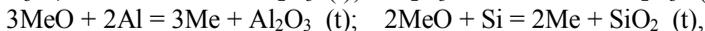
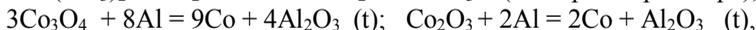
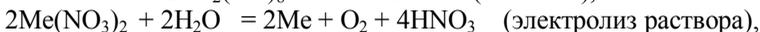
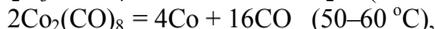
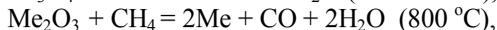
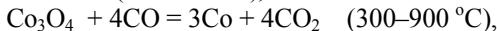
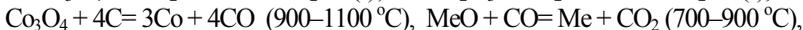
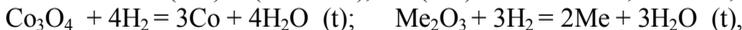
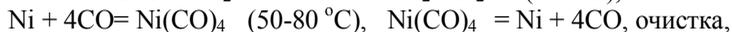
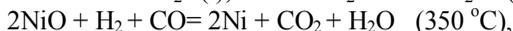


3.23. Химия кобальта и никеля

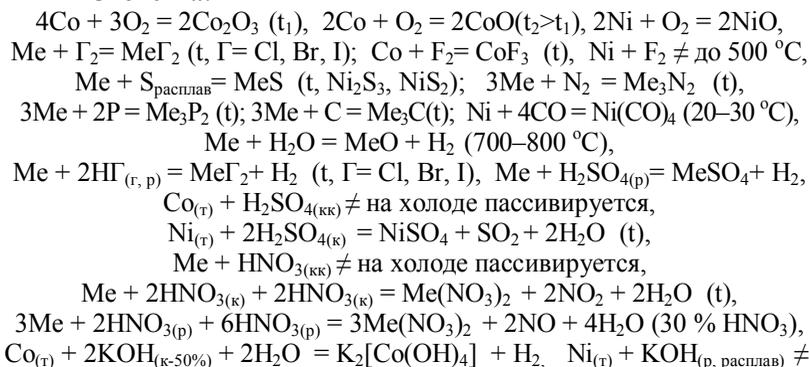
Блестящие белые металлы: Co – твердый тягучий металл с магнитными свойствами с розовато-синеватым оттенком; Ni – очень твердый металл с желтоватым оттенком и магнитными свойствами.



•Получение (Me = Co, Ni):



•Свойства:

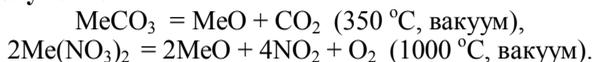


•Оксиды и гидроксиды

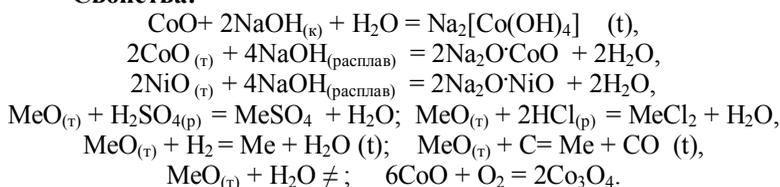
CoO и Co(OH)₂ – слабоамфотерные соединения с преобладанием основных свойств.

CoO, NiO – серо-зеленые вещества; Co(OH)₂ – розовый гидроксид, кислородом окисляется; Ni(OH)₂ – светло-зеленый гидроксид, кислородом не окисляется.

•Получение:

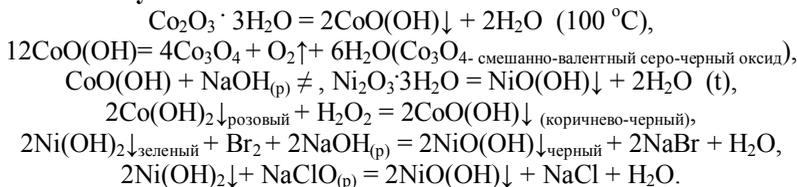


•Свойства:

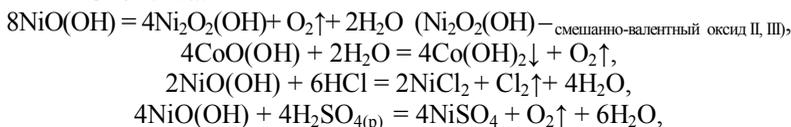


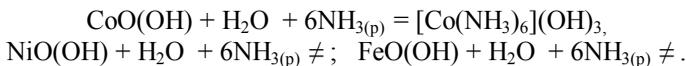
•Мегагидроксиды

– Получение:



– Свойства:

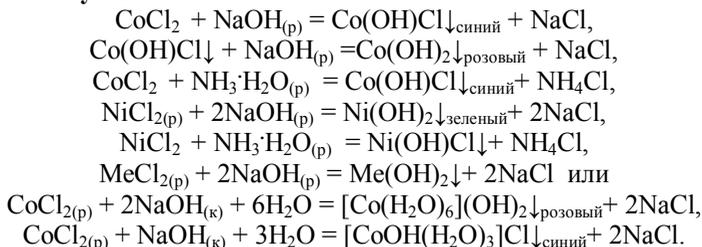




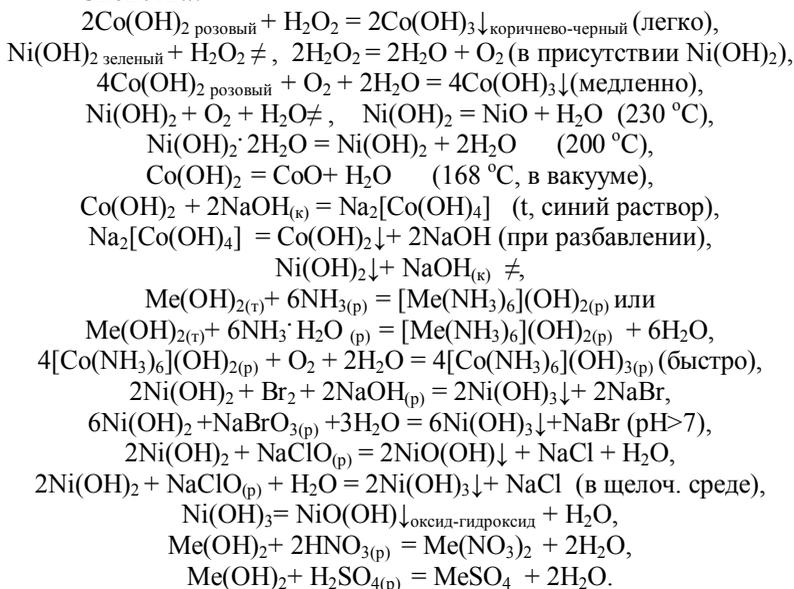
• **Гидроксиды никеля (II) и кобальта (II):**

Co(OH)_2 – розового цвета амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств; Ni(OH)_2 – зеленого цвета основной гидроксид; в ряду $\text{Fe(OH)}_2 > \text{Co(OH)}_2 > \text{Ni(OH)}_2$ – константа диссоциации; произведение растворимости и восстановительные свойства уменьшаются.

• **Получение:**



• **Свойства:**

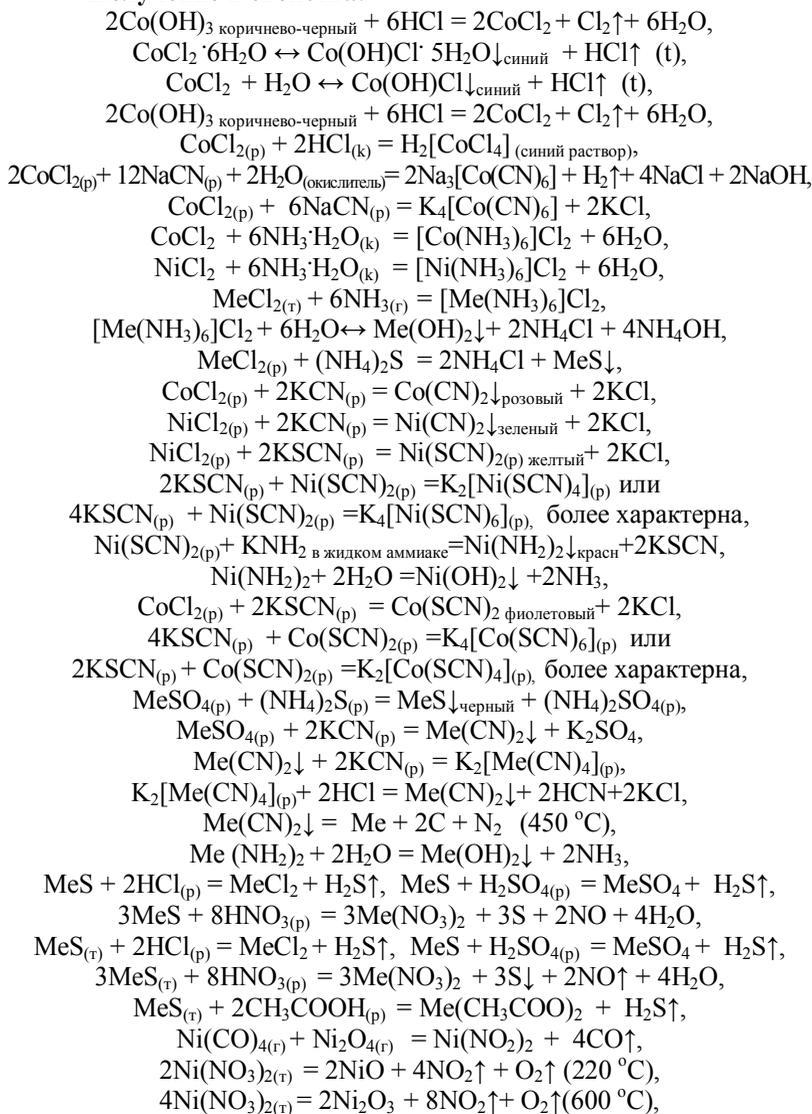


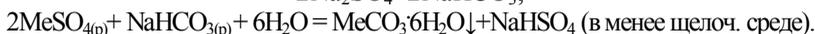
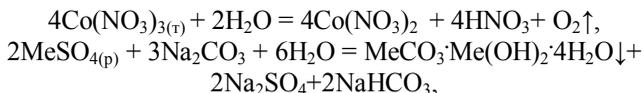
• **Соли никеля и кобальта (II)**

Безводные соли кобальта (II) синего цвета, а растворы солей и кристаллогидраты – розового или красного цвета; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – карминово-красный; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розовые кристаллы; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – красные кристаллы; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розово-малиновые кр.; $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –

розовые кр.; $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – сине-фиолетовые кр.; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – голубые кр.; CoCl_2 – голубого цвета; растворы и кристаллогидраты солей никеля (II) – зеленого цвета; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый; NiCO_3 – голубовато-зеленый; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – зеленые кристаллы.

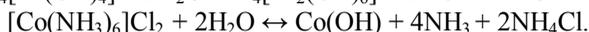
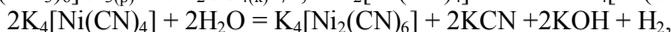
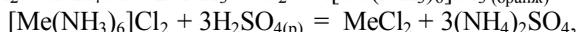
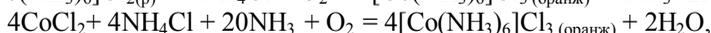
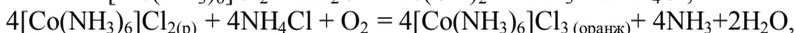
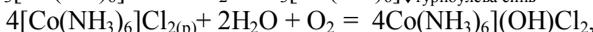
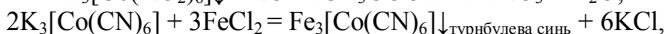
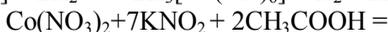
•Получение и свойства:





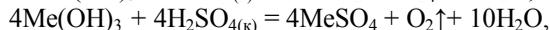
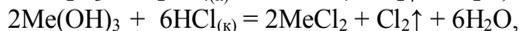
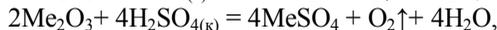
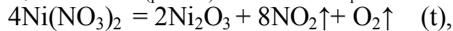
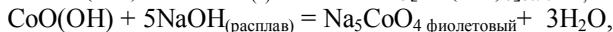
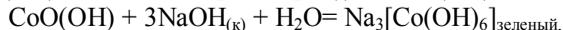
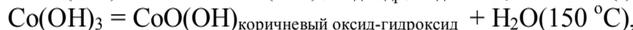
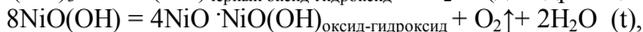
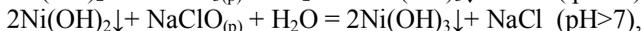
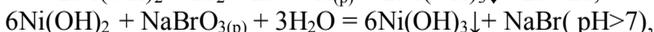
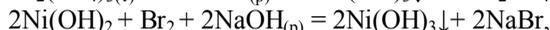
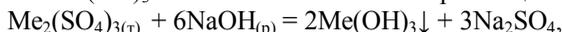
NiCO_3 – зеленые кристаллы при 300°C разлагается; практически не растворяется в воде, не разлагается кипящей водой; устойчив к действию нагретых концентрированных азотной и соляной кислот, царской водки; медленно растворяется в концентрированном растворе NH_3 .

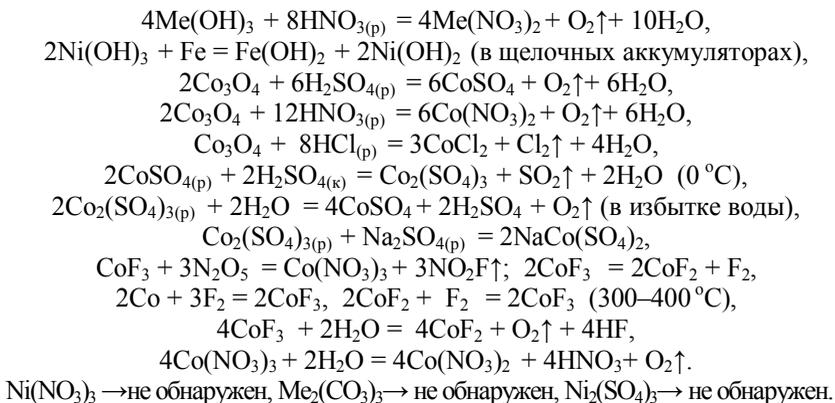
•Комплексные соли кобальта (II) и никеля (II):



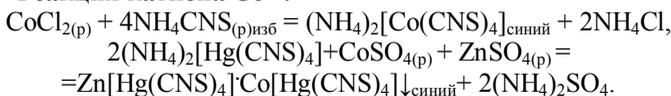
•Оксиды, гидроксиды и соли кобальта и никеля (III):

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Co}(\text{OH})_3$ – коричневые кристаллы, существование Co_2O_3 сомнительно; Co_3O_4 – черный смешанно-валентный оксид; $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{OH})_3$ – сильный окислитель черного цвета.

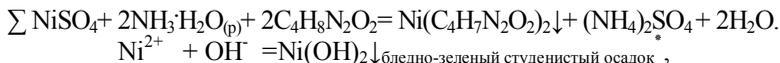
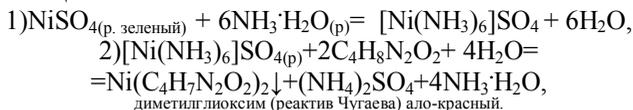




•Реакция катиона Co^{2+} :



•Реакция катиона Ni^{2+} :



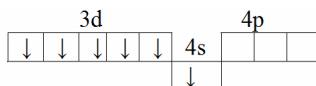
* $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворим в кислотах и в NH_4OH и не растворим в избытке щелочи.

Сероводород не осаждает NiS из сильноокислых растворов; черный осадок сульфида образуется только при $\text{pH} = 4\text{--}5$.

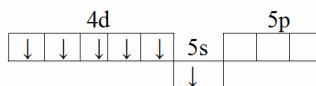
3.24. Химия хрома, молибдена и вольфрама

Хром – серебристо-белый тугоплавкий металл; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – хромистый железняк; вольфрам – блестящий светло-серый металл; является одним из наиболее тяжелых, твердых и самых тугоплавких металлов 3422°C ; более высокую температуру плавления имеет только неметалл – алмаз (3500°C); молибден – светло-серый тугоплавкий металл с температурой плавления 2620°C ; MoS_2 – молибденит, $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ – вольфрамит, CaWO_4 – шеелит.

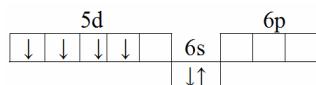
Электронная и электронно-графическая формула хрома: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^1$ (промотирование $4s$ электрона на $3d$ -подуровень);



Электронная и электронно-графическая формула молибдена:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 5s^1$ (промотирование 5s электрона на 4d-подуровень);



Электронная и электронно-графическая формула вольфрама:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 4f^{14} 5s^2 4d^4 6s^2$;

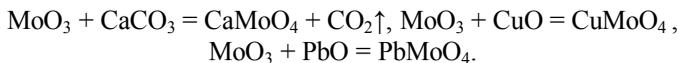


• Получение хрома:

- $Cr_2O_{3(т)} + 2Al_{(т)} = 2Cr + Al_2O_3$ (t, алюмотермия),
 $FeO \cdot Cr_2O_3_{(т)}$ (хромистый железняк) + $4C_{(т)} = Fe + 2Cr + 4CO \uparrow$ (t),
 1) $4FeO \cdot Cr_2O_3 + 7O_2 + 8Na_2CO_3 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2 \uparrow$ (сплавление),
 2) $2Na_2CrO_{4(т)} + 3C_{(т)} = 3CO \uparrow + 2Na_2O + Cr_2O_3$ (t) или
 $2Na_2CrO_{4(т)} + 2H_2SO_{4(р)} = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHSO_4 + H_2O$, затем:
 $Na_2Cr_2O_7 + 2C_{(т)} = CO \uparrow + Na_2CO_3 + Cr_2O_3$ (t),
 3) $Cr_2O_3 + 2Al_{(т)} = 2Cr + Al_2O_3$ (t) или $Cr_2O_3 + 3C_{(т)} = 3CO \uparrow + 2Cr$ (t).
 $2Cr_2(SO_4)_{3(р)} + 6H_2O \rightarrow 4Cr + 3O_2 \uparrow + 6H_2SO_4$ (электролиз),
 $2CrCl_3_{расплав} = 3Cl_2 \uparrow + 2Cr \downarrow$ (расплава).

• Получение молибдена:

- 1) $2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$ (обжиг на воздухе, 600–700 °С),
 2) очистка MoO_3 возгонкой (900–1100 °С),
 3) $7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (парамолибдат),
 4) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HCl_{(к)} + 4H_2O = 7H_2MoO_4 \downarrow + 6NH_4Cl$,
 5) $H_2MoO_4 = MoO_3 + H_2O$ (t, прокаливание)
 или $2(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 9O_2 = 14MoO_3 + 6N_2 + 24H_2O$ (t),
 6) $MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$ (t),
 а) $MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$ (500–550 °С),
 б) $MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O$ (1000–1100 °С),
 1) $2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$ (обжиг на воздухе, 600 °С) или:
 $2MoS_2 + 9O_2 + 6Na_2CO_{3(тн)} = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$ (600–800 °С),
 $Na_2MoO_{4(т)} + 2HCl_{(к)} = MoO_3 + 2NaCl + H_2O$,
 2) $MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$ (500–1000 °С),
 или $MoO_3 + 3C = Mo + 3CO$, $MoO_3 + 2Al = Al_2O_3 + Mo$ (с CaF_2).
 Побочные процессы, протекающие при обжиге молибденита:
 $6CuFeS_2 + 19O_2 = 2Fe_3O_4 + 6CuO + 12SO_2 \uparrow$,

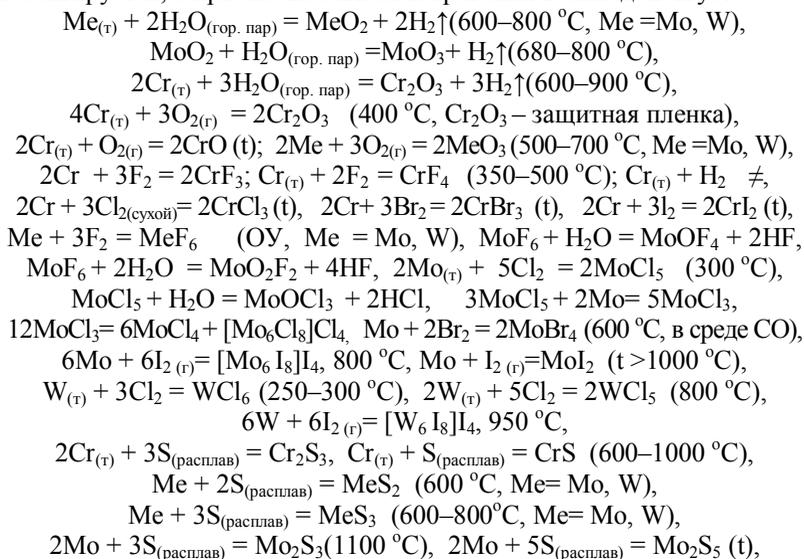


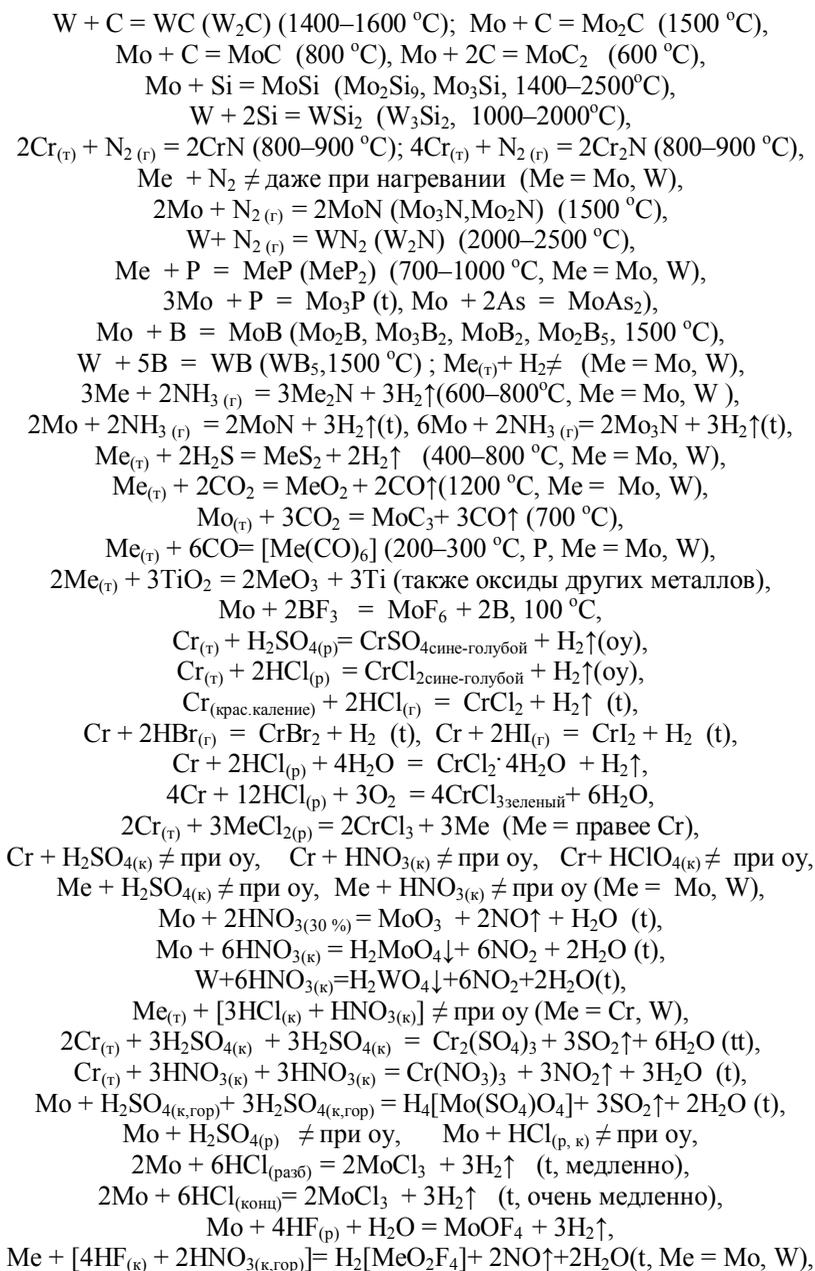
•Получение вольфрама:

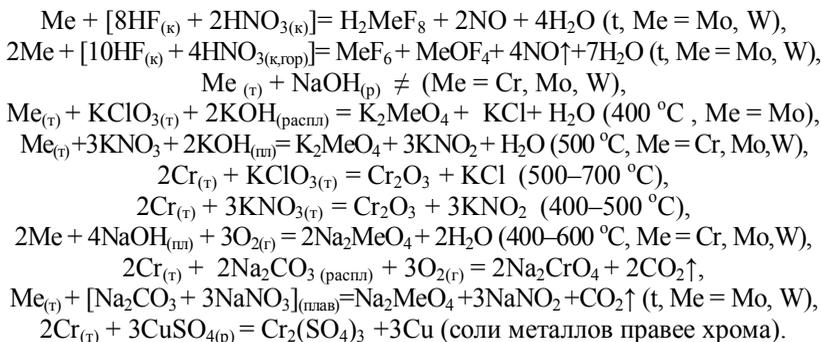
- 1) $4\text{FeWO}_4 + \text{O}_2 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{т}) = 4\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2\uparrow$ (сплавнение),
- 2) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl}(\text{к}) = 2\text{H}_2\text{WO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$,
- 3) $\text{H}_2\text{WO}_4 = \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (600–800 °С, прокаливание),
- 4) $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ (т),
 - 1) $\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{т}) = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaO} + \text{CO}_2$ (т),
 - $4\text{FeWO}_4 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = 4\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2$,
 - $6\text{MnWO}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = 6\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$,
 - 2) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl}(\text{к}) = 2\text{H}_2\text{WO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$,
 - 3) $\text{H}_2\text{WO}_4 = \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (600–800 °С),
- $12\text{H}_2\text{WO}_4 + 10\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (паравольфрамат),
- $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 12\text{WO}_3 + 10\text{NH}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ (т, O₂),
- 4) $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ (т); $\text{MeF}_6 + 3\text{H}_2 = \text{Me} + 6\text{HF}$ (особо чистый Mo, W).

•Химические свойства

При комнатной температуре эти металлы пассивны вследствие образования на поверхности тонких, но очень прочных оксидных пленок. На вольфрам не действует ни одна из кислот. Он устойчив в царской водке и окисляется только смесью HNO₃ и HF. Молибден взаимодействует с HNO_{3(к)} + HF_(к), HNO_{3(к)} + HCl_(к) и HNO_{3(к)} при нагревании. В царской водке, концентрированных H₂SO₄ и HNO_{3(к)} на холоде хром пассивируется, а при значительном нагревании взаимодействует.



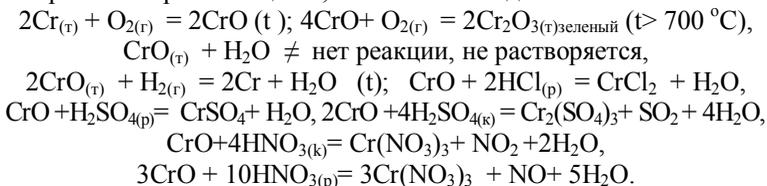




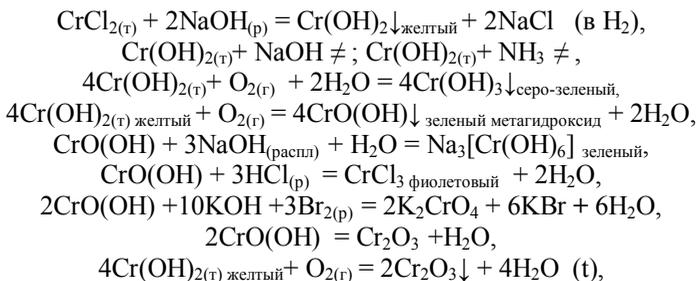
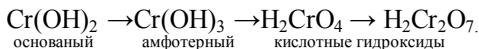
•Химические свойства соединений Cr (II):

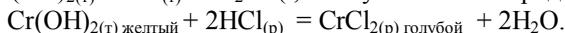
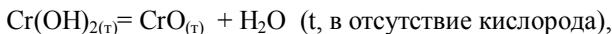
Соединения Cr (+2) – сильные восстановители; CrO – основной оксид от черного до красно-коричневого цвета; Cr(OH)₂ – слабое основание желтого цвета.

•Оксид хрома (II): CrO – пирофорный порошок (воспламеняется на воздухе); твердое не растворимое в воде вещество ярко-красного или коричнево-красного цвета; основной оксид.

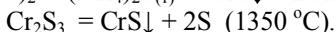
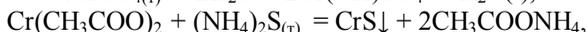
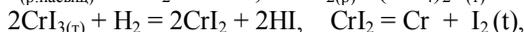
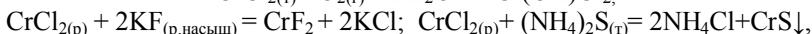
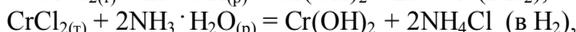
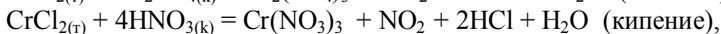
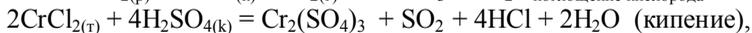
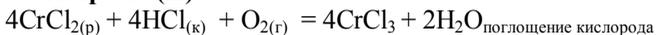


•Гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂ – не растворимое в воде вещество желтого цвета, быстро переходящего в коричневый за счет частичного окисления до Cr(OH)₃; синтезировать в индивидуальном состоянии сложно – высока восстановительная способность, основной гидроксид.

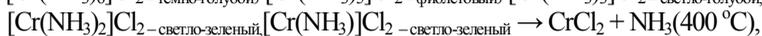
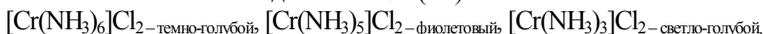




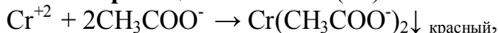
• **Соли хрома (II):**



• **Комплексные соединения Cr (+2):**



• **Качественные реакции ионов Cr (+2):**

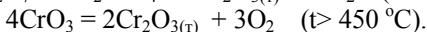
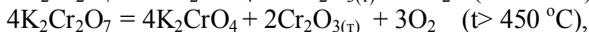
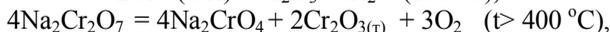
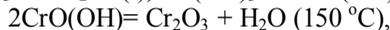
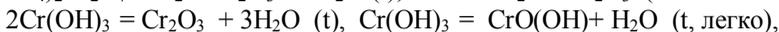
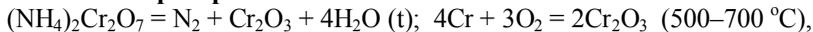


• **Химические свойства соединений Cr (III)**

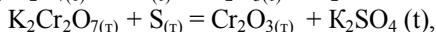
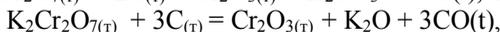
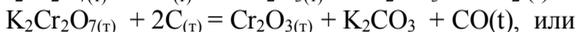
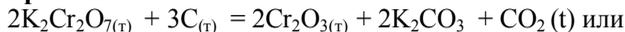
• **Оксид хрома Cr₂O₃** – очень твёрдый тугоплавкий порошок зелёного цвета; плавится при 2435 °С; химически инертный амфотерный оксид; амфотерные свойства выражены слабо.

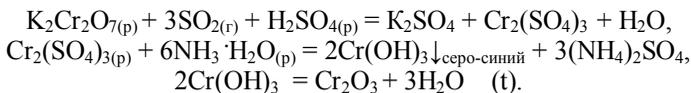
• **Получение**

В лаборатории:

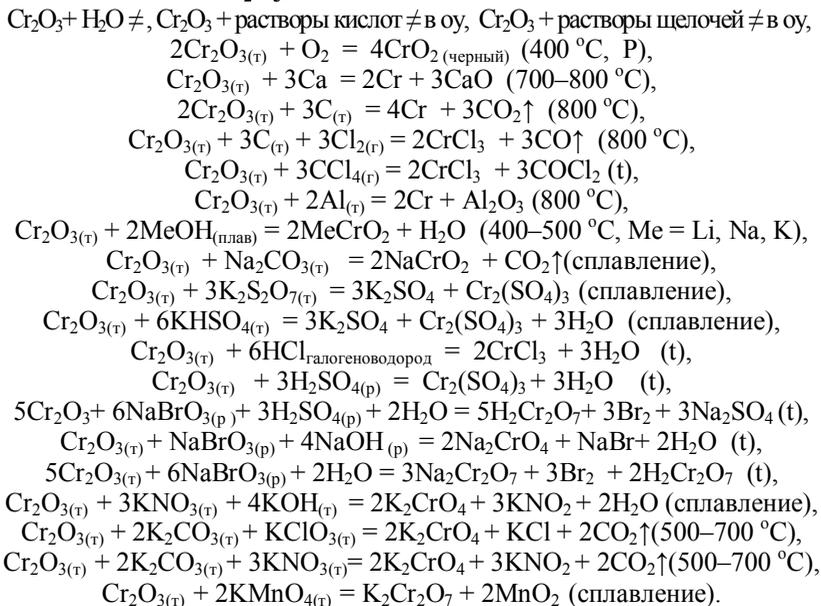


В промышленности:



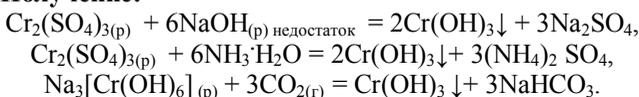


•Свойства Cr₂O₃:

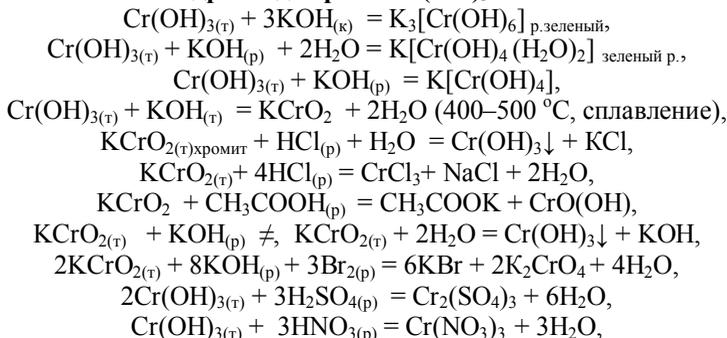


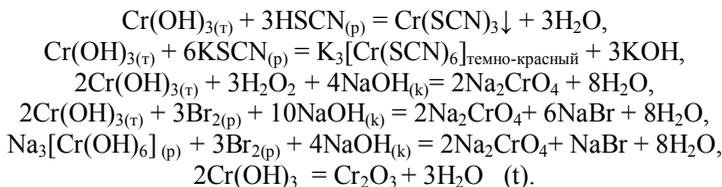
•Гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ – не растворимое в воде вещество серо-зеленого или серо-синего цвета; амфотерный гидроксид.

•Получение:



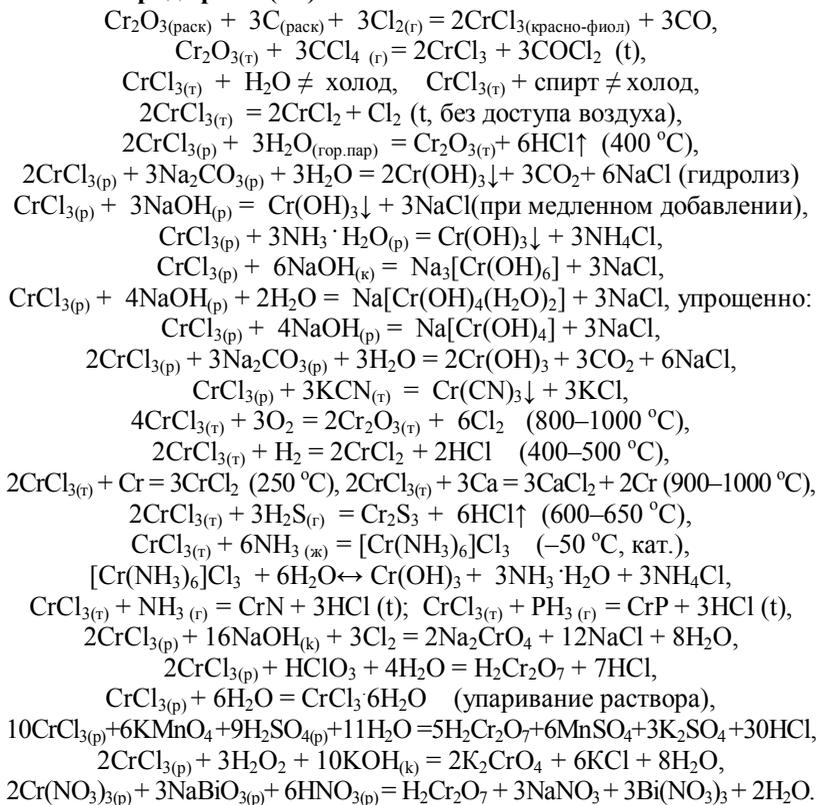
•Свойства гидроксида хрома Cr(OH)₃:



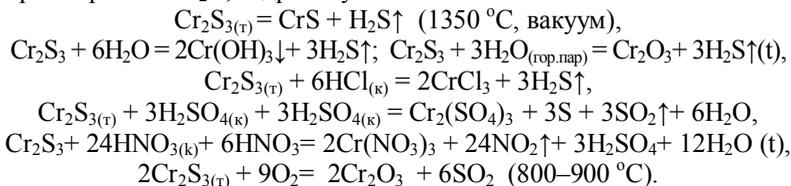


• **Соли хрома (III)** имеют разную окраску – от красно-фиолетовой (или розовой) для безводных солей, через зеленую, к сине-фиолетовой для кристаллогидратов; окраска соли зависит от гидратности и строения гидратов

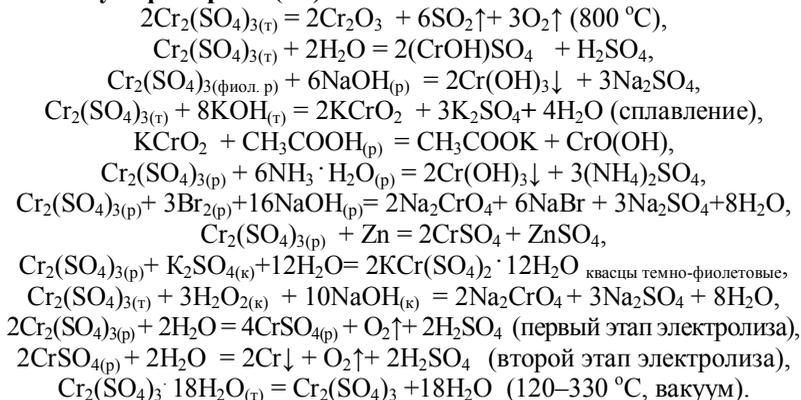
• **Хлорид хрома (III):**



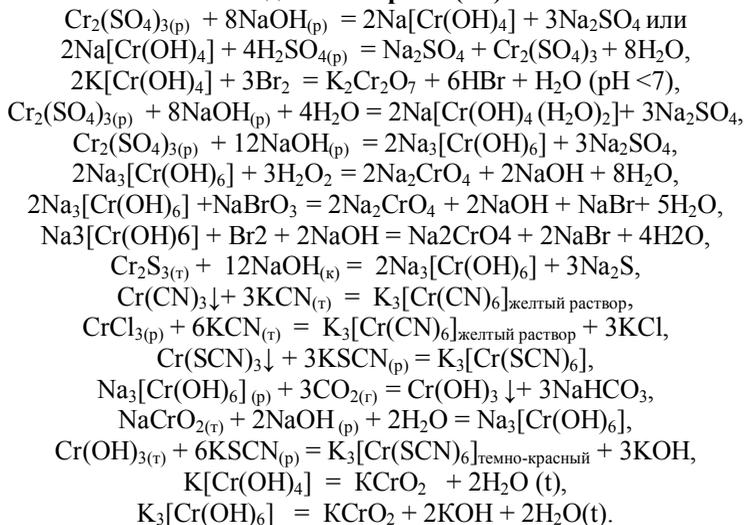
• **Сульфид хрома (III)** $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{т})$ – черное кристаллическое вещество, не растворяется в H_2O , гидролизуется полностью.



• **Сульфат хрома (III)**

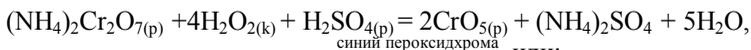
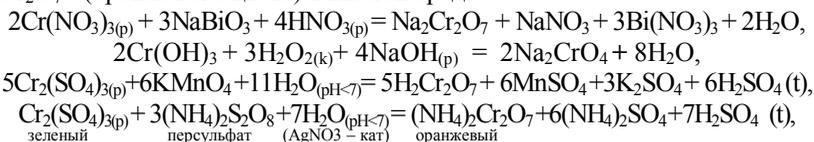


• **Комплексные соединения хрома (III)**

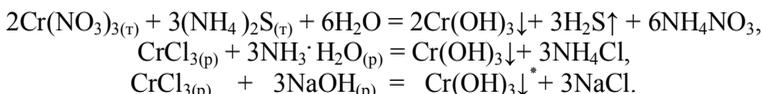
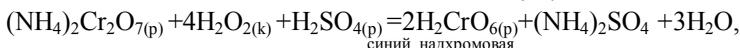


• Качественные реакции катионов Cr^{3+} :

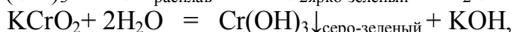
Окислители (перманганат калия, пероксид водорода, бромная вода) превращают зеленые или фиолетовые соединения хрома (III) в хроматы CrO_4^{2-} (желтого цвета) в щелочной среде или в дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевого цвета) в кислой среде.



или:



* $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в растворах кислот, избытке щелочей и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

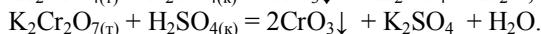
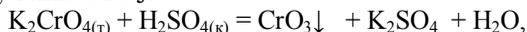


$\text{Cr}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow$ осадок не образуется (отличие от Cr^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+}).

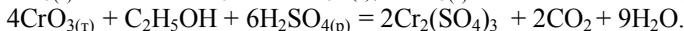
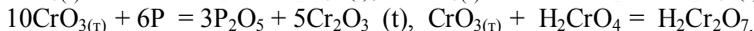
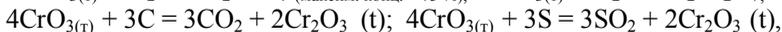
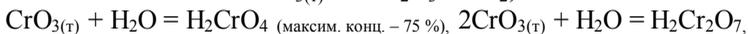
• Соединения хрома (VI)

• **Оксид хрома (VI) или триоксид хрома CrO_3** неустойчивый кислотный оксид темно-красного цвета; сильный окислитель; хорошо растворим в воде, ядовит. В ряду CrO_3 – MoO_3 – WO_3 кислотные свойства оксидов уменьшаются; H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – кислоты сильные, существуют только в растворе.

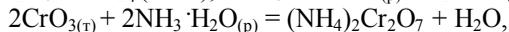
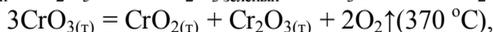
• Получение CrO_3 :

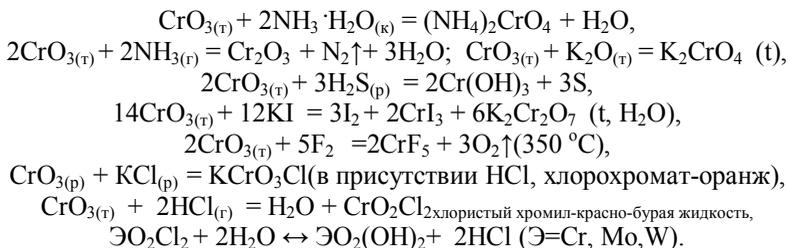


• Свойства CrO_3 :



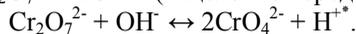
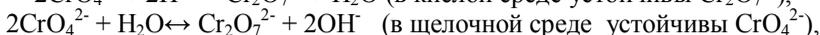
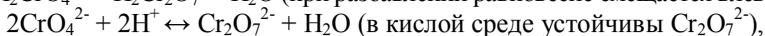
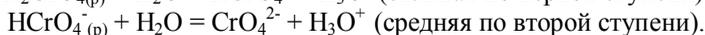
Реакция обнаружения спирта в выдыхаемом воздухе:



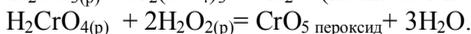
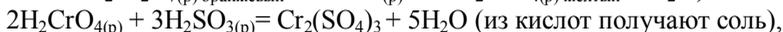
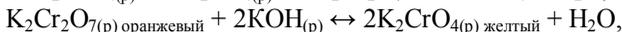
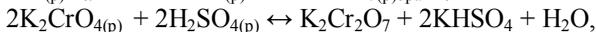
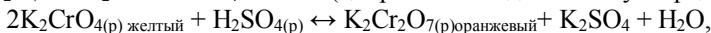
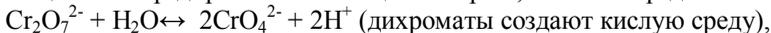


• **Соединения Cr (VI)** сильные окислители, особенно в кислой среде.

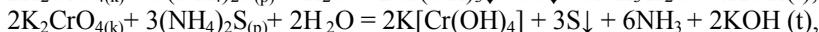
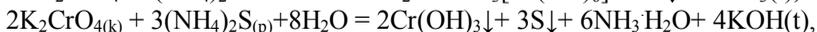
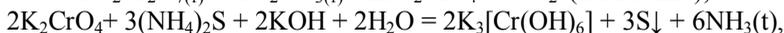
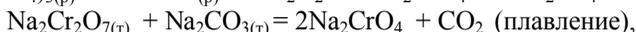
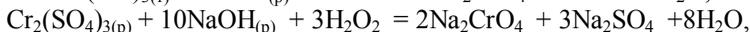
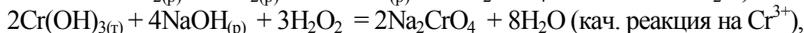
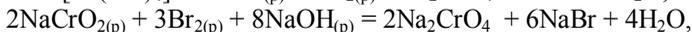
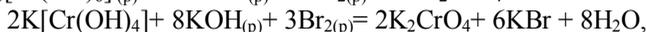
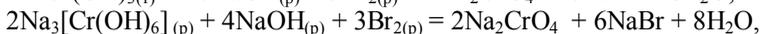
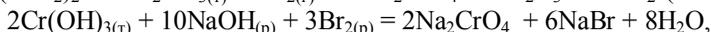
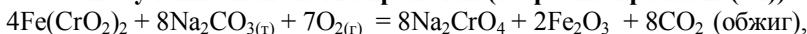
• **Хромовая кислота (тетраоксохромат (VI) водорода) и хроматы (тетраоксохроматы (VI))** $\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{п})}$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{п})}$ образуют желтого и оранжевого цвета растворы соответственно; сильные кислоты; существуют только в водных растворах; хроматы и дихроматы являются сильными окислителями.

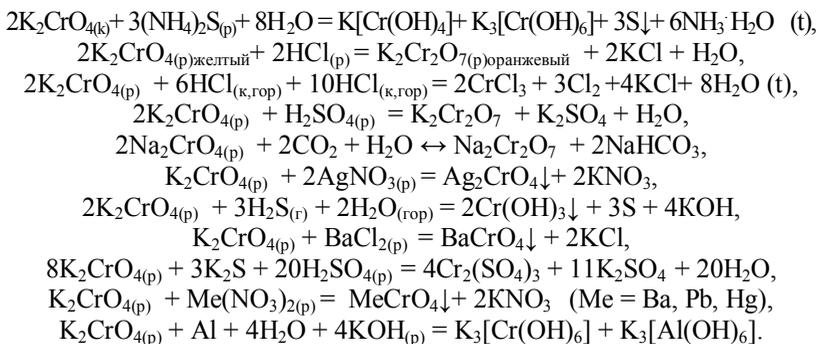


* В щелочной среде равновесие смещается вправо, а в кислой среде – влево.



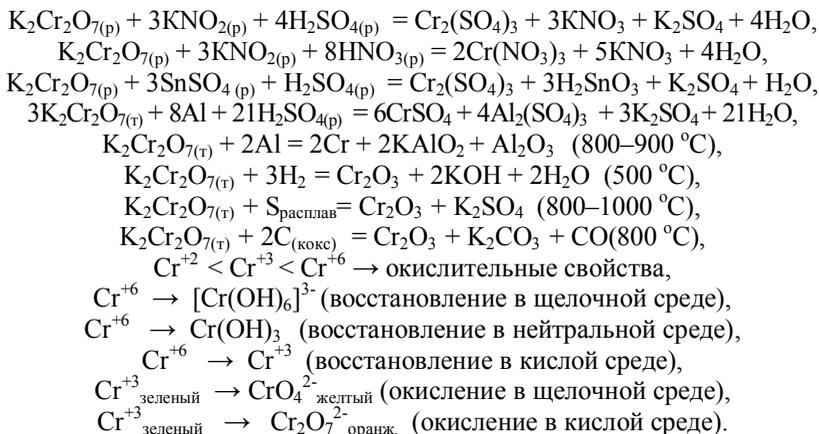
• **Получение и свойства хроматов (тетраоксохроматы (VI)):**





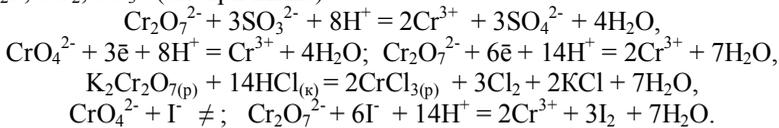
• **Дихроматы (гептаоксхроматы (VI) Cr₂O₇²⁻** образуют водные растворы оранжевого цвета;



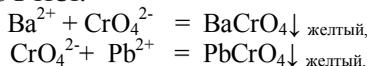


•Обнаружение ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

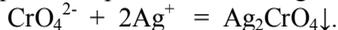
Восстановлением хроматов и дихроматов растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , SO_2 , SO_3^{2-} (смотри выше):



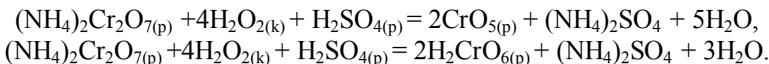
Выпадение желтого осадка, не растворимого в уксусной кислоте, но растворимого в HCl :



Выпадение кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 :



Образование синего раствора пероксида хрома или синей надхромовой кислоты:

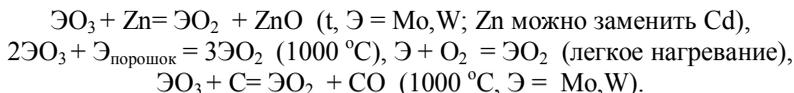


•Получение и свойства соединений молибдена и вольфрама:

Оксид вольфрама (IV) WO_2 образует коричневые кристаллы моноклинной сингонии; $t_{\text{пл}}=1270\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}}=1700\text{ }^\circ\text{C}$; разлагается при нагревании до $1852\text{ }^\circ\text{C}$; не растворяется в воде. Оксид молибдена (IV) MoO_2 – серый аморфный порошок или фиолетово-коричневые парамагнитные, моноклинные кристаллы. Устойчив на воздухе; медленно сублимируется в вакууме при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Обладает свойствами полупроводников. Мало растворим в воде, кислотах и щелочах. Растворяется в растворах кислот, окислителей.

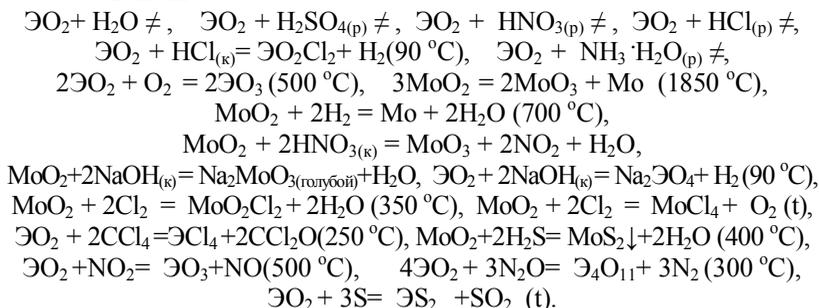
•Получение:





Получают еще окислением металлического молибдена смесь паров воды и водорода при 700–800 °С.

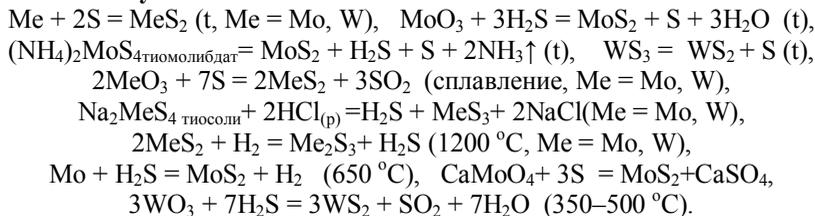
•Свойства:



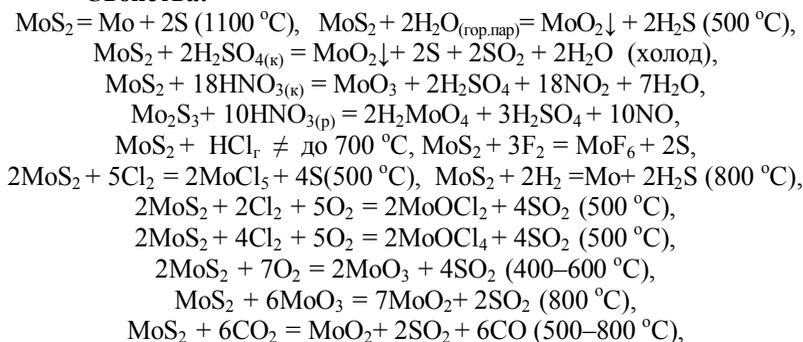
•Сульфиды молибдена и вольфрама:

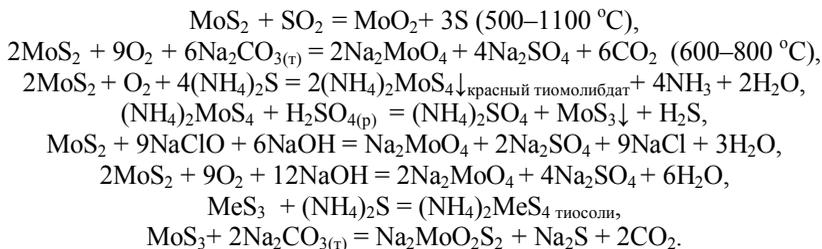
MoS₂ – черные очень мягкие и жирные на ощупь кристаллы с металлическим блеском, похожие на графит – компонент твердых и жидких смазочных материалов; полупроводник-детекторы; выпрямители; транзисторы; WS₂ – темно-серый порошок.

•Получение:



•Свойства:





•Галогениды и оксогалогениды молибдена и вольфрама

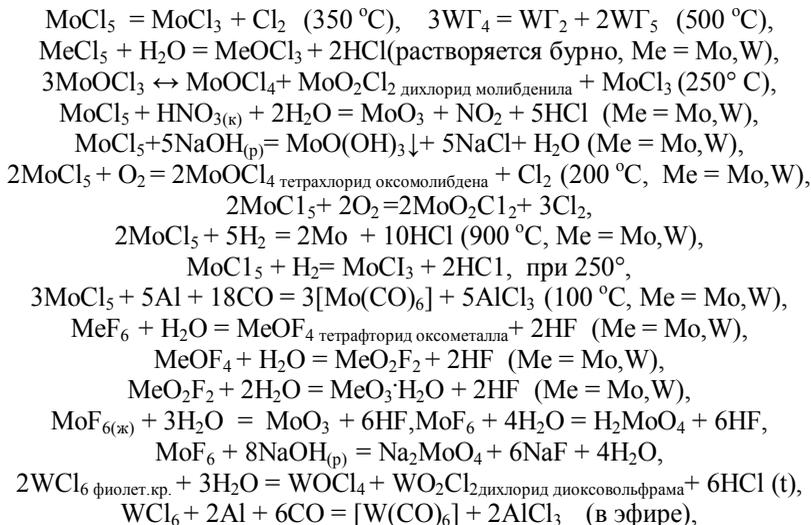
MoCl_4 – коричневый хлорид, легковозгоняющийся в виде желтых паров. WCl_4 – темно-коричневый нелетучий хлорид. MeCl_4 – сильно гигроскопичны и разлагаются водой.

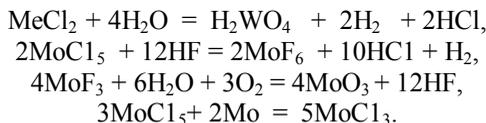
MeCl_5 – сильно гигроскопичные, зелено-черные или темно-бурые игольчатые кристаллы.

•Получение:



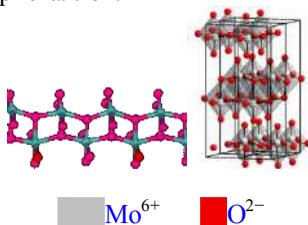
•Свойства:



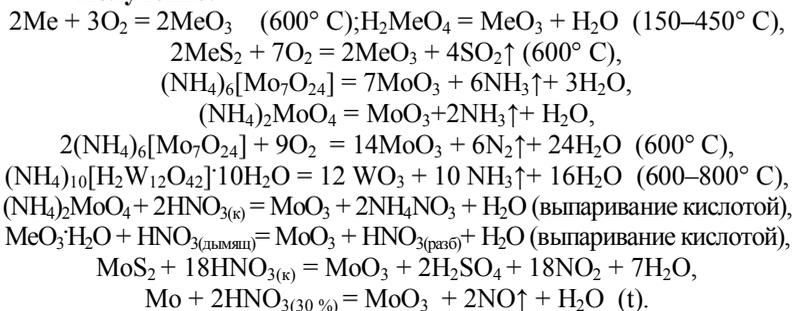


• Оксиды молибдена и вольфрама (VI)

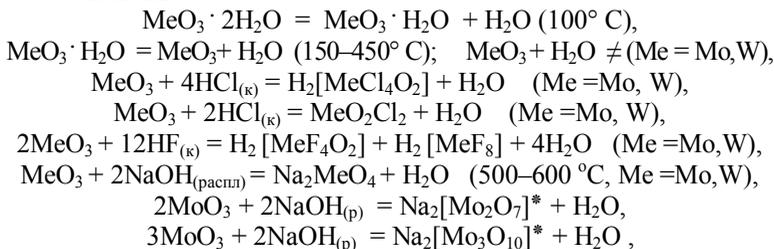
MoO_3 – слабо парамагнитные белые и блестящие как снег (желтеющие при нагревании) орторомбические кристаллы слоистой структуры; $t_{\text{пл}}=795^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}}=1255^\circ\text{C}$; выше 800°C возгоняется. WO_3 – желто-зеленый кристалл. ЭO_3 – кислотные оксиды, мало растворимы в воде, растворяются в щелочах, являются окислителями. В твердом состоянии безводный MoO_3 состоит из слоев искаженных октаэдров MoO_6 в ромбической форме кристаллов:

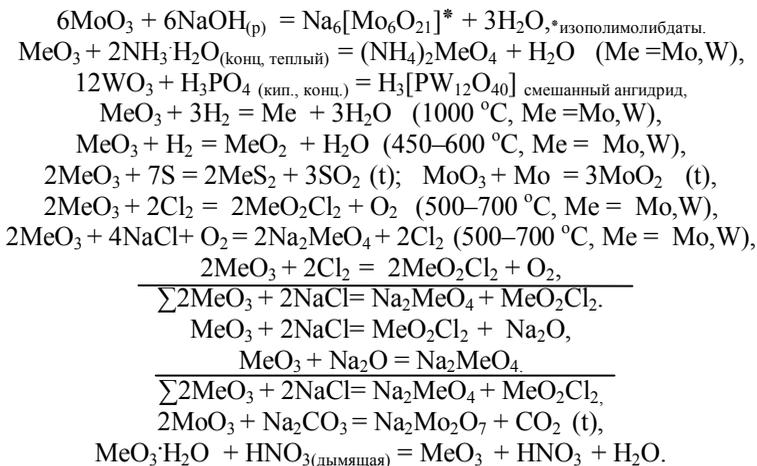


• Получение:

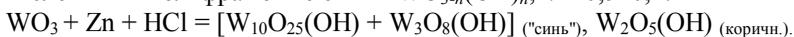


• Свойства:





При восстановлении оксида вольфрама водородом в момент выделения образуются гидратированные оксиды со смешанной степенью окисления – «вольфрамовые сини» $\text{WO}_{3-n}(\text{OH})_n$, $n = 0,5\text{--}0,1$:

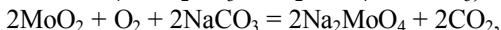
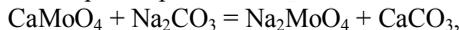


•Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_4$:

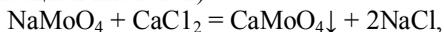
$\text{H}_2\text{ЭO}_4$ – тетраоксомолибдат (вольфрамат) (VI) водорода – слабые кислоты; белый и желтый порошки, не растворимые в воде и кислотах. H_2MoO_4 – бесцветный мелкокристаллический порошок; амфотерное соединение; молибденовая кислота; $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ – белое кристаллическое вещество; изополикислота $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ – сильная, существующая в водных растворах. $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – молибденовая синь; $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый гидрат; $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – желтый гидрат. В ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 > \text{H}_2\text{MoO}_4 > \text{H}_2\text{WO}_4$ кислотные свойства ослабевают.

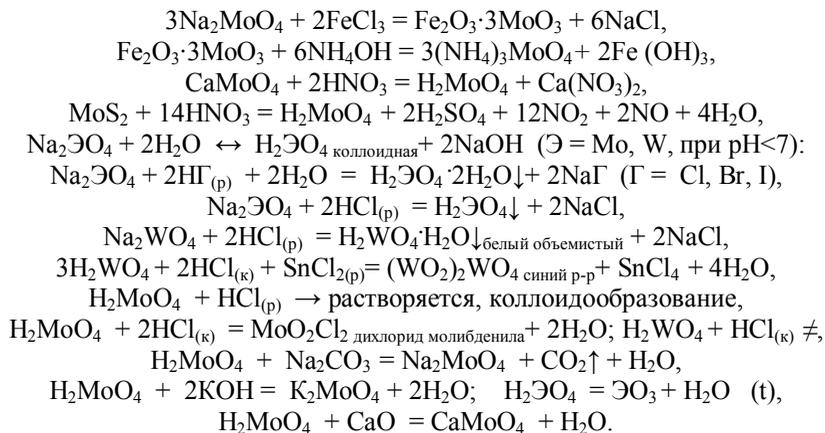
•Получение и свойства:

Молибден из остатков от выщелачивания извлекают одним из трех методов: 1) спеканием остатков (отвалов) с содой и последующим выщелачиванием спеков водой; 2) выщелачиванием растворами соды в автоклавах; 3) обработкой отвалов кислотами. В первых двух способах молибден переходит в раствор в виде Na_2MoO_4 :

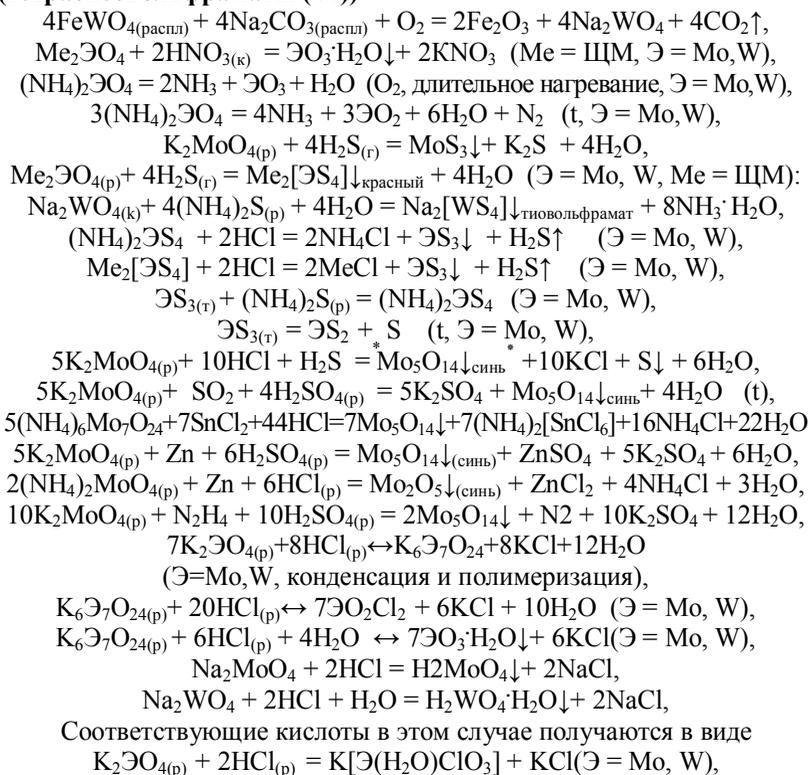


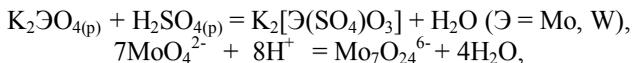
Из раствора Na_2MoO_4 молибден осаждается в составе молибдатов кальция или железа (после удаления избытка карбонат-ионов частичной нейтрализацией кислотой):





***Молибдаты (тетраоксомолибдаты (VI)) и вольфраматы (тетраоксовольфраматы (VI))**

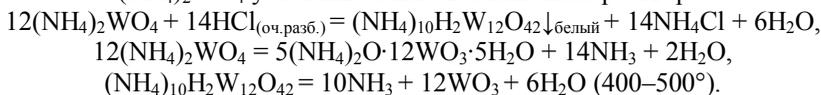




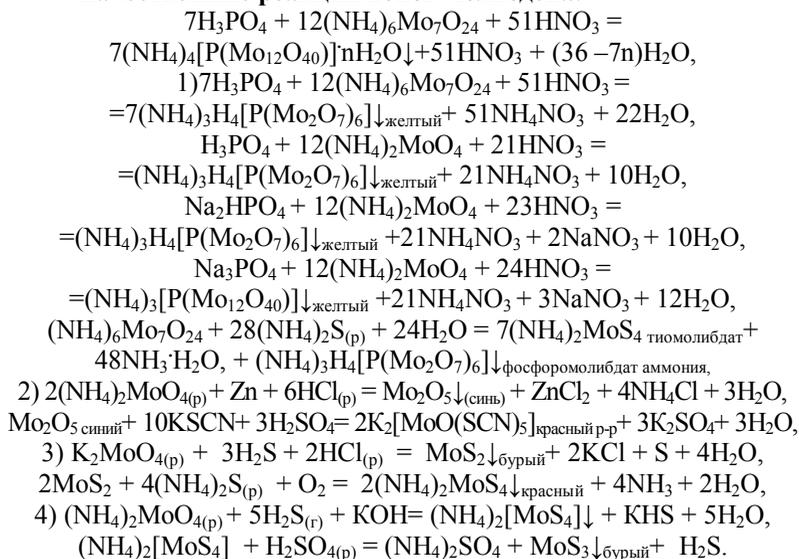
* Mo_5O_{14} – молибденовая синь: $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$, W_5O_{14} – вольфрамная синь,



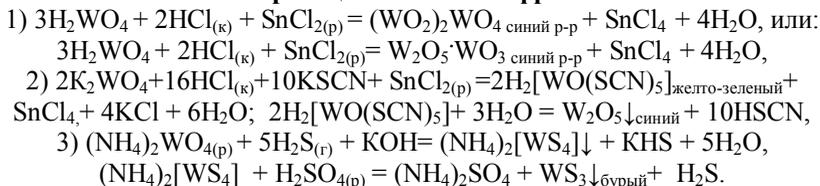
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ устойчив только в аммиачном растворе:



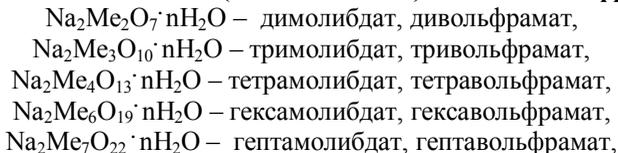
• **Качественные реакции ионов молибдена:**



• **Качественные реакции ионов вольфрама:**



• **Изополимолибдаты (полимолибдаты) и изополивольфраматы**



$\text{Na}_2\text{Me}_8\text{O}_{25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – октамолибдат, октавольфрамат,

$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – паравольфрамат,

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – парамолибдат,

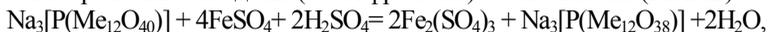
$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – метавольфрамат,

$((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{HNO}_3)$ – молибденовая жидкость,

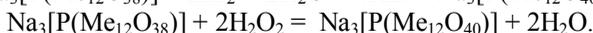
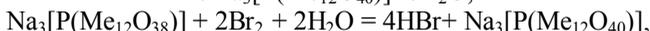
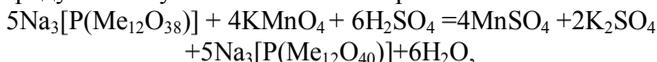
Реакция образования гетерополимолибдатов (вольфраматов):



Гетерополимолибдаты (-вольфраматы) – окислители (МПКБ):

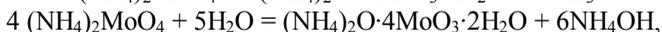
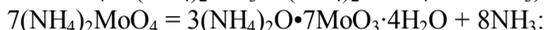
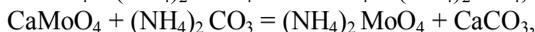
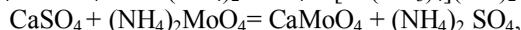
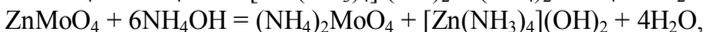
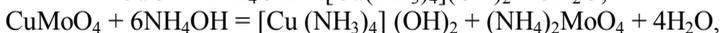
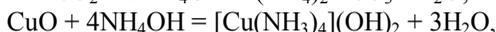
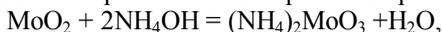


Продукты могут быть окислены обратно:



•Получение парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

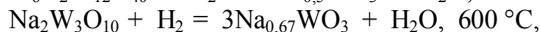
При обработке огарка аммиаком протекают реакции:



•Оксидные вольфрамовые и молибденовые бронзы

Характерны металлический блеск и специфическая окраска: M_xWO_3 , M_xMoO_3 , M = щелочной металл, $x < 1$, W^{+n} , $n \geq 5$. Окраска меняется от голубого (при $0,3 < x < 0,45$) через фиолетовый ($0,45 < x < 0,6$) до красного и золотисто-жёлтого ($0,6 < x < 0,9$).

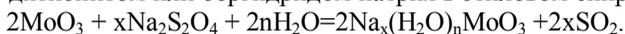
•Получение:



В M_xWO_3 и M_xMoO_3 происходит последовательное заполнение пустот в структуре WO_3 катионами металла. Невысокая стабильность

молибденовых бронз по сравнению с вольфрамовыми может быть связана с большей склонностью Мо (VI) к диспропорционированию.

С дитионитом или боргидридом натрия в этиловом спирте:



По Страуманис:



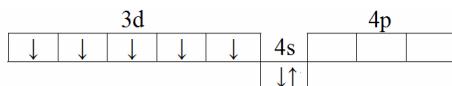
При $x=1$ уравнение реакции принимает вид:



Эту реакцию можно реализовать при низких температурах в низкоплавких эвтектических солевых кислых расплавах.

3.25. Химия марганца

Mn – серебристо-белый твердый и хрупкий металл; $t_{\text{пл}} = 1245 \text{ }^\circ\text{C}$; природные минералы: $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – пиролюзит; Mn_3O_4 – гаусманит; электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; электронно-графическая формула:



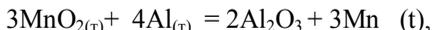
За счет семи валентных электронов проявляет максимальную степень окисления (+7), валентность (VII) – за счет семи валентных орбиталей; проявляемые степени окисления: 0,+2,+3,+4,+6,+7; марганец – активный металл, в ряду напряжений он находится между алюминием и цинком; на воздухе покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления даже при нагревании.

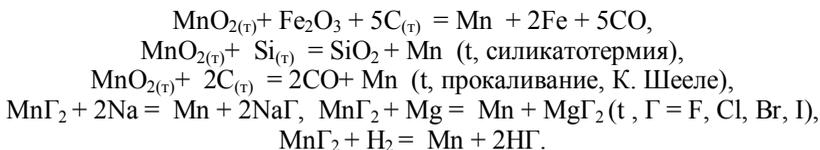
Свойства элементов подгруппы марганца

Атомный номер	Название	Электр. конф.	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}^\circ \text{C}$	$t_{\text{кип.}}^\circ \text{C}$	ЭО	Атом. радиус, нм	Степень окисления
25	Mn	$3d^5 4s^2$	7,45	1244	1962	1,6	0,131	+2,+3,+4,+5,+6,+7
43	Tc	$4d^5 5s^2$	11,5	2172	4876	1,36	0,136	+2,+3,+4,+5,+6,+7
75	Re	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	20,53	3180	5600	1,46	0,137	+3,+4,+5,+6,+7

•Получение марганца

•В промышленности:

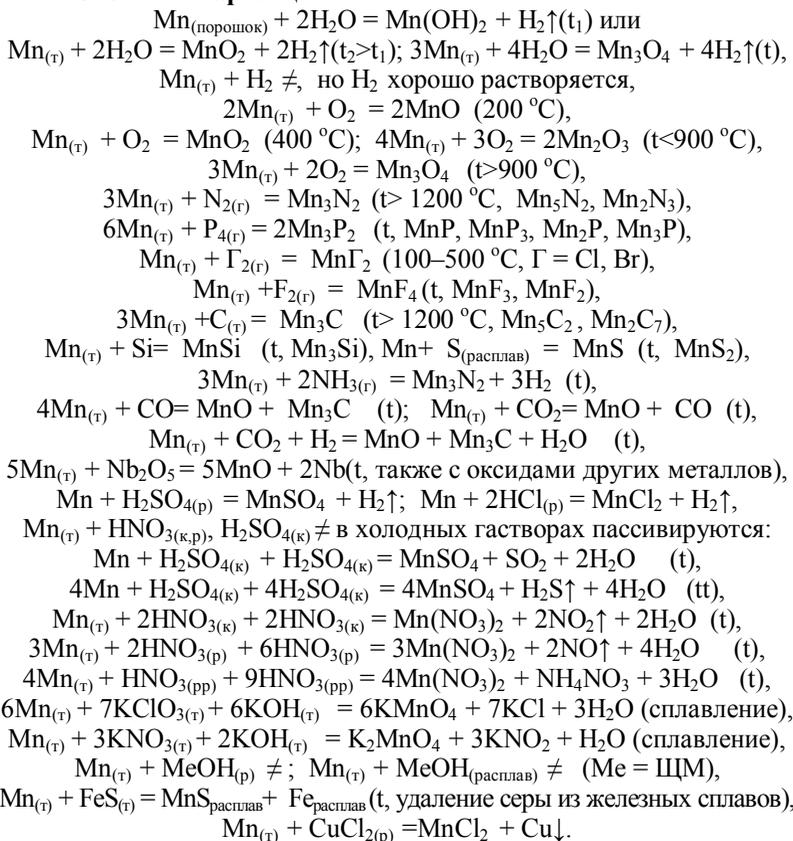




• В лаборатории:



• Свойства марганца:

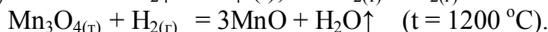
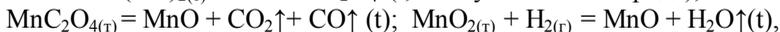
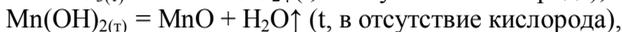
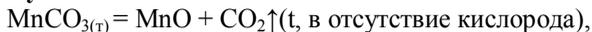


• Оксиды марганца:

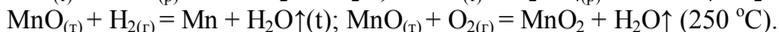
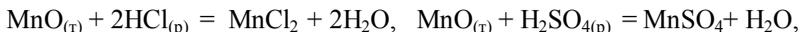
MnO – основной оксид; не растворимые в воде серо-зеленые кристаллы; Mn₂O₃ – основной оксид, бурые (черные) кристаллы, не растворимые в воде; Mn₃O₄ – смешанно-валентный MnO·Mn₂O₃; MnO₂ – амфотерный оксид, не растворимые в воде черные кристаллы; MnO₃ – кислотный оксид не получен; Mn₂O₇ – кислотный оксид, растворимая в воде зелено-черная маслянистая жидкость.

•Оксид марганца (II) MnO

•Получение:



•Свойства MnO:



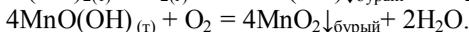
•Гидроксиды марганца:

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – среднее основание; не растворимое в воде вещество белого цвета; $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – слабое основание, не растворимое в воде вещество темно-коричневого цвета; $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – амфотерный гидроксид бурого цвета; H_2MnO_4 – неустойчивая кислота зеленого цвета; HMnO_4 – устойчивая в растворе сильная кислота малинового цвета.

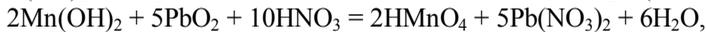
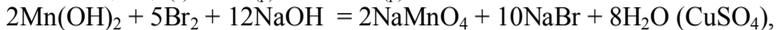
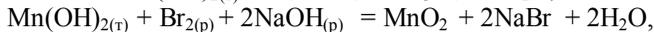
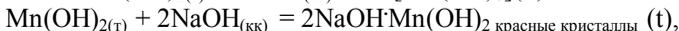
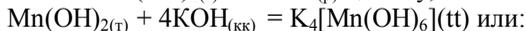
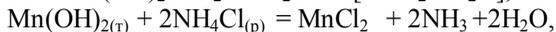
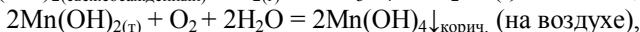
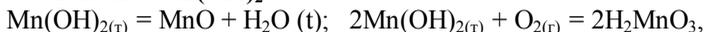
•Гидроксид марганца (II) Mn(OH)₂

Основный неустойчивый гидроксид белого цвета, переходящего в светло-розовый; проявляет восстановительные свойства.

•Получение Mn(OH)₂:



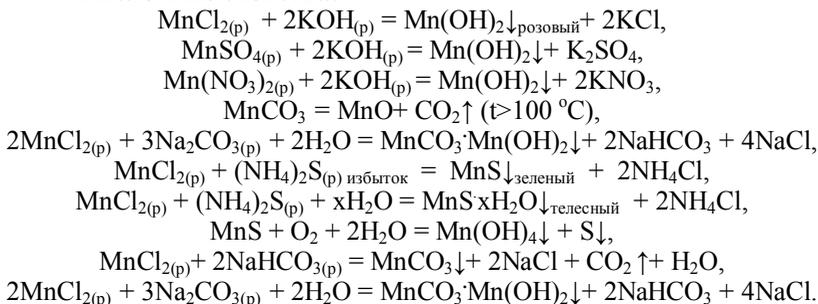
•Свойства Mn(OH)₂:



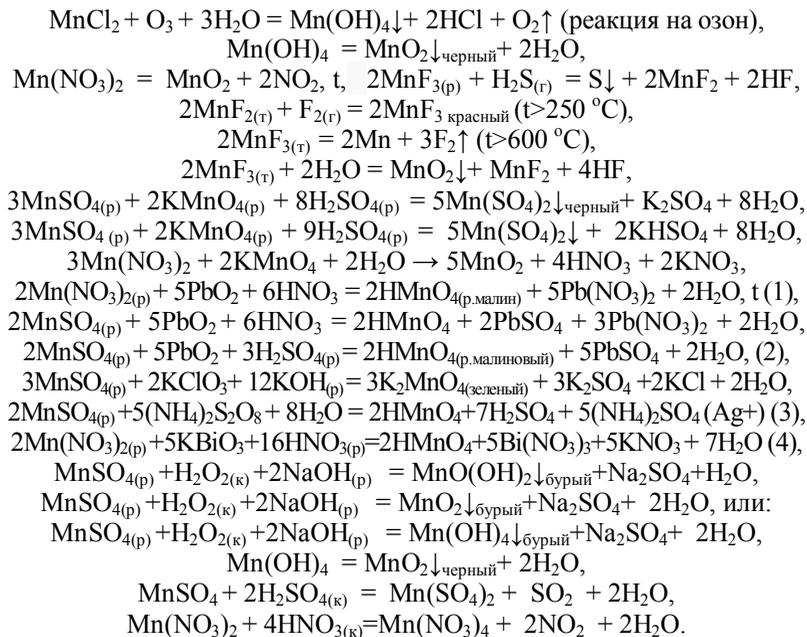
• **Соли марганца (II)** образуют прочные аквакомплексы:

$Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $MnCl_2 + 6H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]Cl_2$; в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в растворах; являются восстановителями. Большинство солей двухвалентного марганца хорошо растворимы в воде и подвергаются гидролизу по катиону. К труднорастворимым солям относятся средние соли – сульфид, фосфат и карбонат. В кристаллическом состоянии соли марганца (II) имеют слабо розовую окраску, в водных растворах – практически бесцветны.

Кислотные свойства:

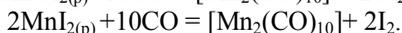
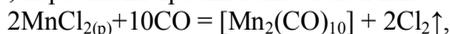


Восстановительные свойства:

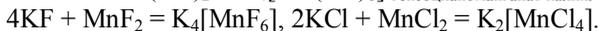
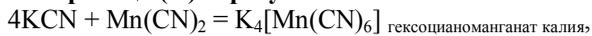


Окислительные свойства:

Известны соединения марганца с нулевой степенью окисления – карбонилы $Mn_2(CO)_{10}$, образованные за счёт донорно-акцепторных связей. Как и CO , карбонилы чрезвычайно токсичны.



Соли марганца (II) образуют комплексы:



• Реакция катиона Mn^{2+} :

$MnCl_{2(p)} + 2KOH_{(p)} = Mn(OH)_2 \downarrow + 2KCl$ (белый, переходящий в телесный).

Далее окисляется: $2Mn(OH)_{2(t)} + O_2 = 2H_2MnO_3$ или



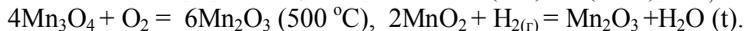
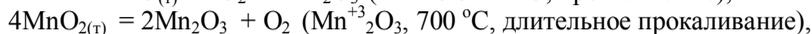
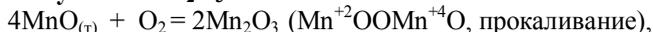
• Соединения марганца (III)

Соли трёхвалентного марганца малоустойчивы, окрашены в тёмный цвет и склонны к образованию комплексных солей (ацидокомплексов). В кислом растворе они легко восстанавливаются до солей марганца (II). В нейтральном растворе простые соли легко гидролизуются с образованием малоустойчивого гидроксида $Mn(III)$ ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$ или $MnO(OH)$ – минерал *манганит*), который быстро переходит на воздухе в гидроксид марганца (IV). Оксид марганца (III) при $940^\circ C$ на воздухе образует смешанный оксид Mn_3O_4 устойчивого состава, что используется в весовом анализе.

• Черный основной оксид Mn_2O_3 (триоксид димарганца) и метагидроксид $MnO(OH)$

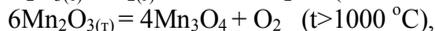
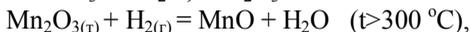
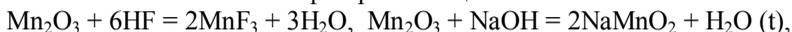
Mn_2O_3 – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств. Mn_2O_3 – природный минерал – браунит $\rightarrow Mn^{+2}OOMn^{+4}O \cdot Mn(OH)_3$ – амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств: $Mn(OH)_3 \leftrightarrow HMnO_2$.

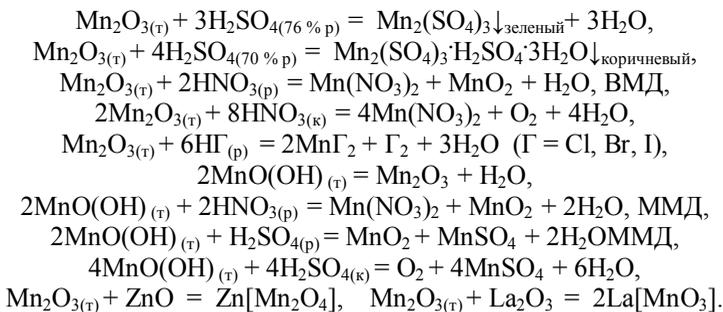
• Получение Mn_2O_3 :



• Свойства Mn_2O_3 и $MnO(OH)$:

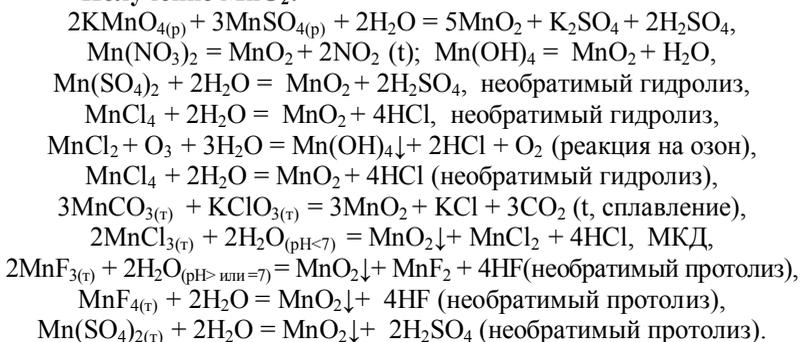
Амфотерные вещества:





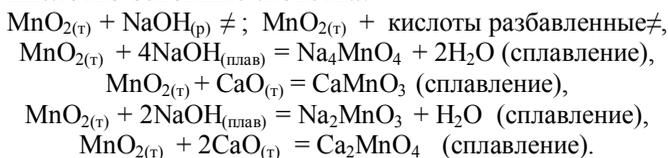
• **Оксид марганца (IV) MnO_2** обладает слабо выраженной амфотерностью; темно-бурый порошок; проявляет окислительно-восстановительные свойства; сильный окислитель.

• **Получение MnO_2 :**

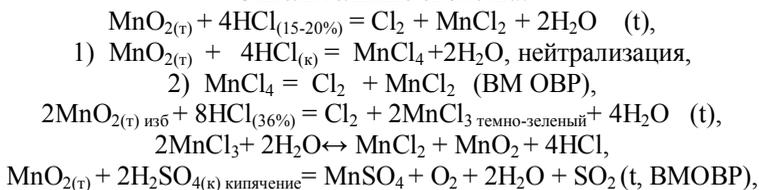


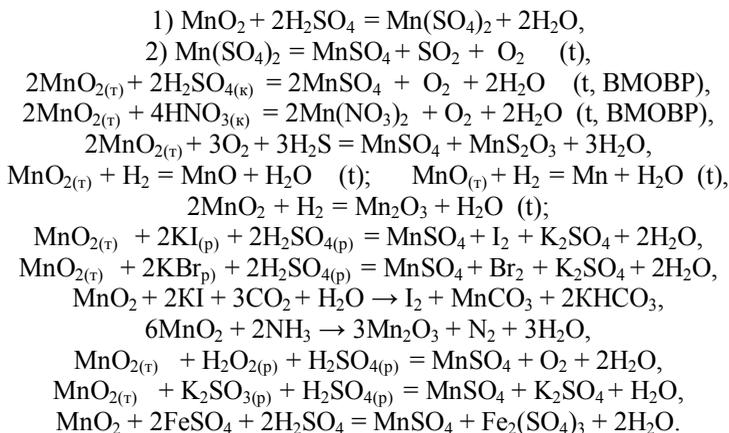
• **Свойства MnO_2**

Кислотно-основные свойства:

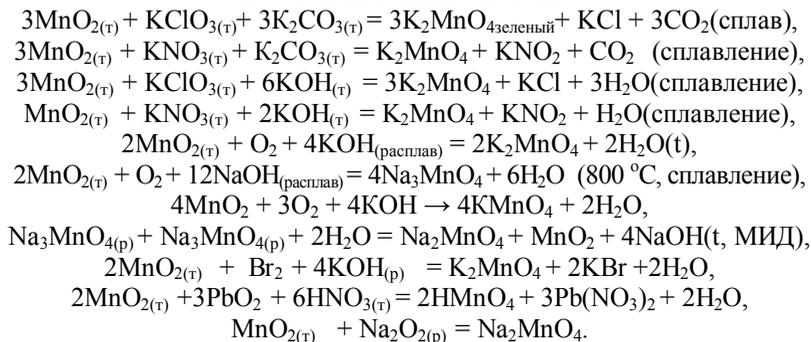


Окислительные свойства:

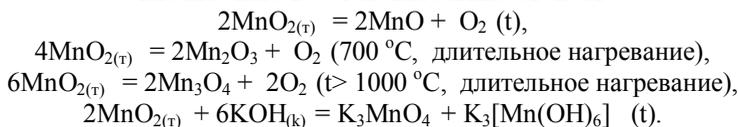




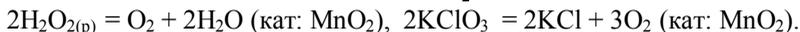
Восстановительные свойства:



Окислительно-восстановительные свойства:



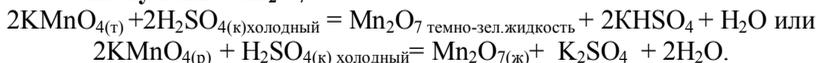
•Каталитические свойства MnO_2 :



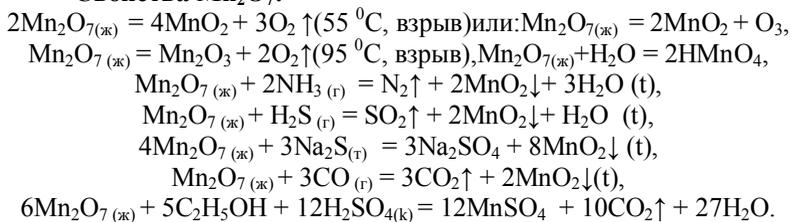
• Оксид марганца (VII) (гептаоксид димарганца) Mn_2O_7

Кислотный оксид; марганцовый ангидрид; зеленоватая маслянистая жидкость; образует темно-зеленые кристаллы; структура молекулярная

•Получение Mn_2O_7 :

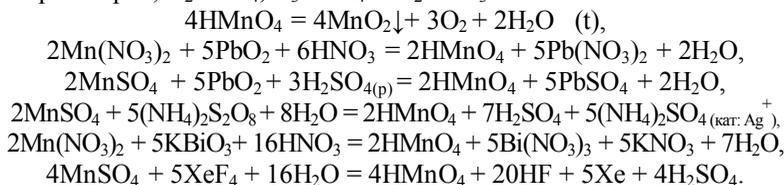


•Свойства Mn_2O_7 :



• Марганцовая кислота $HMnO_4$ (тетраоксоманганат (VII) водорода)

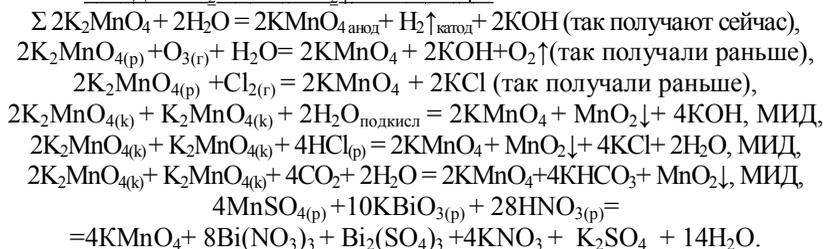
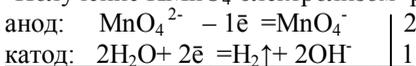
Сильная кислота; раствор фиолетово-красный; существует только в растворах; H_2MnO_4 , H_3MnO_4 и H_2MnO_3 – слабые кислоты.



•Получение и свойства перманганатов:

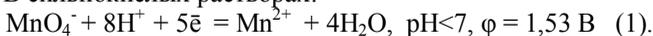
Темно-малиновый разбавленный раствор; при больших концентрациях – фиолетовый раствор; темно-фиолетовые кристаллы.

•Получение $KMnO_4$ электролизом раствора K_2MnO_4 :

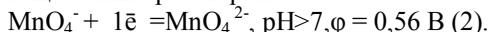


•Поведение ионов MnO_4^- в растворах:

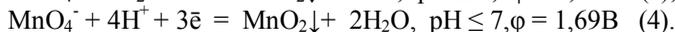
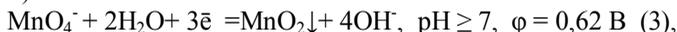
•В сильноокислых растворах:



•В сильнощелочных растворах:



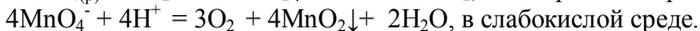
•В нейтральных, слабоокислых или слабощелочных растворах (pH 6–8):



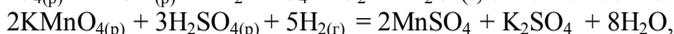
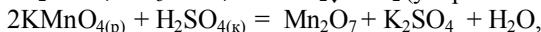
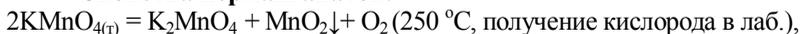
Реакции (1) и (4) протекают в кислой среде, но как видно из значений окислительных потенциалов (φ), MnO_4^- более глубоко восстанавливается по реакции (4). Это возможно в избытке MnO_4^- за счет реакции конмутации:



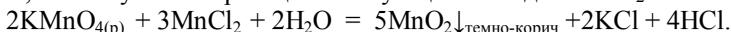
• Водные растворы перманганатов неустойчивы, особенно под действием солнечных лучей:



• **Свойства перманганатов:**



Но если по каплям добавлять $\text{HCl}_{(\text{k})}$, то KMnO_4 окажется в избытке, поэтому за счет реакции конмутации выпадает MnO_2 :



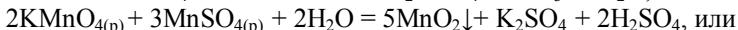
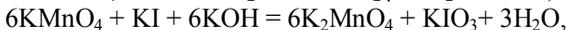
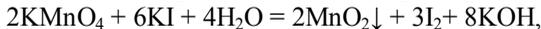
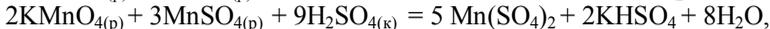
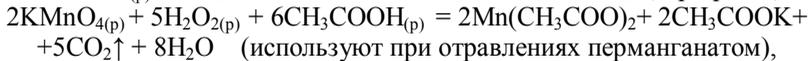
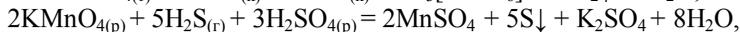
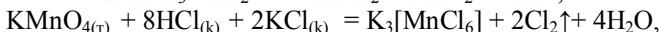
Поэтому можно записать реакцию:

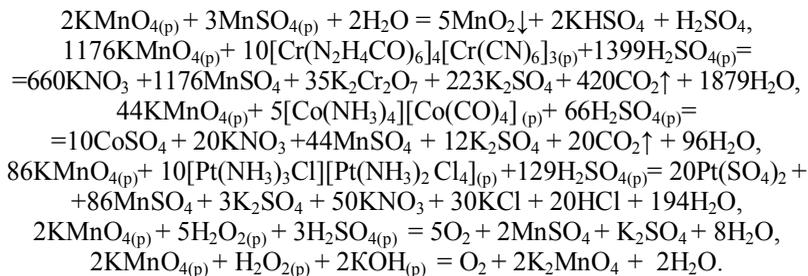


Но если использовать $\text{HCl}_{(36\%)} \text{ в } 5\text{--}10\text{-кратном объеме, то } \text{MnO}_2 \text{ растворяется, и образуется темно-зеленый раствор:}$

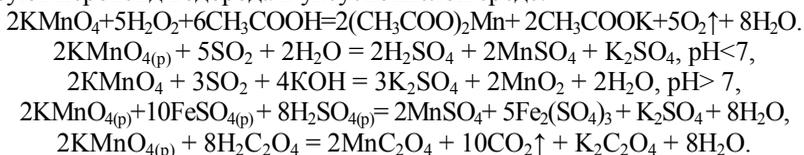


MnCl_3 межмолекулярно диспропорционирует:

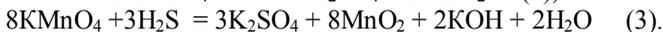




При отравлениях перманганатами в качестве антидота используют пероксид водорода в уксуснокислой среде:



Внимание! Вещество, при помощи которого создается определенная среда, не всегда входит в окончательное уравнение реакции. Приведем реакции, протекающие в щелочной среде:

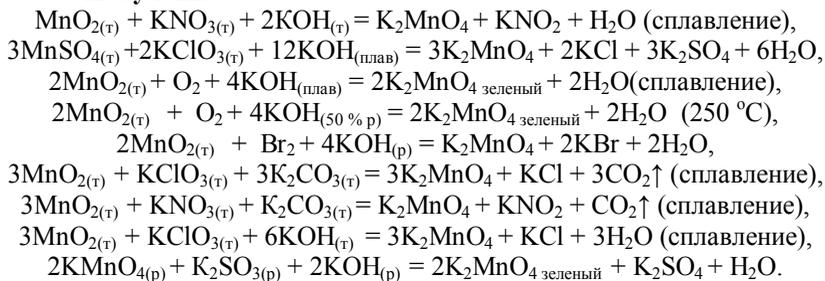


Таким образом, вводимая в систему для создания определенной среды щелочь (или кислота) ведет себя подобно воде: она может участвовать в реакции (1), не участвовать в ней (2) или даже дополнительно получаться в результате реакции (3).

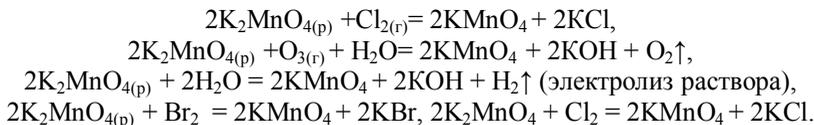
•Получение и свойства манганатов:

Манганаты – темно-зеленые кристаллы; образуют зеленые растворы; они неустойчивы – в растворе переходят в малиновый раствор с образованием черного осадка – манганаты переходят в перманганаты и MnO_2 (окислительно-восстановительные свойства); H_2MnO_4 существует только в растворе.

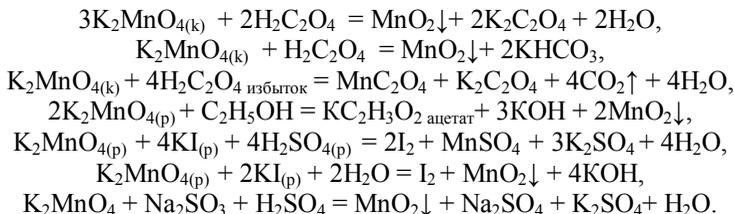
Получение:



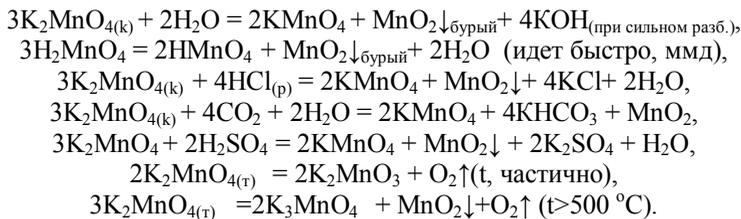
Восстановительные свойства:



Окислительные свойства:

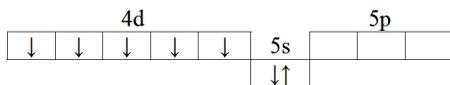


Окислительно-восстановительные свойства:

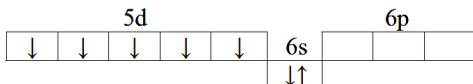


3.26. Химия технеция и рения

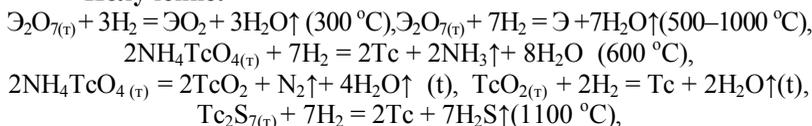
Металлы серебристо-белого цвета; плавятся при 2200 и 3180 °С соответственно; Тс в природе отсутствует. Электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^5 5s^2$; электронно-графическая формула технеция:

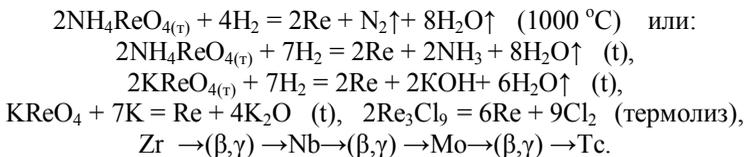


Электронная формула: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^5 6s^2$; электронно-графическая формула рения:

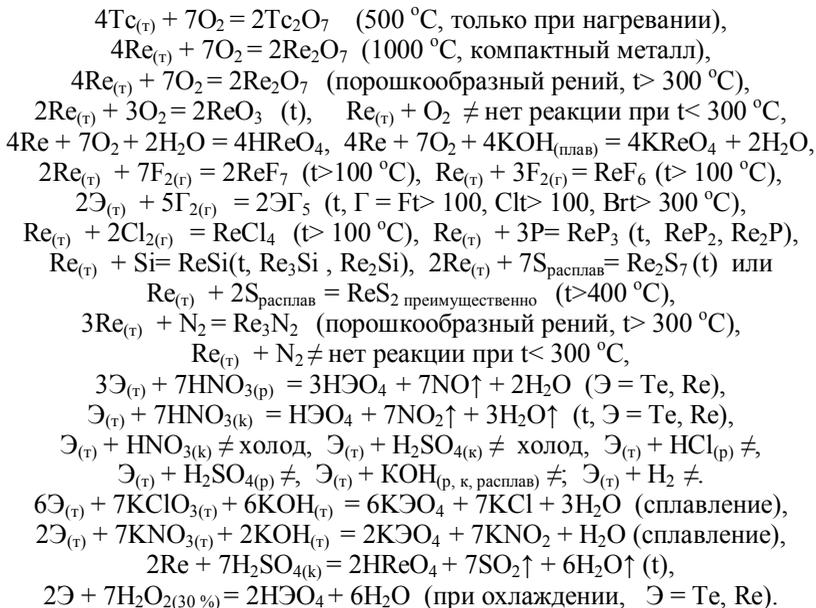


•Получение:





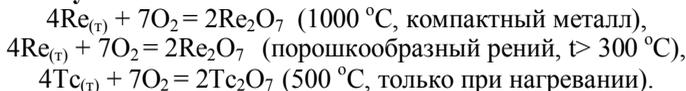
• **Свойства:**



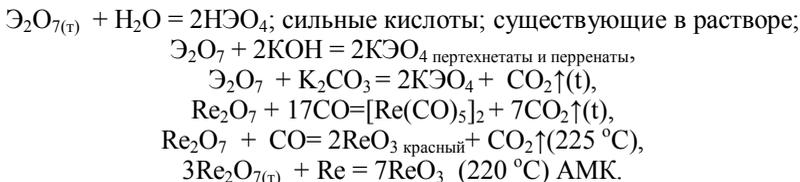
• **Оксиды технеция и рения**

$\text{Э}_2\text{O}_7$ – летучие желтые кристаллические и гигроскопичные вещества; плавятся без разложения; образуют молекулярные кристаллические решетки; по окислительной способности уступают Mn_2O_7 .

• **Получение:**



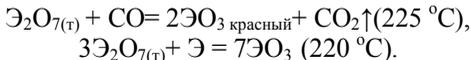
• **Свойства:**



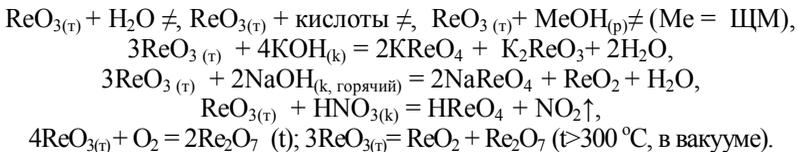
•Оксиды технеция (VI) и рения (VI) (триоксиды)

ReO₃ – кристаллические вещества красного цвета, не растворимые в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей.

•Получение:

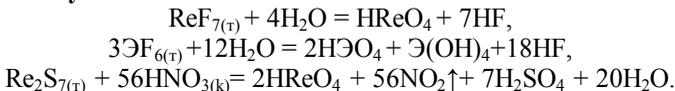


•Свойства:

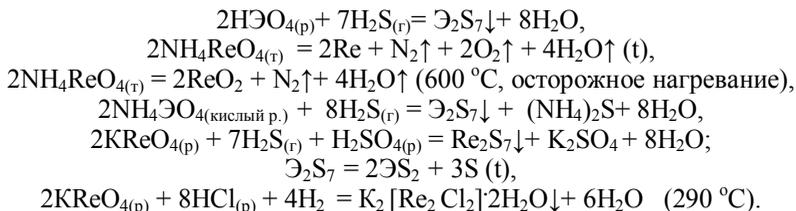


•Кислоты HЭO₄ кислоты, существующие только в водных растворах, но выделены соли кислот – пертехнетаты и перренаты – бесцветные вещества – окислители.

•Получение:



•Свойства:

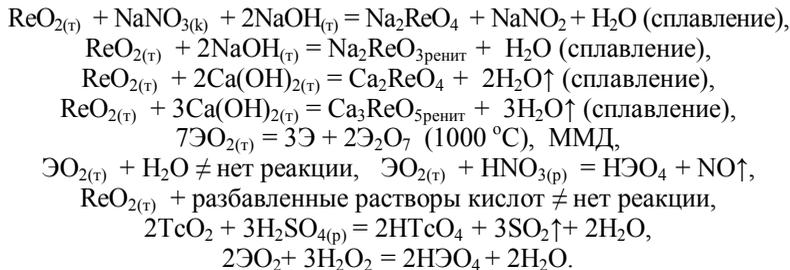


•Оксиды технеция (IV) и рения (IV) (диоксиды). Кристаллические вещества черного цвета; нерастворимые в воде амфотерные оксиды; основные и кислотные свойства выражены слабо.

•Получение:

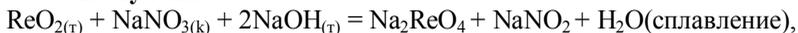


•Свойства:

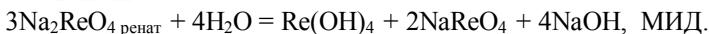


• **Кислоты H_2EO_4** из водных растворов не выделены, выделены соли кислот – технетаты и ренаты – бесцветные вещества-окислители.

• **Получение:**



• **Свойства:**



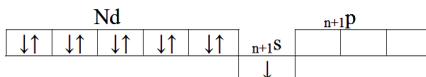
• **Оксиды технеция (III) и рения (III)**

Сильные восстановители, мгновенно окисляются, удалось получить $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



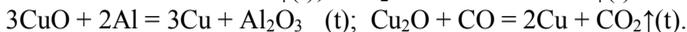
1.27. Химия меди, серебра и золота

Медь – светло-розовый тягучий мягкий металл; серебро – очень мягкий тягучий металл с самой высокой тепло- и электропроводностью; золото – ярко-желтый блестящий пластичный металл; природные минералы: Cu_2S – медный блеск; Ag_2S – аргентит; Cu_2O – куприт; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахит, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ – азурит, CuFeS_2 – медный колчедан или халькопирит, самородное золото; d-элементы, электронные формулы: Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 5s^1$, Au: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^1$; электронно-графическая формула меди (промотирование $(n+1)S$ -электрона на nd-подуровень):

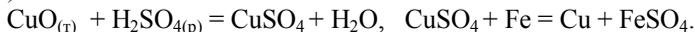


• **Получение меди, серебра и золота:**

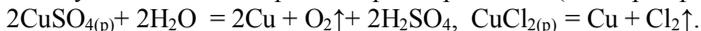
• Получение меди восстановлением оксидов (в промышленности):



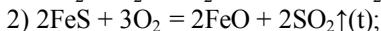
• Получение меди восстановлением из растворов солей (в лаборатории):

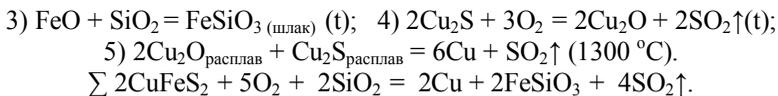


• Получение меди электролизом растворов солей (в лаборатории):



• Получение меди пирометаллургическим способом (в промышленности):





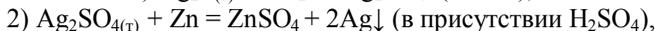
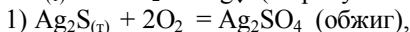
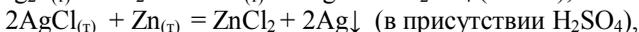
*полученная медь используется в качестве анода при электро-
рафинировке, а в качестве катода – чистая медь, электролит – $\text{CuSO}_4\text{(p)}$:



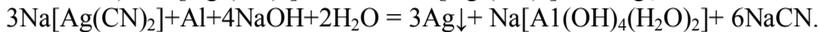
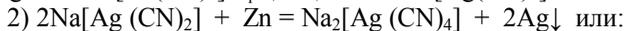
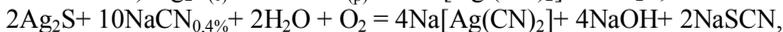
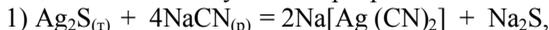
•Получение меди гидрометаллургическим методом (в промышлен-
ленности):



•Получение серебра в промышленности из сульфидных руд:



•Цианидный способ получения серебра:



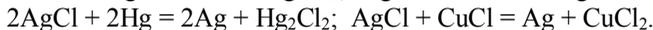
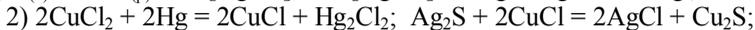
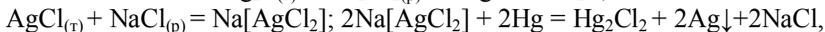
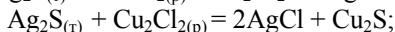
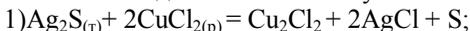
•Получение серебра из хлорида:



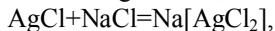
•Получение серебра из сульфата:



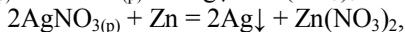
•Мексиканский «холодный» способ получения из Ag_2S :

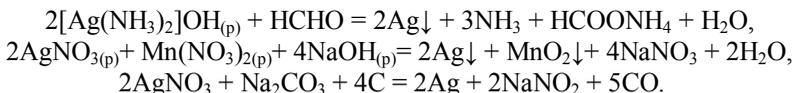


•Получение серебра из Ag_2S :

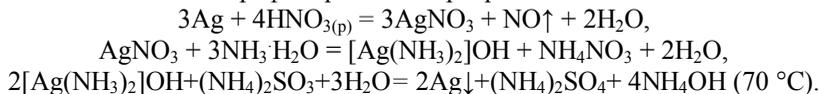


•Получение серебра из нитрата серебра:

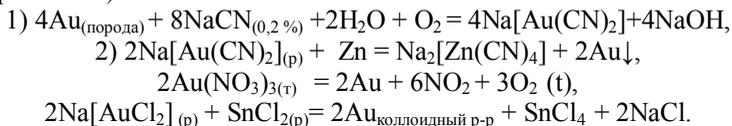




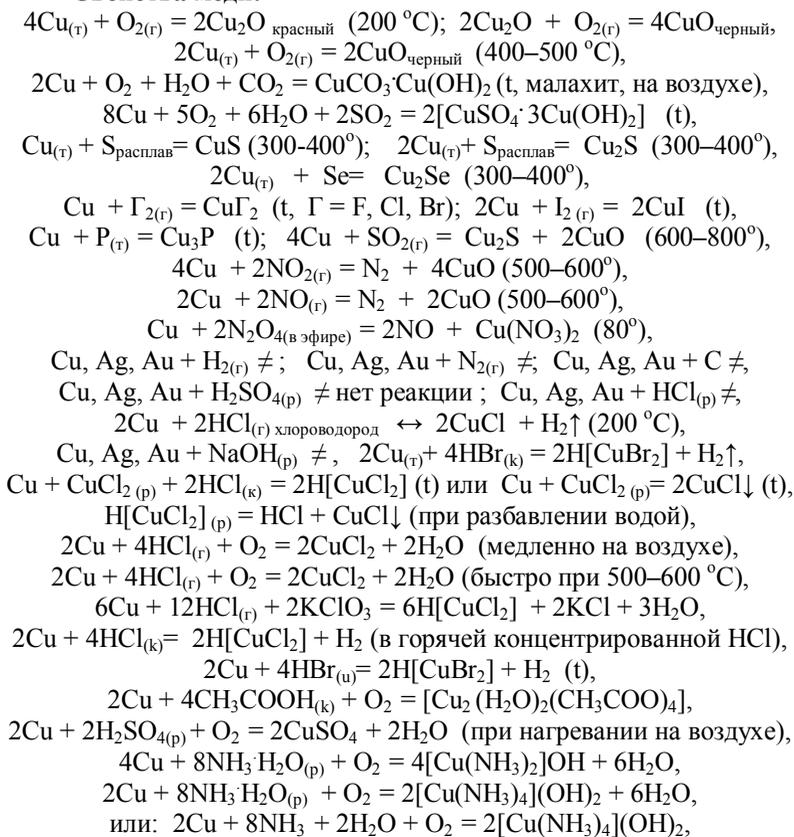
•Химическое рафинирование серебра:

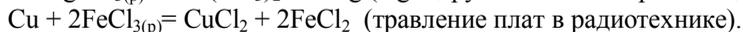
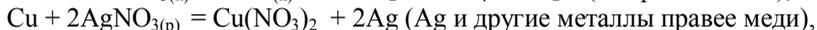
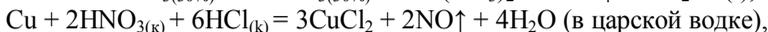
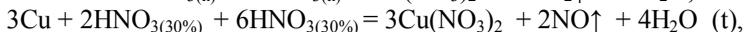
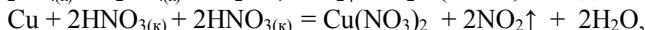
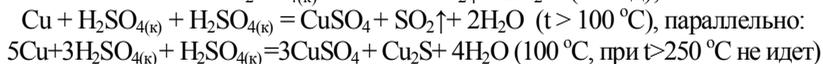
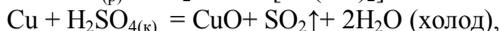
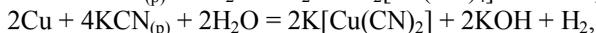
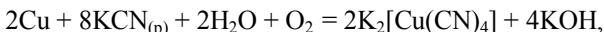


•Получение золота цианидным выщелачиванием (предложен Багратионом):



•Свойства меди:

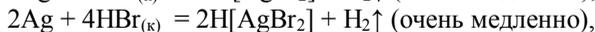
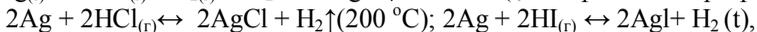
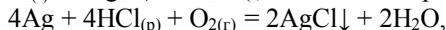
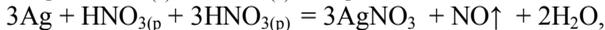
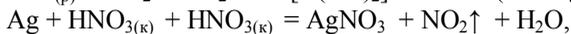
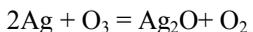




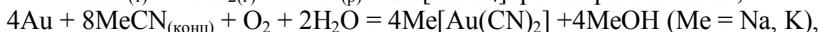
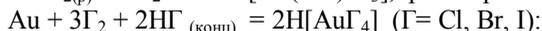
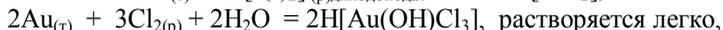
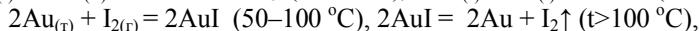
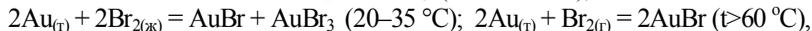
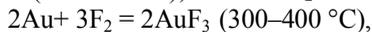
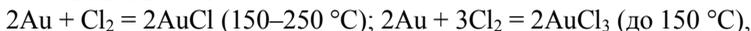
•Свойства серебра:

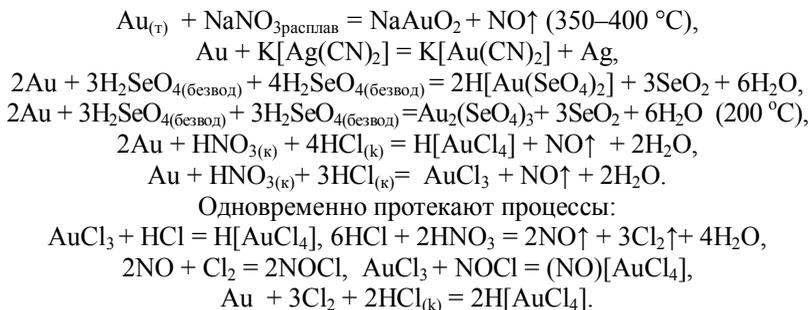


При других условиях:



•Свойства золота:



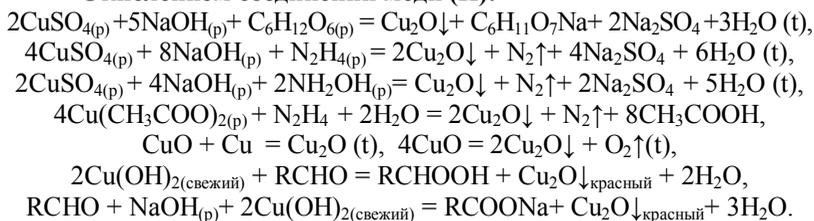


•Оксиды

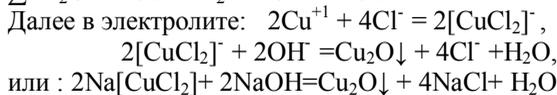
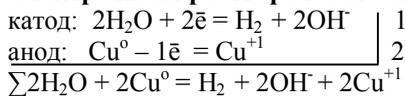
Cu_2O – красный оксид с слабыми амфотерными свойствами; Ag_2O – темно-бурый оксид; Au_2O – серо-фиолетовый оксид с преобладанием основных свойств; Cu_2O , Ag_2O и Au_2O имеют слабо выраженный амфотерный характер; в воде не растворяются, но при суспензировании Ag_2O создается щелочная среда; MeOH – основания средней силы; CuO – черный основной оксид со слабо выраженным амфотерным характером, Au_2O_3 – темно-коричневый амфотерный оксид.

•Получение оксидов меди (I), серебра (I) и золота (I):

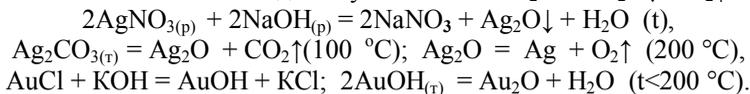
Окислением соединений меди (II):



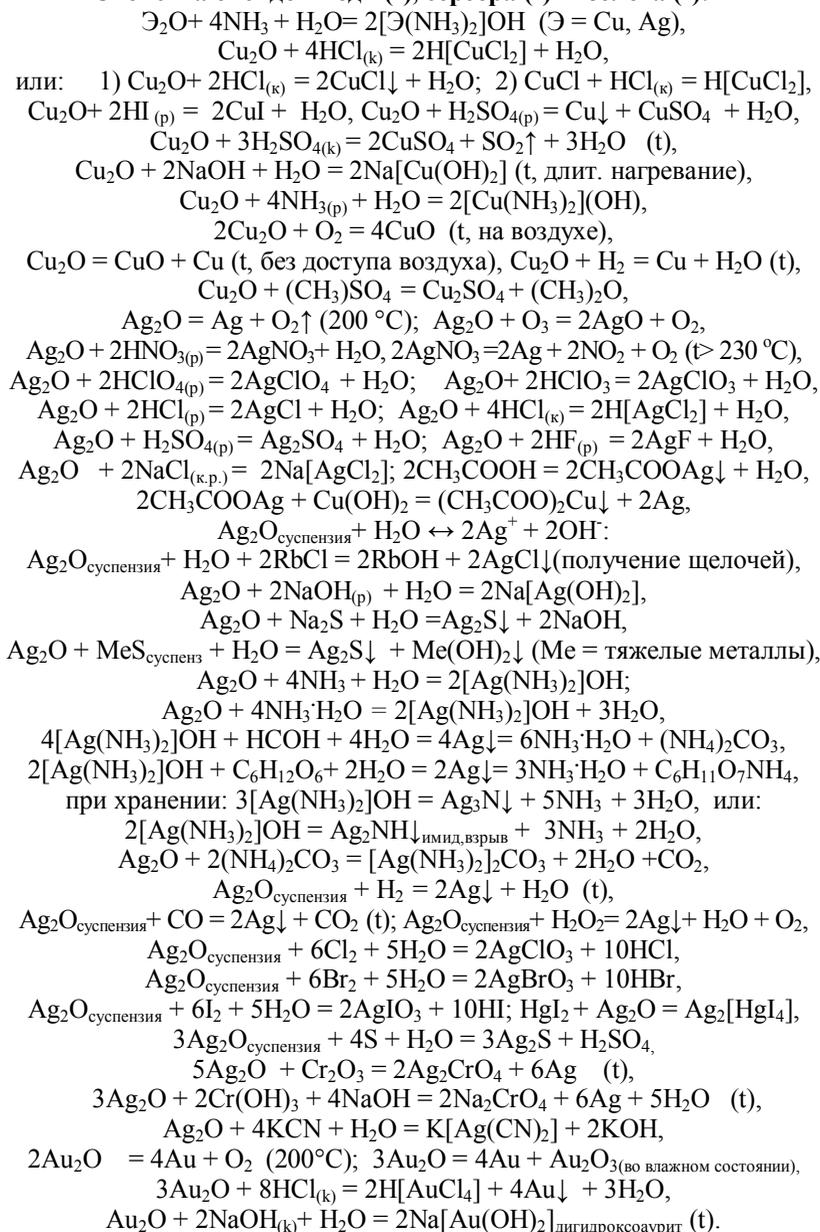
Электролизом раствора NaCl с медным анодом:



В окончательном виде получим: $2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\uparrow$.

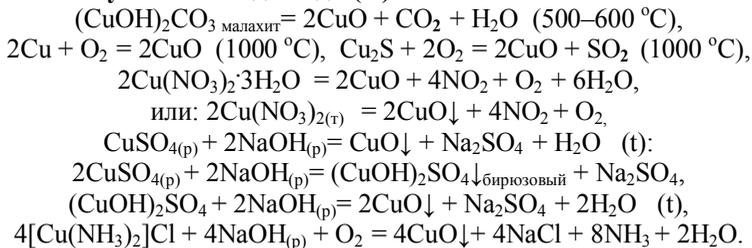


***Свойства оксидов меди (I), серебра (I) и золота (I):**

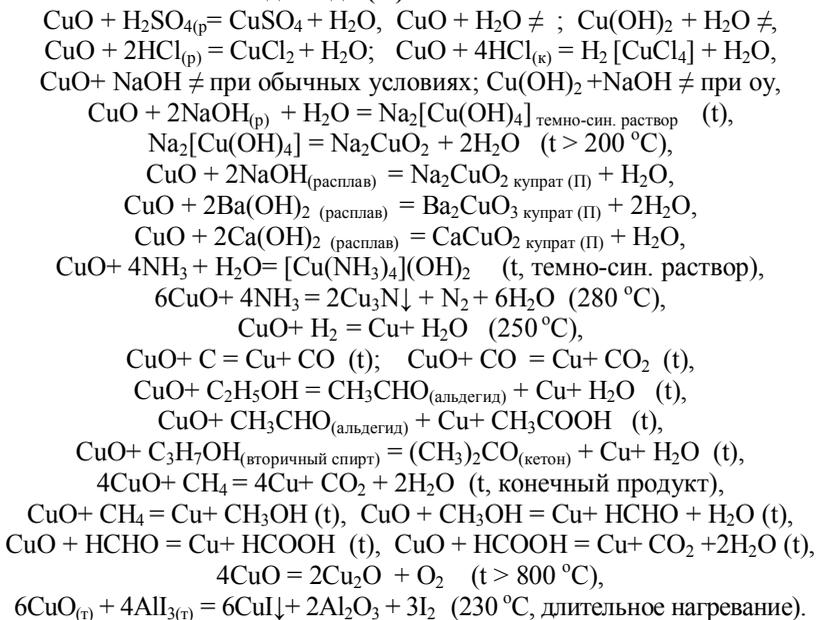


•Оксиды ЭО:

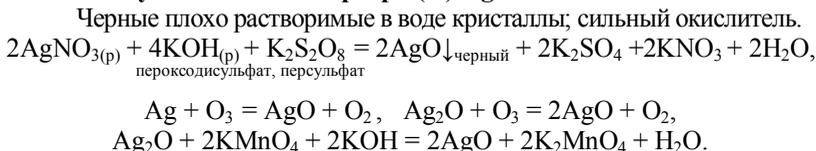
•Получение оксида меди (II) CuO:



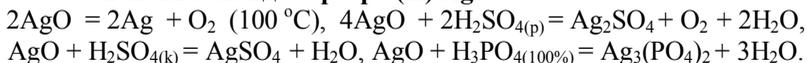
•Свойства оксида меди (II) CuO:



•Получение оксида серебра (II) AgO:



•Свойства оксида серебра (II) AgO:



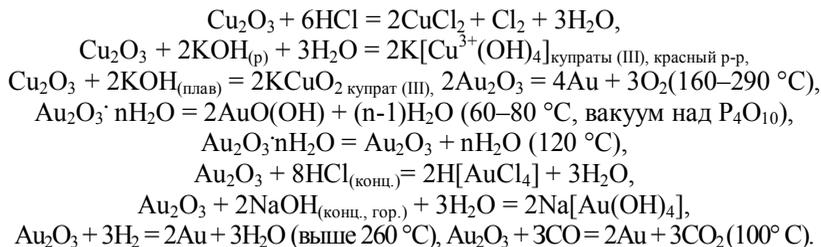
•Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$:

Твердые вещества: Cu_2O_3 – красного цвета амфотерный оксид; Ag_2O_3 – черного и Au_2O_3 – коричневого цветов; в ряду Cu_2O_3 , Ag_2O_3 и Au_2O_3 устойчивость увеличивается; сильные окислители.

•Получение $\text{Э}_2\text{O}_3$:



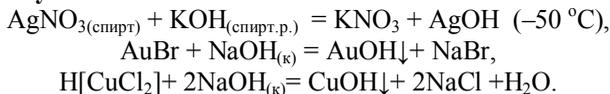
•Свойства:



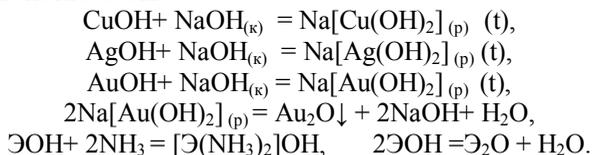
•Гидроксиды ЭОН

CuOH – осаждается в виде желтого цвета; обладает слабой амфотерностью; AgOH – образует бесцветный раствор, существует только в растворе; синтезирован в твердом виде только при -50°C , сильное основание; обладает слабой амфотерностью; AuOH – осаждается в виде темно-фиолетового осадка; неустойчивое вещество с основными свойствами; обладает очень слабой амфотерностью.

•Получение ЭОН:



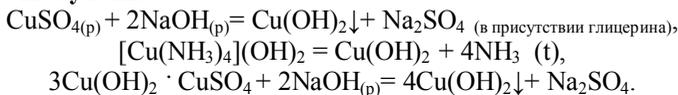
•Свойства ЭОН:



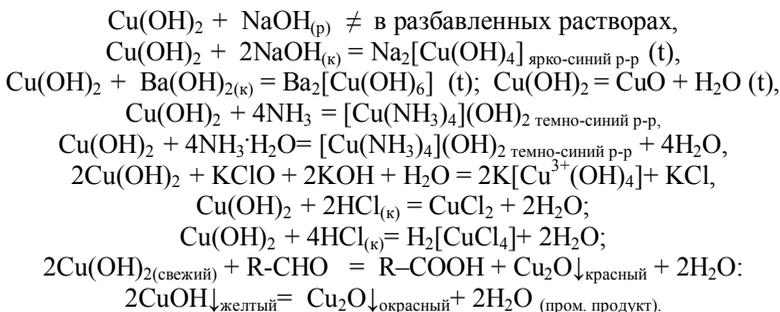
•Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и метагидроксид

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – неустойчивый, плохо растворимый в воде амфотерный гидроксид синего цвета; обладает окислительно-восстановительными свойствами; $\text{Ag}(\text{OH})_2$ и $\text{Au}(\text{OH})_2$ неизвестны.

•Получение:

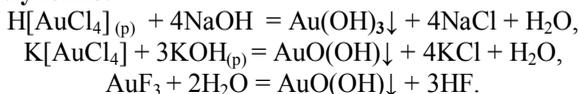


•**Свойства:**

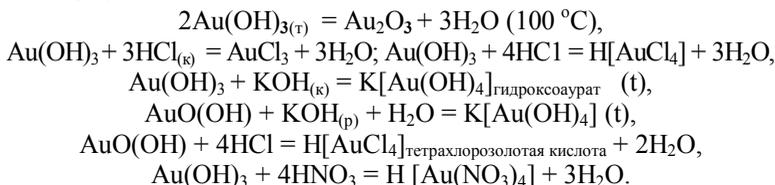


•**Гидроксид золота (III)** коричневого мало растворимое амфотерное вещество с преобладанием кислотных свойств; Cu(OH)_3 и Ag(OH)_3 неизвестны.

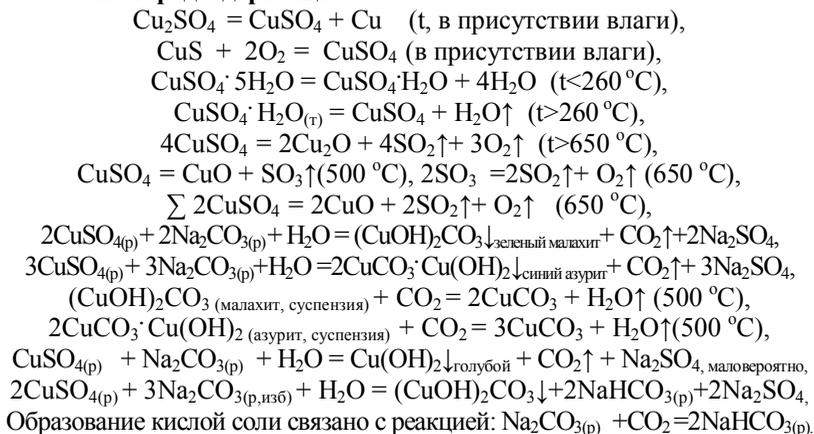
•**Получение:**

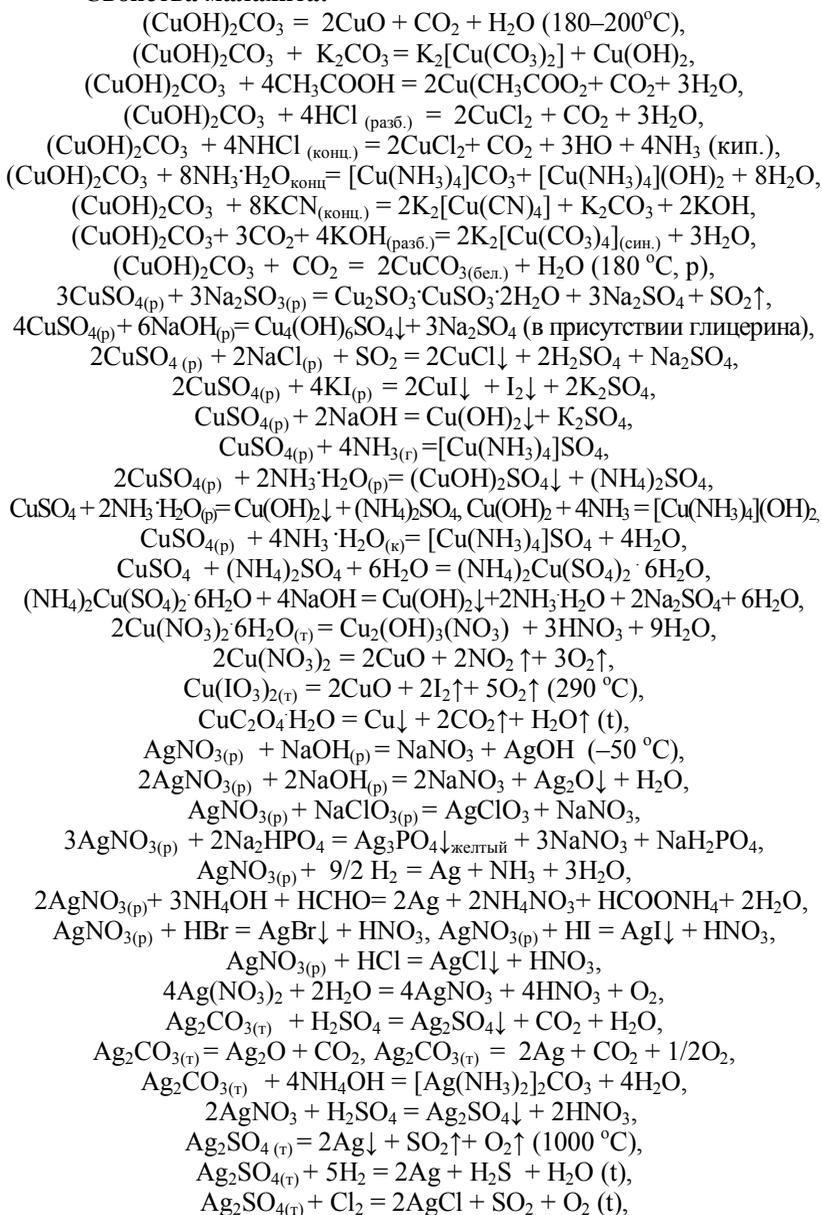


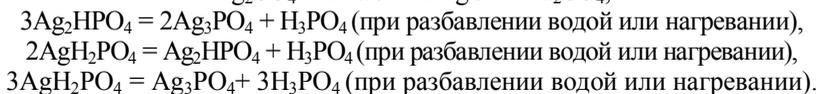
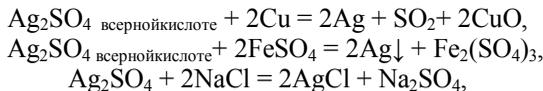
•**Свойства:**



•**Кислородсодержащие соли**



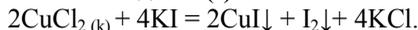
Свойства малахита:



• Галогениды Э (I)

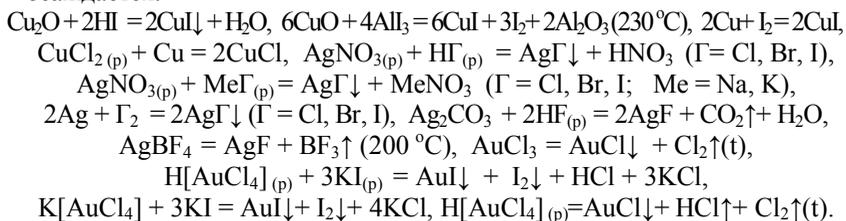
Галогениды меди (I) не растворимы в воде. Хлорид меди CuCl (в пареобразном состоянии Cu_2Cl_2) получают восстановлением раствора CuCl_2 или CuSO_4 диоксидом серы. При этом получают раствор, содержащий малоустойчивую комплексную кислоту $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, из которого при разбавлении водой осаждается хлорид меди белоснежного цвета, на воздухе приобретающий зеленую окраску. Таким образом, все *галогениды меди (I)* растворяются в галогеноводородных кислотах, образуя комплексные соединения. В ряду галогенидов меди (I) $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ (CuF неизвестен) устойчивость возрастает из-за большей способности более тяжелого галогенид-иона участвовать в образовании дативных связей. *Галогенид меди* дает характерное зеленое или сине-зеленое окрашивание пламени.

• Получение галогенидов Э(I):

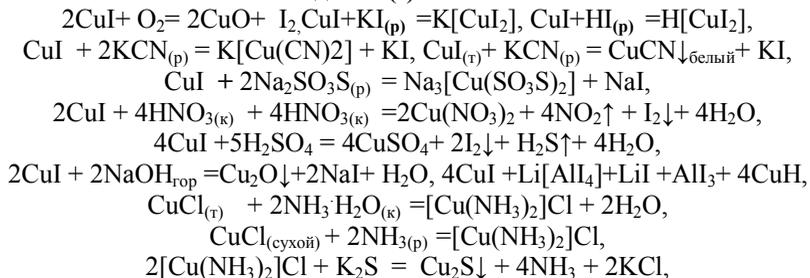


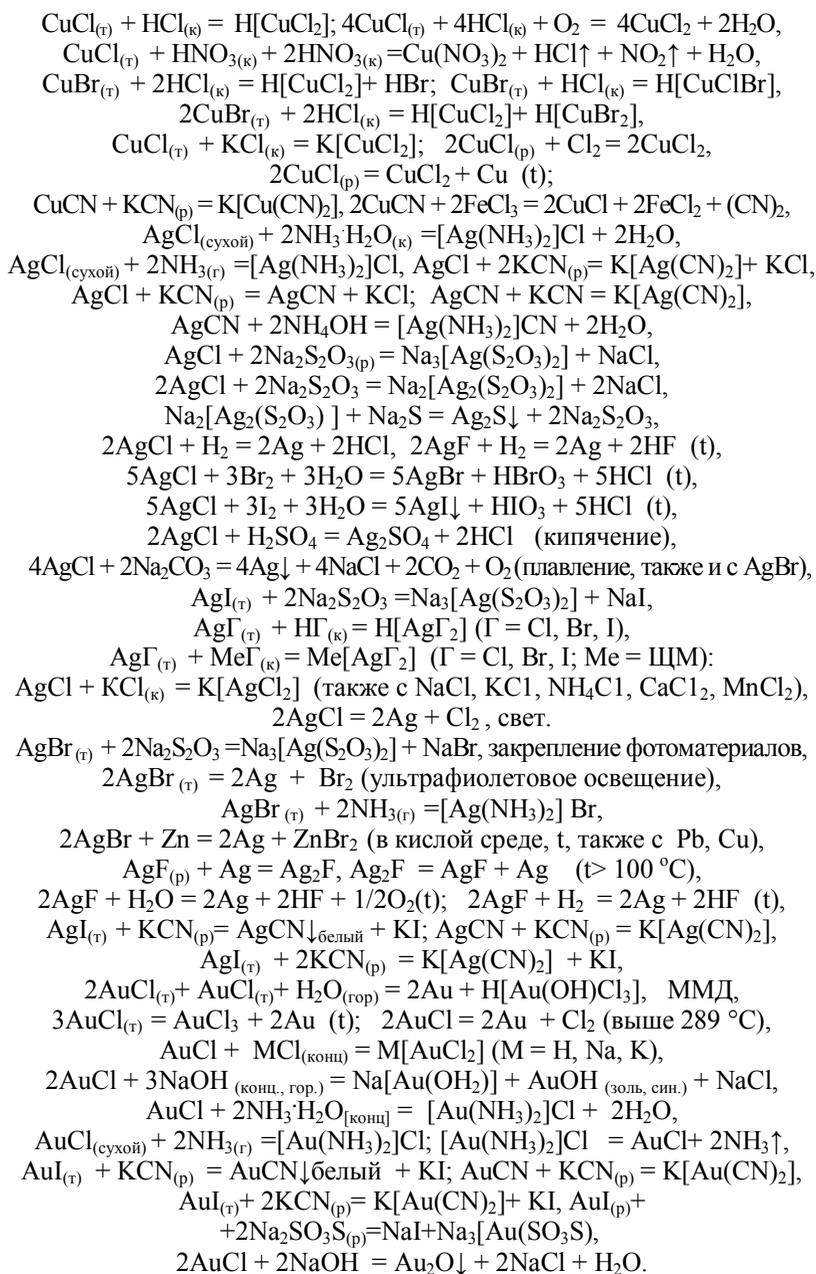
Иногда эту реакцию записывают так: $2\text{CuCl}_{2(k)} + 2\text{KI} = 2\text{CuCl}\downarrow + \text{I}_2\downarrow + 2\text{KCl}$.

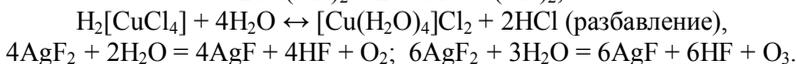
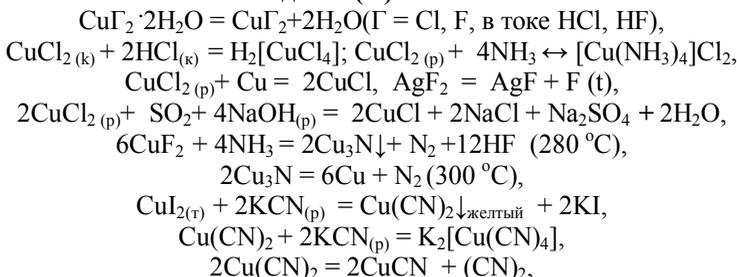
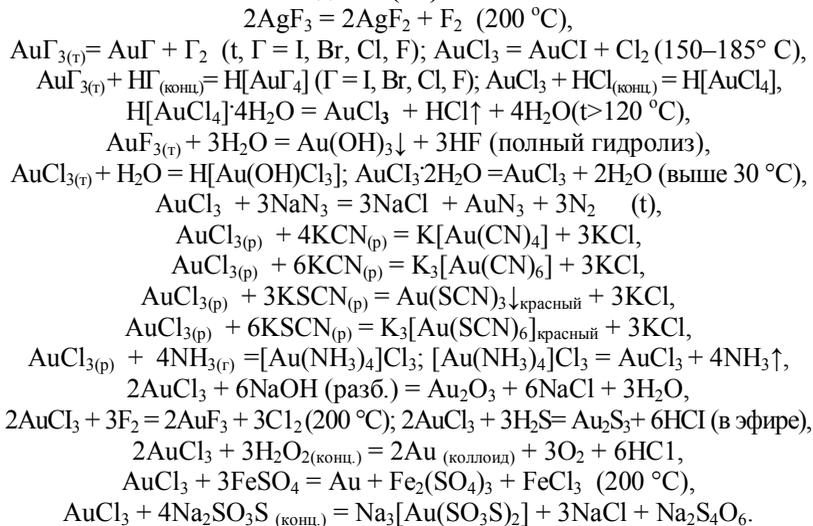
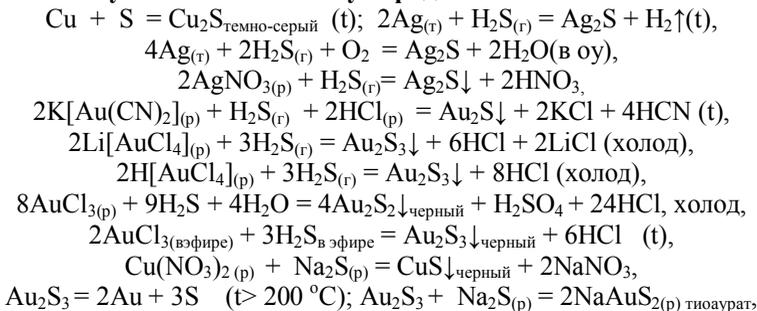
Но надо иметь в виду, что CuI более устойчив и в избытке KI осаждается.

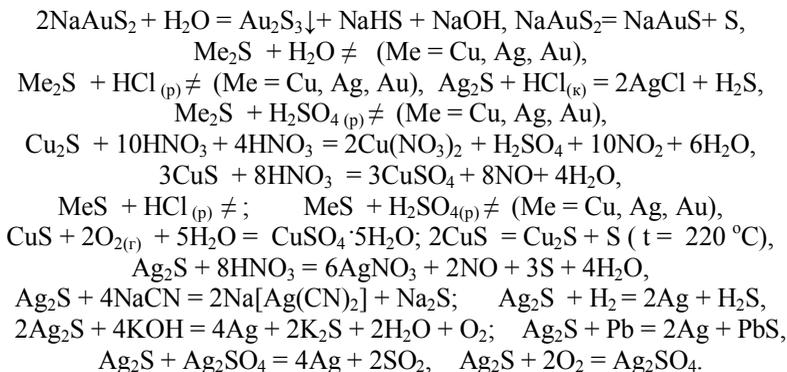


• Свойства галогенидов Э (I):

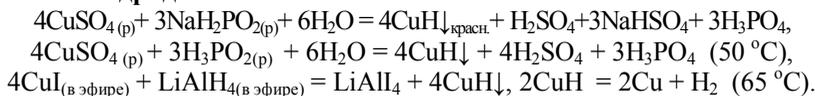




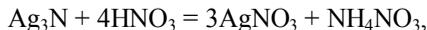
•Свойства галогенидов Э (II):**•Свойства галогенидов Э (III):****•Получение и свойства сульфидов:**



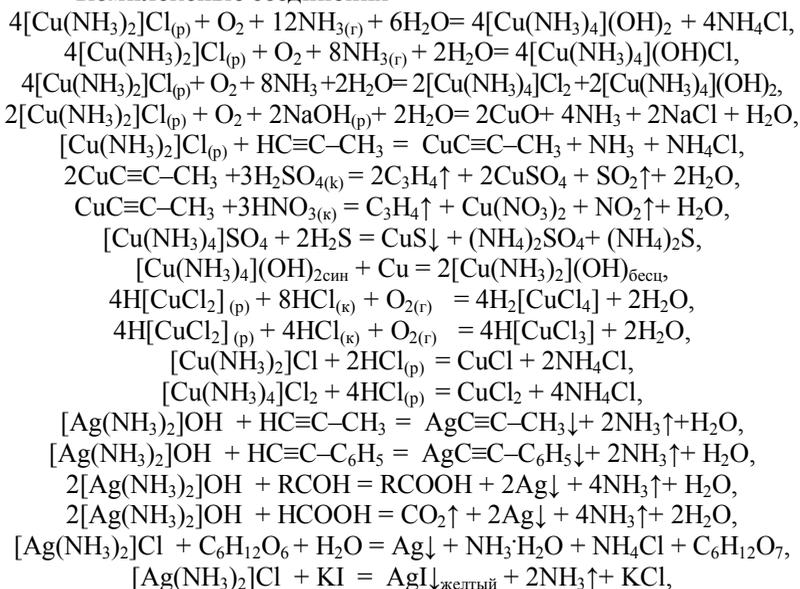
• Гидриды

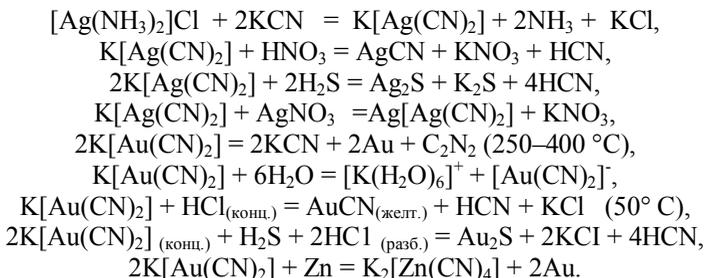


• Нитриды



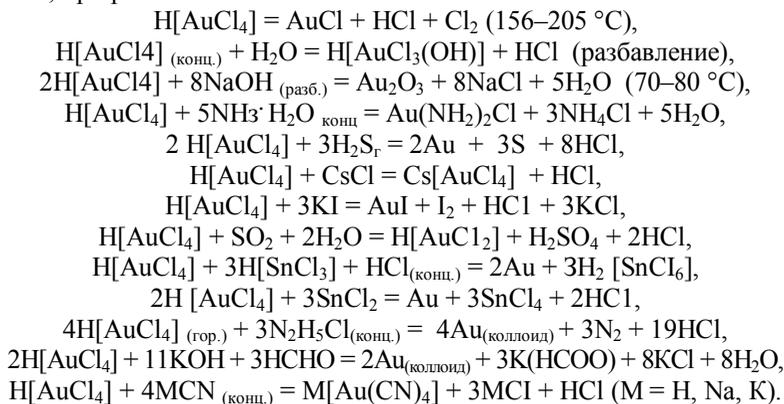
• Комплексные соединения



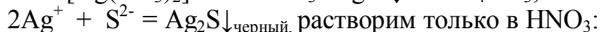
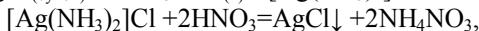
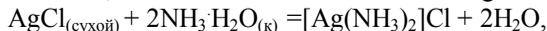
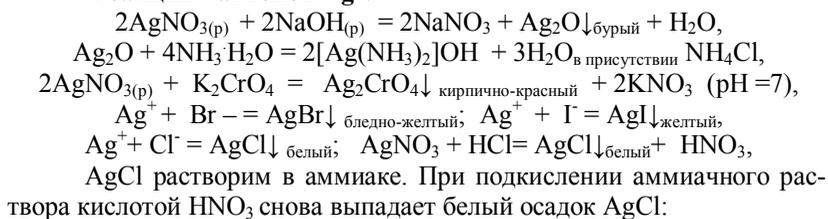


• **Тетрахлораурат водорода (тетрахлорозолотая кислота)**

Светло-желтое гигроскопичное вещество; хорошо растворяется в малом количестве воды и концентрированной хлороводородной кислоте; при разбавлении изменяет состав.



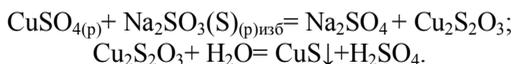
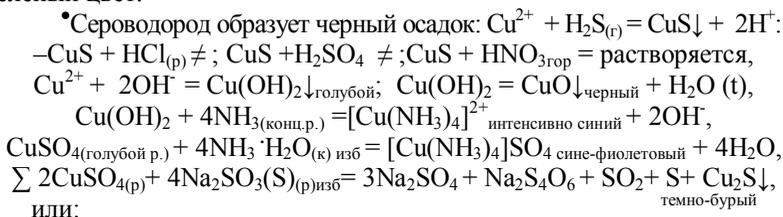
• **Реакции катионов Ag^+ :**



• **Реакции катионов Cu^{2+} :**

• Растворы солей Cu^{2+} и кристаллогидрат окрашены в голубой цвет, на самом деле окрашены гидратированные катионы меди $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

безводные катионы меди Cu^{2+} не окрашены; Cu^{2+} окрашивает пламя в зеленый цвет.



3.28. Химия платиновых металлов

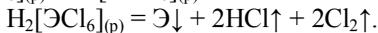
Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt – блестящие серебристо-белые тугоплавкие металлы; Os – наиболее активный, Ir – более устойчив к действию хлора; Pt и Rh – более устойчивы к действию O_2 и F_2 . Pt поглощает 100, а Pd – 900 объемов водорода. Ru и Os не растворяются даже в «царской водке»; Rh и Ir в компактном виде не растворяются в «царской водке». Наиболее реакционноспособны Pd и Pt: Pt растворяется в «царской водке», Pd – даже в азотной кислоте.

•Получение:

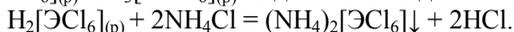
Переработка самородной платины, содержащей Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au:

1. Образец погружают в «царскую водку», при этом в раствор переходят: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{р})}$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]_{(\text{р})}$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{р})}$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(\text{р})}$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]_{(\text{р})}$. Ru и Os не растворяются.

2. Раствор нагревают, при этом $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{р})}$ и $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{р})}$ не разрушаются, а $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]_{(\text{р})}$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]_{(\text{р})}$ восстанавливаются:



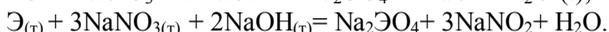
3. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(\text{р})}$ и $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]_{(\text{р})}$ выделяют в осадок:



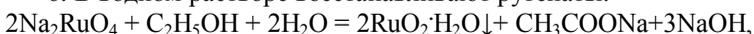
4. Осадок прокаливают:



5. Проводят щелочную окислительную плавку Ru и Os:

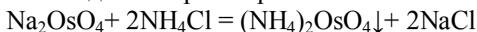


6. В водном растворе восстанавливают рутенаты:



при этом осматы остаются в растворе.

7. Осматы осаждают из раствора:



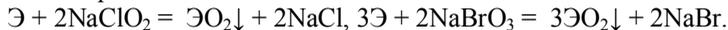
и подвергают термолизу: $(\text{NH}_4)_2\text{OsO}_4 = \text{N}_2 + \text{OsO}_4 + 4\text{H}_2$.

8. Оксиды восстанавливают:



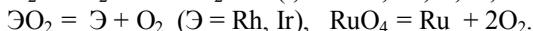
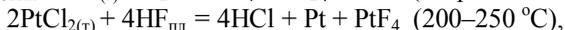
9. Раствор в «царской водке» обрабатывают сульфатом железа (II) и осаждают Au.

10. Оставшиеся в растворе Rh, Pd, Ir отделяют окислением хлоритом или броматом:

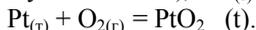
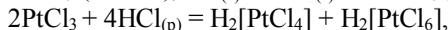
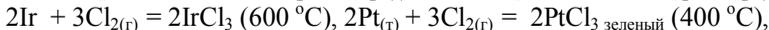
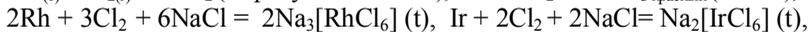
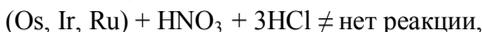


11. $\text{ЭO}_2 = \text{Э} + \text{O}_2$ ($\text{Э} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}$).

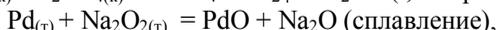
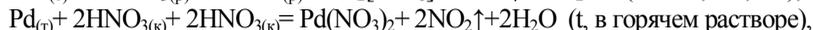
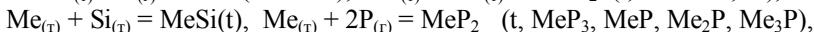
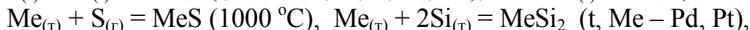
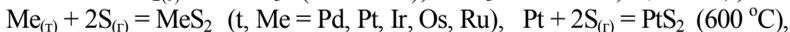
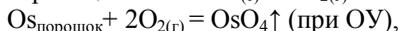
• **Другие методы получения:**

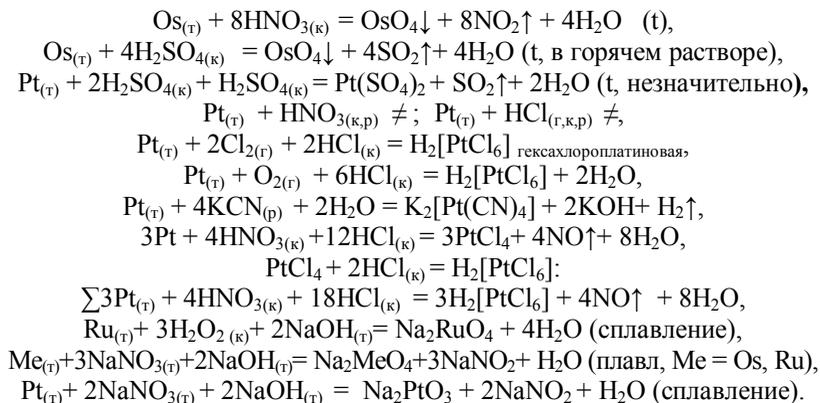


• **Свойства металлов:**



В процессе использования Pt в качестве электродов при электролизе растворов щелочей: $2\text{Pt}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PtO}_3$.

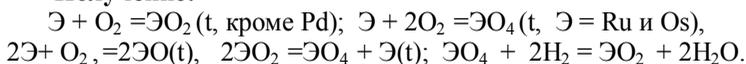




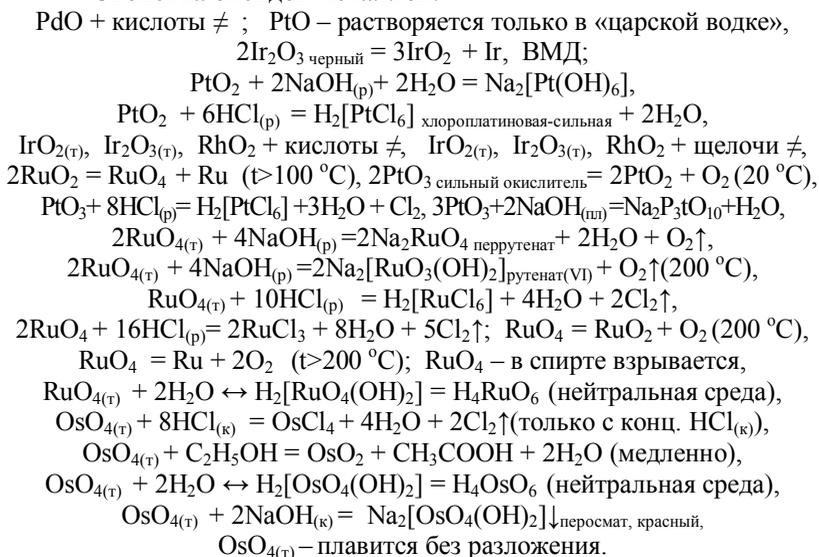
•Оксиды металлов

$\text{RuO}_{2(т)}$, $\text{RuO}_{4(т)}$, $\text{PdO}_{(т)}$, $\text{PdO}_{2(т)}$, $\text{OsO}_{2(т)}$, $\text{OsO}_{4(т)}$, $\text{IrO}_{2(т)}$, $\text{Ir}_2\text{O}_{3(т)}$, $\text{PtO}_{(т)}$, $\text{PtO}_{2(т)}$, $\text{PtO}_{3(т)}$, только OsO_4 – бесцветное вещество; $\text{RuO}_{4(т)}$ – оранжевого цвета; остальные – черного цвета; большинство из них с водой не взаимодействуют; $\text{RuO}_{4(т)}$ и $\text{OsO}_{4(т)}$ в воде растворяются; оксиды родия не изучены.

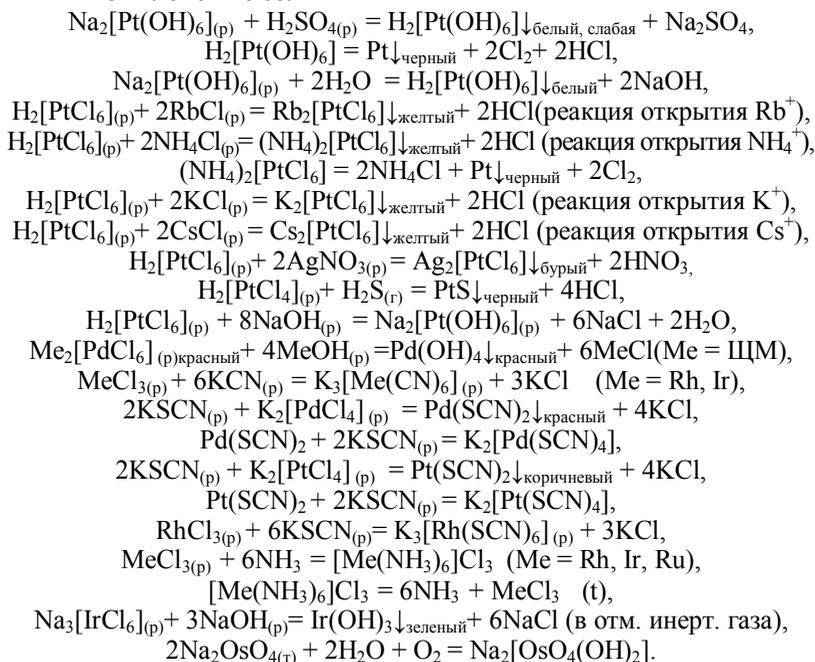
•Получение:



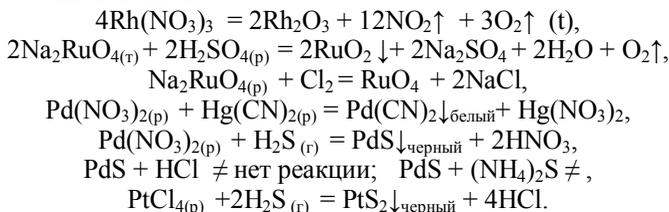
•Свойства оксидов металлов:



•Комплексные соли

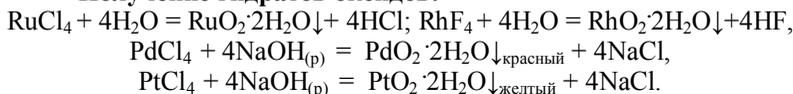


•Соли металлов

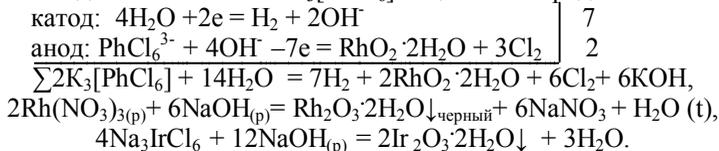


•Гидраты оксидов и гидроксиды металлов

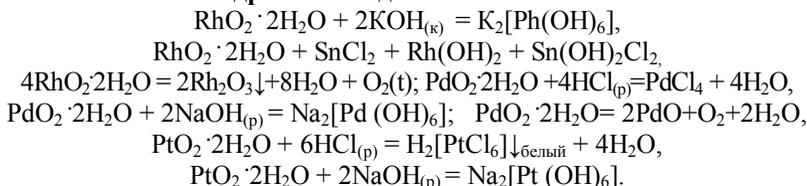
•Получение гидратов оксидов:



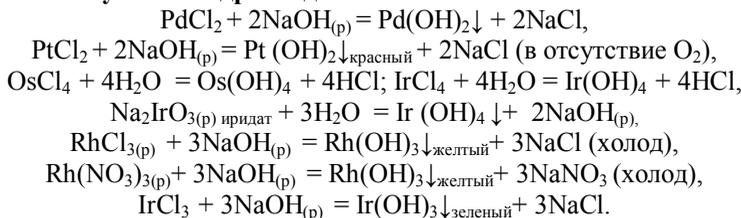
Анодным окислением $\text{K}_3[\text{PhCl}_6]$ в щелочной среде:



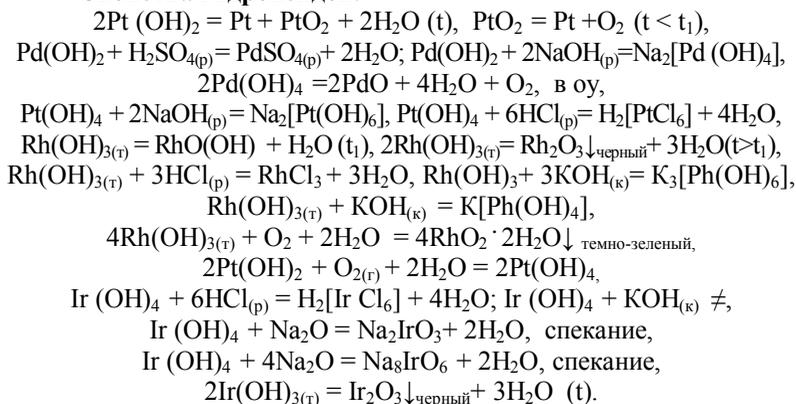
•Свойства гидратов оксидов:



•Получение гидроксидов:

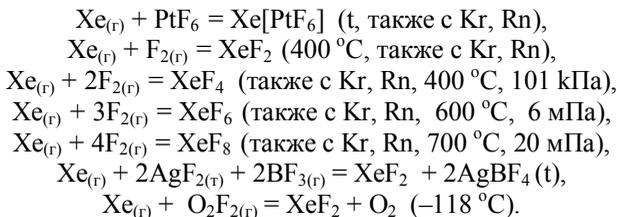


•Свойства гидроксидов:



3.29. Химия благородных газов

•Свойства ксенона:

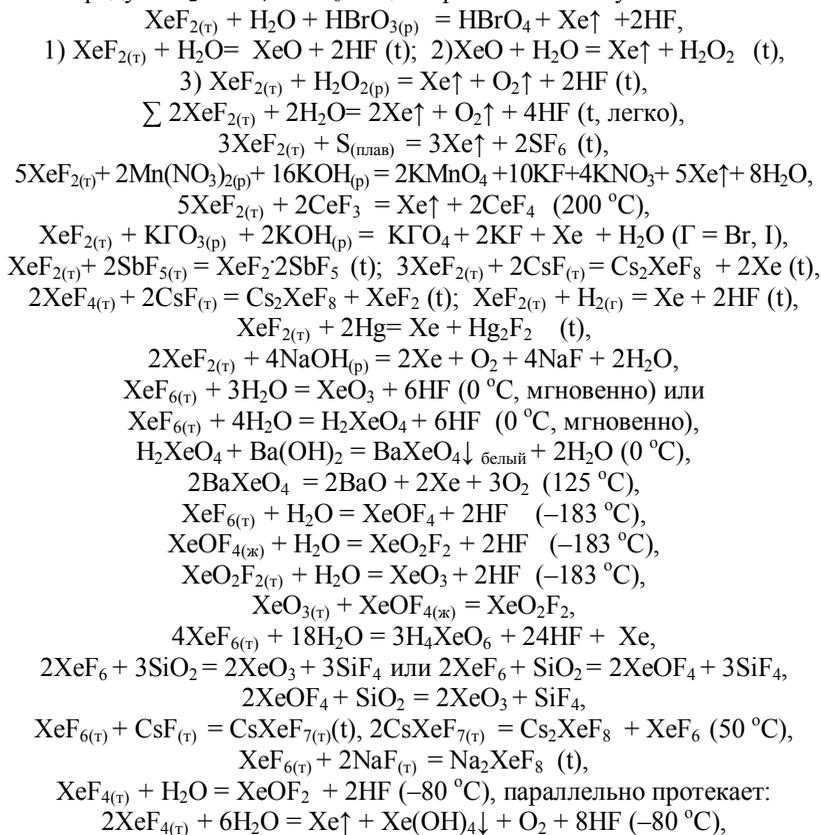


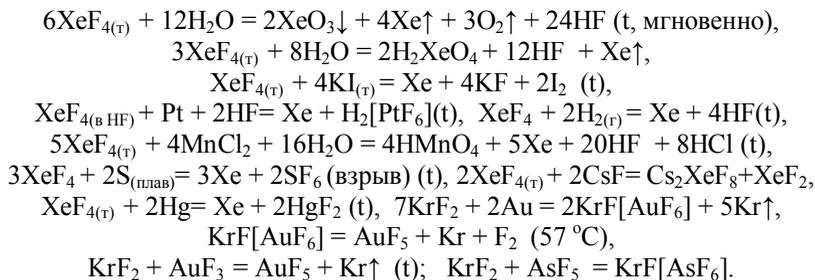
•Свойства оксидов (неустойчивы и взрывоопасны):



•Свойства фторидов:

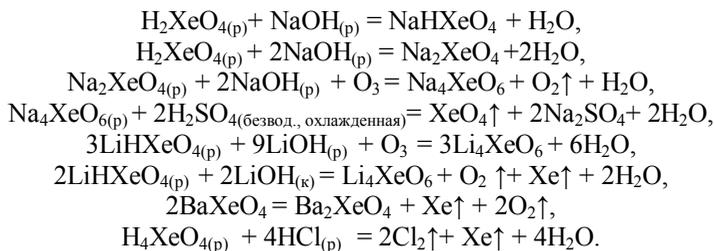
В ряду $\text{XeF}_2 < \text{XeF}_4 < \text{XeF}_6$ акцепторные свойства усиливаются.





•Ксеноновые кислоты H_2XeO_4 и H_4XeO_6

H_2XeO_4 и H_4XeO_6 – кислоты средней силы; существуют в свободном виде только при низких температурах; соли – ксенаты и перксенаты соответственно.



ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. АЛКАНЫ C_nH_{2n+2}

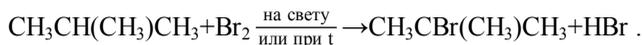
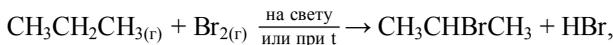
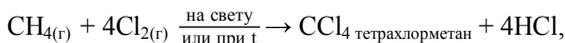
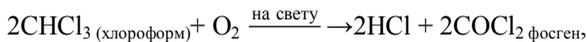
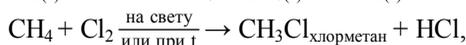
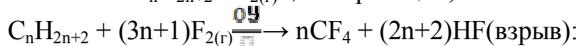
Алканы – предельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} ; от CH_4 по C_4H_{10} – газообразные вещества, от C_5H_{12} по $C_{15}H_{32}$ – жидкости, от $C_{16}H_{34}$ и далее – твердые вещества (парафины); метан и этан – без запаха; жидкие углеводороды – с запахом бензина; твердые – без запаха; в воде не растворяются; sp^3 -гибридизация атомов углерода; валентный угол $109^\circ28'$; для них характерны процессы риформинга: циклизация, ароматизация, изомеризация, объединение в более крупные молекулы; легче замещается водород при третичном углероде, затем – при вторичном, труднее – при первичном.

•Свойства алканов:

•Реакции замещения:

•Реакции замещения с галогенами протекают по цепному свободно-радикальному механизму с образованием различных продуктов (энергичнее действуют фтор и хлор, слабее бром, йод не реагирует):

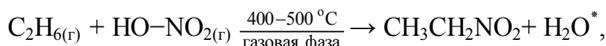
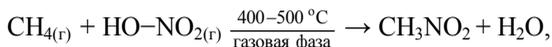
$C_nH_{2n+2} + I_{2(r)} \neq$ нет реакции,



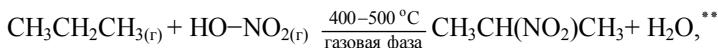
2-метилпропан

2-бром-2-метилпропан

•Реакция замещения с азотной кислотой (нитрование) протекает по цепному радикальному механизму и осуществляется в промышленности при жестких условиях:

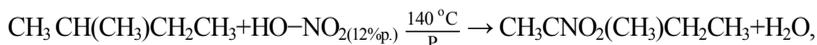
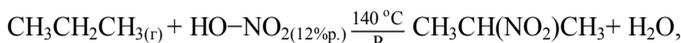
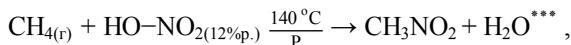


*образуется также и CH_3NO_2 за счет разрыва связи C–C.



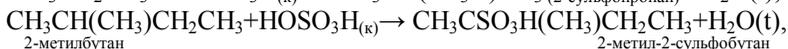
^{**} образуются также CH_3NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ за счет разрыва связи С–С.

• Нитрование осуществляется в лаборатории по реакции Коновалова разбавленной азотной кислотой (12 %) при температуре 140°C и давлении:



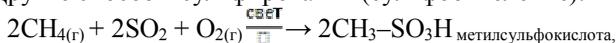
^{***} протекает легче всего на третичном, затем – на вторичном углеводе.

• Взаимодействие с концентрированной серной кислотой (сульфирование):



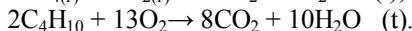
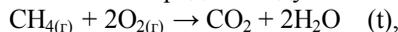
^{****} протекает легче всего на третичном, затем – на вторичном углеводе.

• Другие способы сульфирования (сульфоокисление):



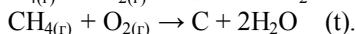
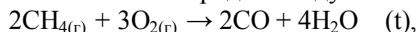
• Реакции окисления алканов:

• Полное окисление кислородом воздуха:



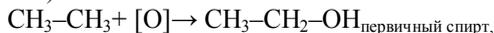
* Окисление алканов кислородом воздуха относится к реакциям радикального замещения, в избытке кислорода горят бесцветным пламенем, при недостатке – желтым пламенем.

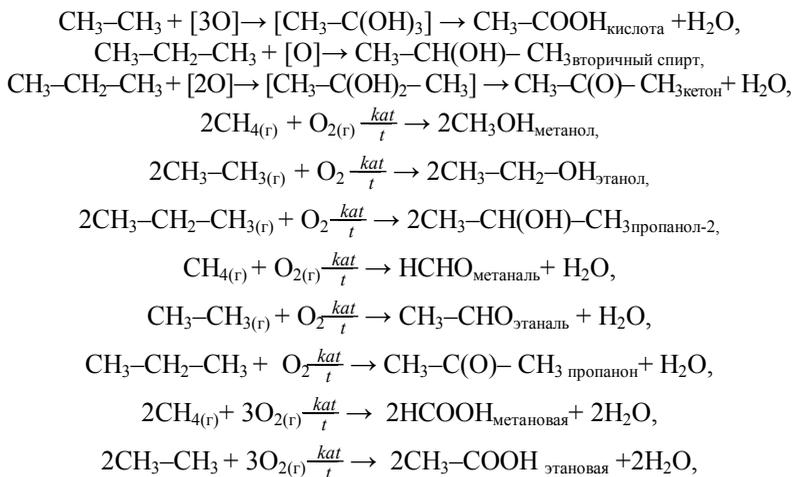
• Неполное окисление кислородом воздуха:



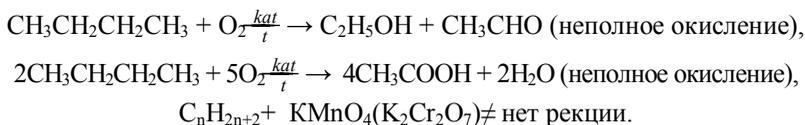
• Каталитическое окисление алканов:

(в зависимости от катализаторов образуются спирты, альдегиды, кислоты или кетоны):

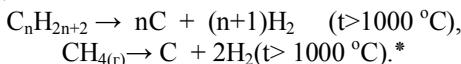




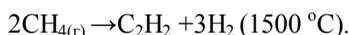
• Жесткое каталитическое окисление:



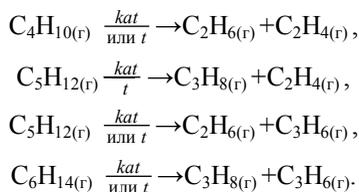
• Термическое разложение (термолиз, пиролиз) алканов без доступа кислорода:



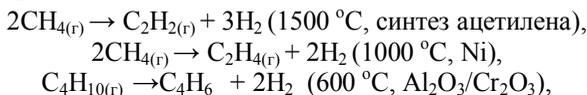
* При быстром охлаждении продуктов пиролиза метана образуется ацетилен:

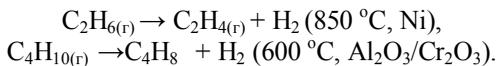


• Термический или каталитический **крекинг** (расщепление с образованием алканов и алкенов с меньшим числом атомов углерода, 600°C):



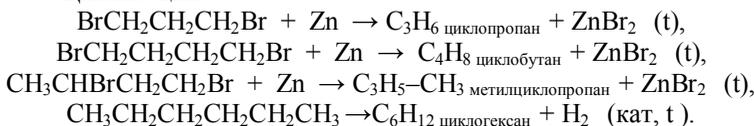
• Каталитическое дегидрирование алканов с образованием алкенов/алкинов:



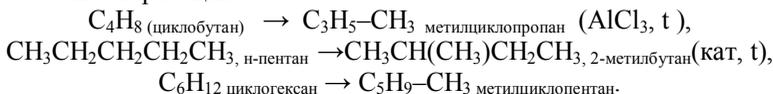


• **Риформинг** (изомеризация, циклизация, ароматизация) алканов:

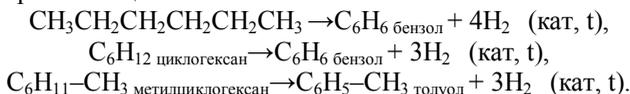
• **Циклизация:**



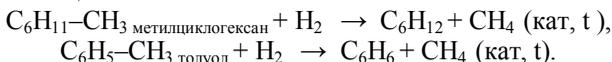
• **Изомеризация:**



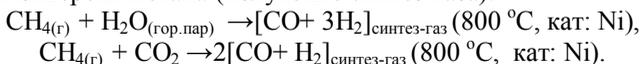
• **Ароматизация:**



• **Циклические и ароматические соединения при риформинге теряют боковые цепи:**

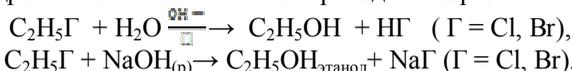


• **Конверсия метана (получение синтез-газа):**



• **Свойства галогенпроизводных алканов:**

• **Гидролиз моногалогеналканов приводит к образованию спиртов:**



• **Гидролиз дигалогеналканов с образованием двухатомных спиртов:**

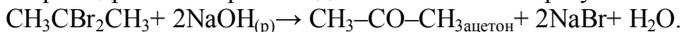


• **Гидролиз дигалогеналканов с образованием альдегидов/кетонов:**

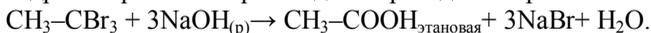
– при гидролизе первичных дигалогеналканов образуются альдегиды:



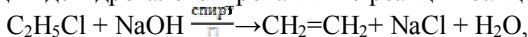
– при гидролизе вторичных дигалогеналканов образуются кетоны:

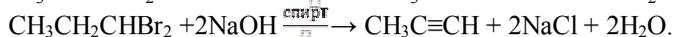


• **Гидролиз тригалогенпроизводных приводит к образованию кислот:**



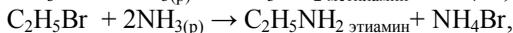
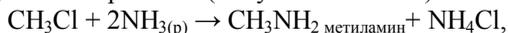
• **Реакции дегидрогалогенирования по реакции Зайцева:**



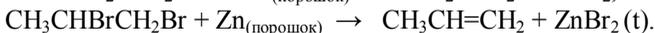


*Каждый галоген в спиртовом растворе щелочи образует одну π -связь.

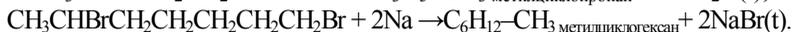
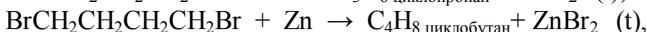
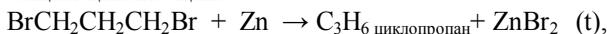
• Реакции аминирования (получение аминов):



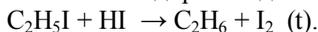
• Реакции дегалогенирования с образованием алкенов:



• Реакции циклизации:



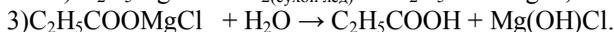
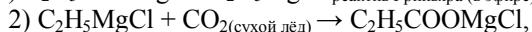
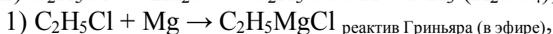
• Реакция восстановления йодпроизводных:



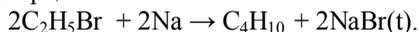
• Реакция восстановления водородом:



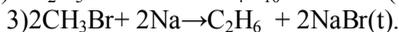
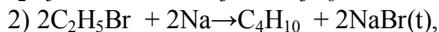
• Реакции получения кислот:



• Реакции Вюрца:

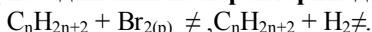


В случае разных галогеналканов образуется смесь трех углеводородов*:



* Такие реакции обычно не используют.

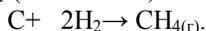
• Реакции присоединения не характерны для алканов:



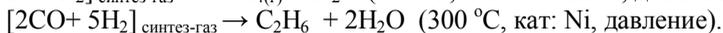
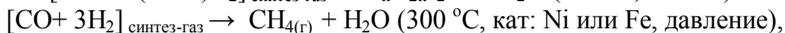
• Возможные пути получения алканов:

1. В промышленности:

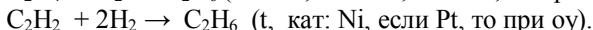
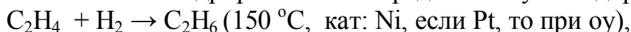
• Из простых веществ:



• Термокаталитическим восстановлением CO (из синтез-газа):



• Каталитическим гидрированием непредельных углеводородов:



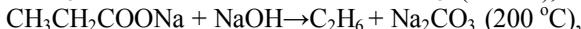
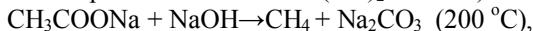
• Получают также из природных и попутных газов и нефти:

При **первичной перегонке нефти** происходит разделение ее на отдельные фракции в соответствии с температурой кипения: более летучие углеводороды образуют бензиновую фракцию, менее летучие – лигроиновую, еще менее летучие – керосиновую, еще менее летучие газойлевую фракцию. При этом получается лишь 15–20 % бензина. Нелетучая жидкая часть образует мазут – смесь тяжелых углеводородов.

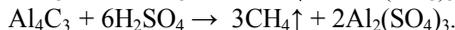
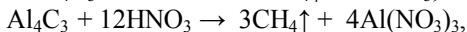
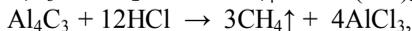
При **вторичной переработке нефти** проводят термический или каталитический крекинг тяжелых углеводородов. Термическому крекингу подвергают более высококипящую фракцию – мазут, каталитическому – дизельную фракцию. В последнем случае получается более высококачественный бинзин с большим октановым числом за счет риформинга.

2. В лаборатории:

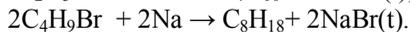
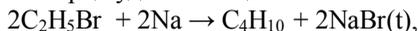
• Сплавлением солей карбоновых кислот со щелочами (декарбонилирование натронной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$):



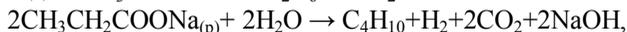
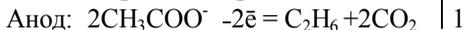
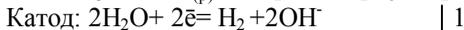
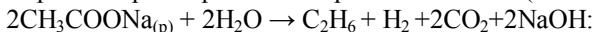
• Гидролизом карбида алюминия или разложением кислотами:



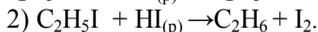
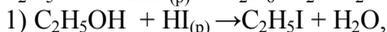
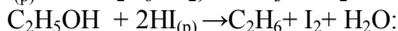
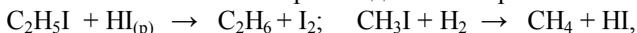
• По реакции Вюрца удлиняют цепь:



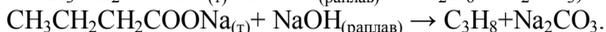
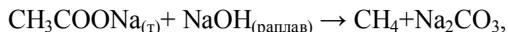
• Электролизом растворов солей карбоновых кислот (синтез Кольбе):



- Восстановлением галогенпроизводных и спиртов:



- Декарбоксилированием солей карбоновых кислот в расплавах щелочей:



- Синтезом по Гриньяру:



- **Использование алканов и их галогенпроизводных:**

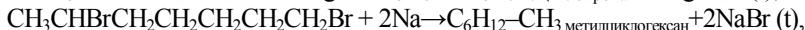
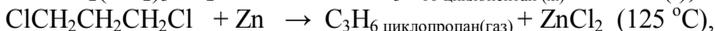
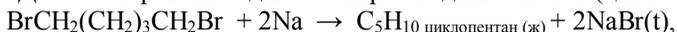
CH_3Cl – хлороагент, анестезирующее средство; CH_2Cl_2 , CHCl_3 хлороформ, CCl_4 , CHBr_3 бромформ – жидкие растворители; CHCl_3 хлороформ, CHI_3 иодоформ, CF_3CHClBr наркотан – анестезирующие средства; CCl_4 – для тушения пожара; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ – жидкость для местного обезбаливания; CHBr_3 бромформ – противокашлевое средство; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ дихлорэтан, CH_3Br – для обеззараживания почвы и зерна от колорадского жука. Вазелиновое масло – смесь жидких предельных углеводородов – используют в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин – смесь жидких и твердых предельных углеводородов – основа мазей. Парафин – смесь твердых предельных углеводородов, используют в виде тепловых процедур при лечении нефритов, артритов, в качестве упаковочного материала.

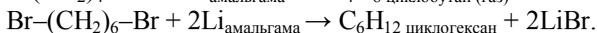
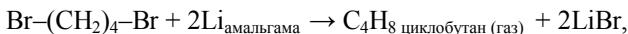
2. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Циклоалканы – алициклические соединения с общей формулой C_nH_{2n} : C_3H_6 (газ), C_4H_8 (газ), C_5H_{10} (жидкость), C_6H_{12} (жидкость), характерна sp^3 -гибридизация атомов углерода. Валентные углы: C_3H_6 – 60° , C_4H_8 – 90° , C_5H_{10} и C_6H_{12} близки к $109^\circ 28'$. В воде не растворяются или растворяются очень плохо. Характерны структурная изомерия, обусловленная размером цикла, межклассовая изомерия с алкенами; при наличии двух заместителей возможна цис-транс-изомерия.

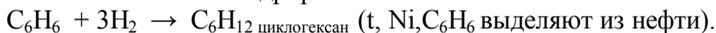
- **Возможные пути получения:**

- Дегалогенированием дигалогенпроизводных алканов (циклизация):

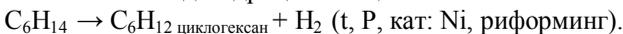




•Каталитическим гидрированием бензола:



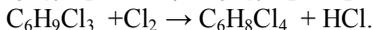
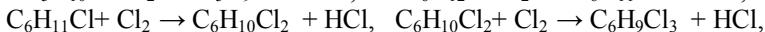
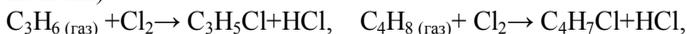
•Каталитической дегидроциклизацией алканов:



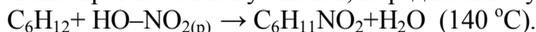
•Свойства циклоалканов

•Реакции замещения:

• На свету протекает реакция радикального замещения (сходство с алканами):

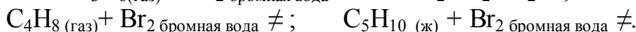
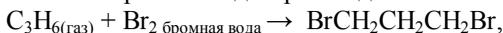


•Нитрование протекает как и у алканов, по радикальному механизму:

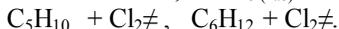
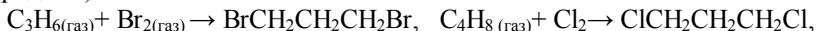


•Реакции присоединения:

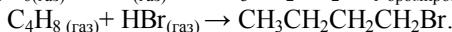
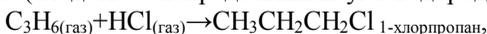
•Обесцвечивание бромной воды происходит только в случае с C_3H_6 :



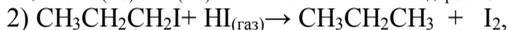
•Присоединение галогенов с разрывом малых циклов происходит на холоде и в темноте легко(сходство с непредельными углеводородами):



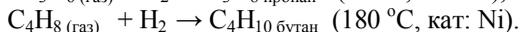
•Присоединение галогеноводородов с разрывом малых циклов протекает легко (сходство с непредельными углеводородами):



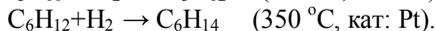
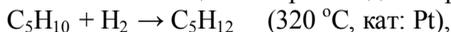
В случае с HI возможна реакция окисления-восстановления:



•Гидрирование малых циклов протекает легко:



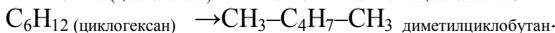
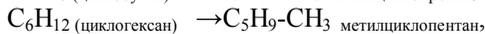
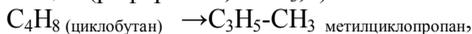
•Гидрирование обычных циклов происходит с трудом:



- Дегидрирование (ароматизация, риформинг, 300 °С, кат: Pt,):

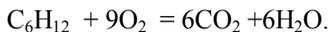


- Изомеризация (риформинг, $AlCl_3$, t):



- Окисление циклоалканов:

- Горение:



• При жестком окислении происходит разрыв цикла с образованием двухосновных кислот:



3. АЛКЕНЫ C_nH_{2n}

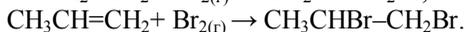
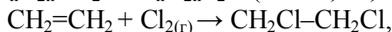
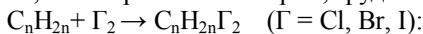
Алкены – непредельные углеводороды этиленового ряда с общей формулой C_nH_{2n} (олефины); C_2-C_4 – газы; C_5-C_{17} – жидкости, от C_{18} – твердые; характерны sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода при двойной связи и три типа изомерии: углеродной цепи, положения двойной связи, цис-транс-изомерия, они изомерны циклоалканам – межклассовая изомерия.

- **Свойства алкенов:**

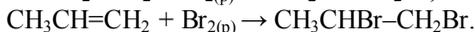
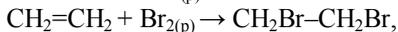
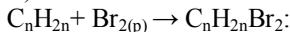
• Каталитическое гидрирование (электрофильное присоединение водорода):



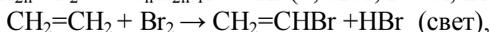
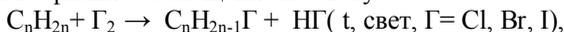
• Галогенирование – присоединение галогенов происходит в темноте и на холоде ($20^\circ C$, легче протекает с хлором, труднее – с йодом):

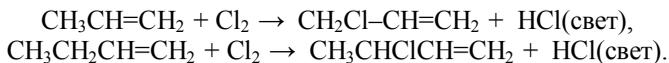


• Обесцвечивание бромной воды – качественная реакция на кратные связи $C=C$, $C\equiv C$):

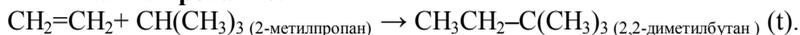


- Нуклеофильное замещение на свету:

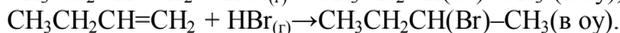
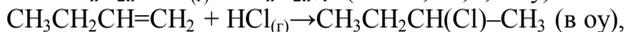
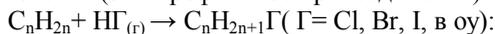




• **Алкилирование:**

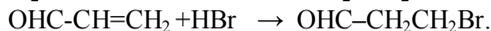
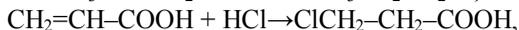


• Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование) происходит по ионному механизму по правилу Марковникова* (при этом легче присоединяется HI, труднее – HCl). Сначала присоединяется протон H⁺, потом Г (электрофильное присоединение):

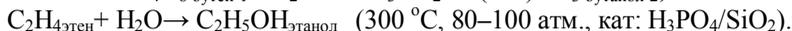
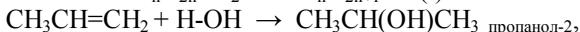
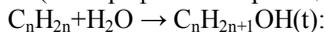


* Протон присоединяется по месту разрыва π-связи к более гидрогенизированному атому углерода, что объясняется положительным индукционным эффектом алкил-радикала.

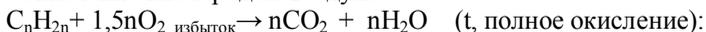
• Присоединение галогеноводородов против правила Марковникова (по Харашу) при наличии заместителей с отрицательным индукционным эффектом или в присутствии окислителей H₂O₂, O₂:



• Гидратация по правилу Марковникова в присутствии H₂SO₄ 60 % с образованием спиртов (электрофильное присоединение):

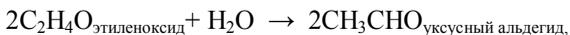


• Окисление кислородом воздуха:



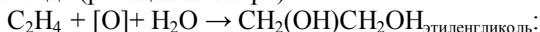
$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (т, горит несветящимся бесцветным пламенем).

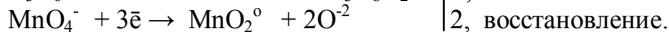
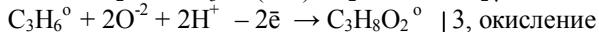
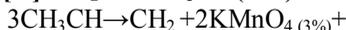
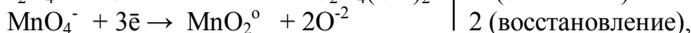
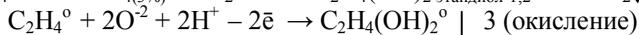
• Каталитическое окисление кислородом:



• **Реакции окисления сильными окислителями в водных растворах:**

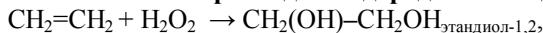
• Мягкое окисление в нейтральной или слабощелочной средах (pH ≥ 7) на холоде (реакция Вагнера):



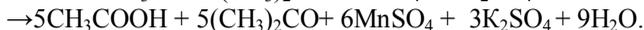
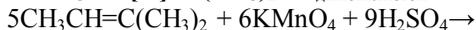
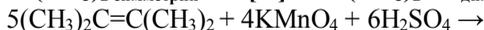
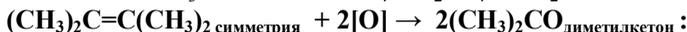
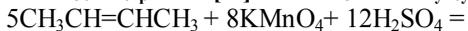
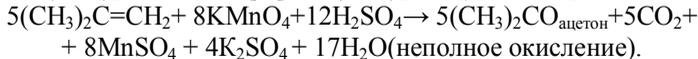
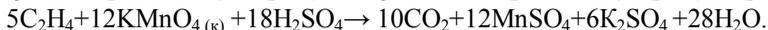
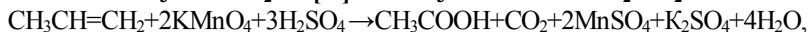


В этих реакциях разбавленный малиновый раствор $KMnO_4$ обесцвечивается, образуется черный (бурый) осадок (качественная реакция на кратные связи), разрыва С-С связи не происходит.

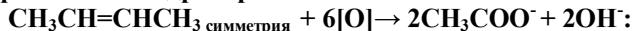
• **Мягкое окисление пероксидом водорода на холоде:**



• **Жесткое окисление с разрывом двойной связи С=С и образованием кислот и /или кетонов в кислой среде (pH < 7) при нагревании:**



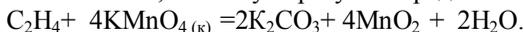
• **Жесткое окисление (t, с разрывом С=С связи) в нейтральной среде протекает с образованием солей карбоновых кислот и /или карбонатов и гидрокарбонатов:**



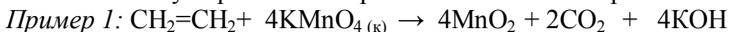
Образование карбонатов определяется реакциями:



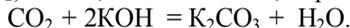
поэтому возможно образование как кислой соли, так и среднего карбоната. Однако в реакциях окисления алкенов в нейтральной среде щелочь образуется в избытке, поэтому образуется средний карбонат:



Покажем схему образования и расчета количества карбоната.



$\nu(\text{KOH}) : \nu(\text{CO}_2) = 2:1$, следовательно, образуется средняя соль:



Тогда в окончательном виде получим:



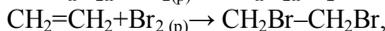
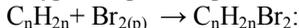
Пример 2:



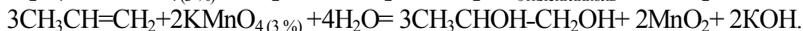
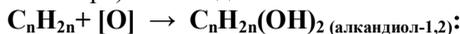
При этом 3 моля уксусной кислоты и 3 моля углекислого газа будут полностью нейтрализованы щелочью количеством 9 молей. Остается в растворе 1 моль щелочи. С учетом изложенных расчетов напишем уравнение реакции в окончательном виде:



•Обесцвечивание бурой окраски бромной воды:



•Обесцвечивание малиновой окраски разбавленного раствора KMnO_4 (реакция Вагнера) на холоде:

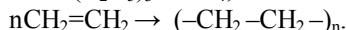


•**Полимеризация:**

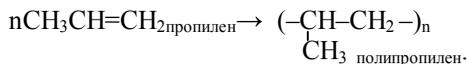
•Полиэтилен высокого давления, $n < 45000$ (t, P):



•Полиэтилен и полипропилен низкого давления:

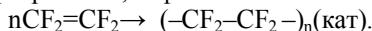


При $n = 20$ – жидкий полиэтилен (смазочный материал), при $n = 1500-2000$ – твердый, гибкий материал (пленки, бутылки, трубы, изоляционный материал), плавится при $110-125$ °C, устойчив к кислотам и щелочам.



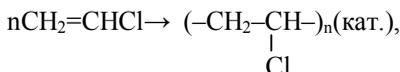
Полипропилен плавится при 174–175 °С, устойчив к кислотам и щелочам (электроизоляция, пленки, трубы, прочные и химически стойкие волокна, канаты, сети).

•Политетрафторэтилен, тефлон:



По химической стойкости превосходит даже золото и платину, выдерживает 260 °С.

•Полихлорвинил (пленки, плащи, портфели, искусственная кожа, изолятор):



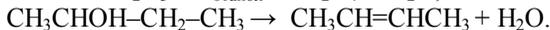
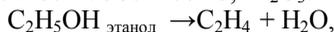
негорюч, устойчив к химреактивам.

•**Получение алкенов:**

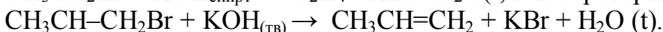
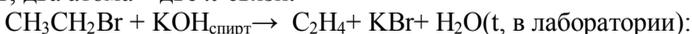
•Каталитическая дегидратация спиртов протекает по правилу Зайцева (атом водорода отщепляется от соседнего углерода с меньшим числом водорода) при определенных условиях:

1) в лаборатории: 170 °С, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$;

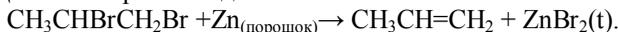
2) в промышленности: 380–400 °С, Al_2O_3 .



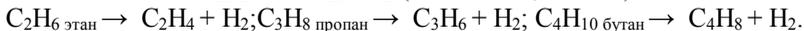
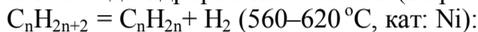
•Дегидрогалогенирование в концентрированном **спиртовом растворе щелочи** или в твердой измельченной щелочи происходит по правилу Зайцева(водород отщепляется от соседнего атома углерода с наименьшим числом водорода), при этом один атом галогена дает одну π -связь, два атома – две π -связи:



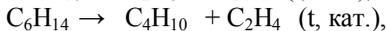
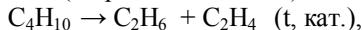
•Дегалогенирование дигалогеналканов:



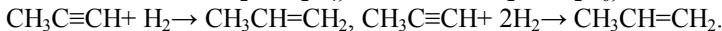
•Каталитическое дегидрирование алканов (в промышленности):



•Крекинг алканов (в промышленности):



•Каталитическое гидрирование алкинов (в промышленности):



4. АЛКАДИЕНЫ

Диеновые углеводороды (диолефины) с общей формулой C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$); изомерны алкинам; sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода при двойной связи; валентный угол $\sim 120^\circ$. Характерны изомерия положения кратных связей, углеродного скелета, цис-транс-изомерия, межклассовая изомерия с алкинами.

•Получение алкадиенов:

•Дегидрирование и дегидратация этанола:

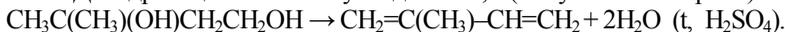
(425 °С, кат: MgO/ZnO, реакция Лебедева):



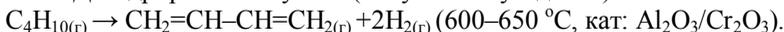
•Дегидратация бутандиола-1,3:



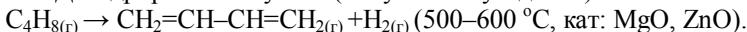
•Дегидратация 3-метилбутандиола-1,3 (получение изопрена):



•Дегидрирование бутана (получение бутадиена):



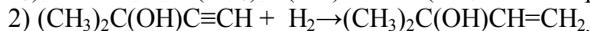
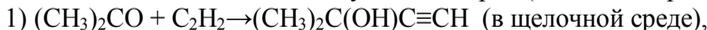
•Дегидрирование бутена (получение бутадиена):



•Дегидрирование 2-метилбутана (получение изопрена):



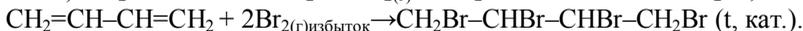
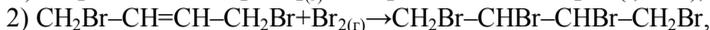
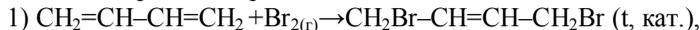
•Из ацетилена и ацетона получают изопрен (метод Фаворского):



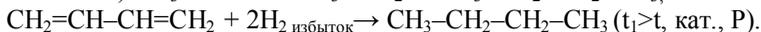
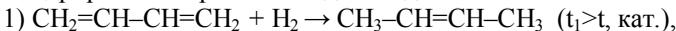
•Свойства алкадиенов:

Обычно присоединение галогенов, водорода, воды и галогеноводородов происходит по концам молекулы с образованием двойной связи по центру молекулы (возможны и другие варианты в зависимости от условий):

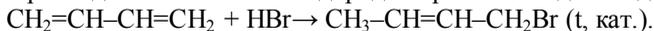
•Галогенирование протекает в две стадии:



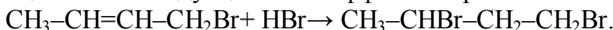
•Гидрирование протекает в две стадии:



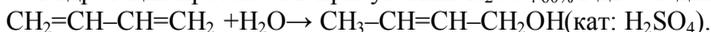
•Присоединение галогеноводородов протекает в две стадии:



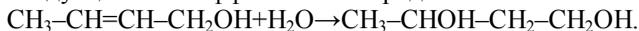
На втором этапе гидрогалогенирование протекает в соответствии с отрицательным индукционным эффектом брома:



• Гидратация протекает в присутствии H_2SO_4 60% в две стадии:

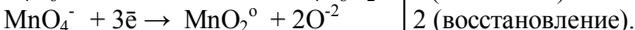
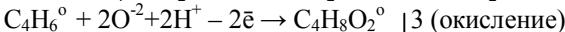
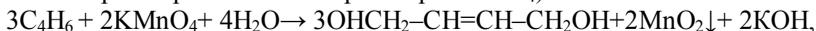


На втором этапе гидратация протекает в соответствии с отрицательным индукционным эффектом кислорода:

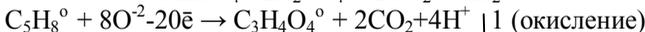
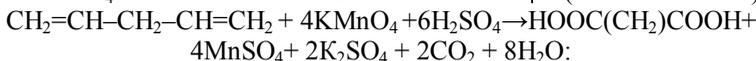
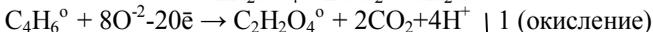


• **Окисление алкадиенов:**

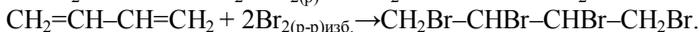
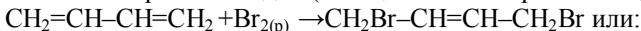
• Мягкое окисление в нейтральной среде (обесцвечивание малиновой окраски разбавленного раствора KMnO_4):



• Жесткое окисление с разрывом связей C=C при нагревании:

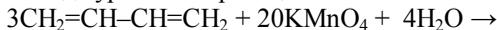


• Окисление бромной водой (обесцвечивание бромной воды):



• Жесткое окисление алкадиенов в нейтральной среде:

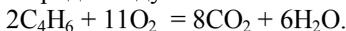
Покажем, что при этом образуются средние соли. Запишем в первоначальном виде уравнение реакции:



На нейтрализацию 3 молей кислоты и 6 молей CO_2 расходуется 18 молей щелочи: $\nu(\text{KOH})_{\text{изб}} = 20 - 18 = 2$ моля. Таким образом, кислые соли не образуются. В окончательном виде получим:

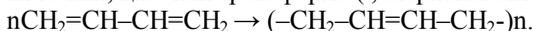


• Горение в кислороде воздуха:

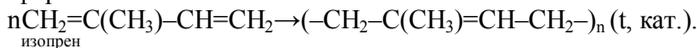


• **Полимеризация алкадиенов. Каучуки**

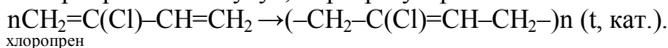
• Бугадиеновый или дивиниловый нестереорегулярный каучук Лебедева, синтетический, цис- или трансформа (t, стериокатализатор: Na):



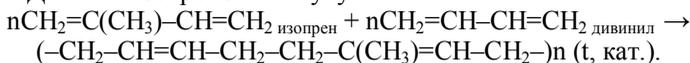
•Изопреновый натуральный каучук, стереорегулярный, цис- или транс-форма:



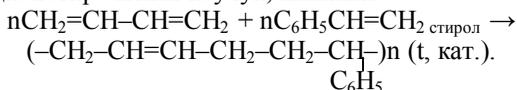
•Хлоропреновый каучук, стереорегулярный:



•Дивинилизопреновый каучук:



•Бутадиенстирольный каучук, шинный:



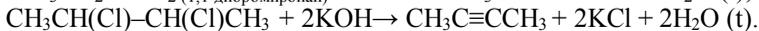
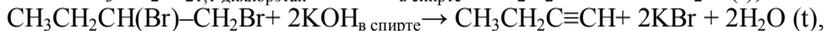
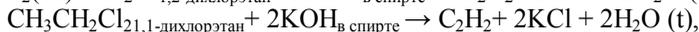
• Натуральный природный каучук $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \rightarrow$ стереорегулярный цис-полимер изопрена входит в состав сока растений: гевея, гваюлла, кок-сагыз, тау-сагыз, одуванчика, фикуса. Трансполимер изопрена \rightarrow гуттаперча.

5. АЛКИНЫ C_nH_{2n-2}

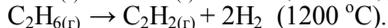
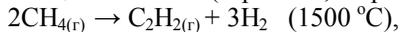
Углеводороды ацетиленового ряда с общей формулой C_nH_{2n-2} ; $n \geq 2$; изомерны алкадиенам. Характерны изомерия положения тройной связи, изомерия углеродной цепи и межклассовая с диеновыми углеводородами; sp-гибридизация орбиталей атомов углерода при тройной связи. C_2-C_4 – газы; C_5-C_{15} – жидкости, от C_{16} – твердые вещества.

•Получение алкинов:

•Дегидрогалогенированием дигалогеналканов в спиртовом растворе щелочи или в расплаве щелочи (каждый галоген дает одну п-связь, в лаборатории):



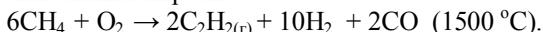
•Дегидрогенизацией алканов (термолиз, в промышленности):



•Гидролизом карбида кальция (Велер, в промышленности):



•Окислительным пиролизом:



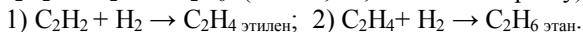
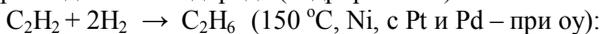
• Из ацетиленида:



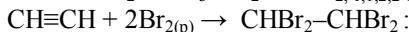
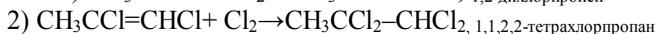
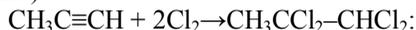
• **Свойства алкинов:**

• **Реакции присоединения** протекают в две стадии:

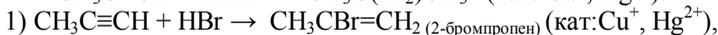
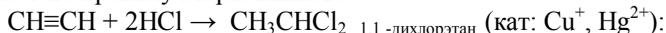
• Присоединение водорода (гидрирование):



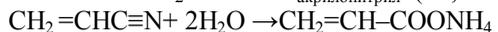
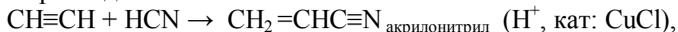
• Присоединение галогенов (в случае с бромной водой происходит обесцвечивание):



• Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование) протекает по правилу Марковникова:



• Присоединение синильной кислоты:



• Присоединение воды (гидратация) происходит по правилу Марковникова (реакция Кучерева, t, кат: HgSO_4 в 10 % H_2SO_4):

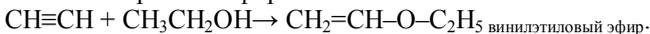
1) при гидратации ацетилена образуется ацетальдегид (уксусный альдегид):



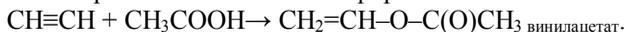
2) при гидратации других алкинов образуются кетоны:



• Присоединение спиртов происходит с разрывом одной π -связи и с образованием простых эфиров:



• Присоединение карбоновых кислот происходит с разрывом одной π -связи и образованием сложных эфиров:

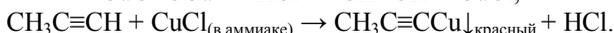
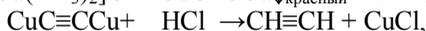
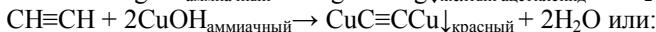


•Присоединение метаналя в присутствии щелочи:



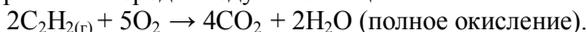
•**Реакции замещения:**

Атомы водорода в ацетилене легко замещаются с образованием ацетиленидов – проявление слабых кислотных свойств:

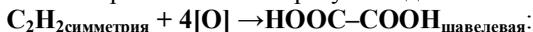


•**Окисление алкинов:**

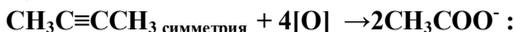
•Горят в кислороде воздуха коптящим пламенем:



•Мягкое окисление (холод, без разрыва С–С связи) в нейтральной или слабощелочной средах: образуются соли карбоновых кислот за счет нейтрализации кислоты образующейся щелочью, или в зависимости от положения тройной связи образуются дикетоны:



•Жесткое окисление (t, с разрывом тройной связи) в нейтральной среде протекает с образованием солей карбоновых кислот (вещества с симметричным строением дают одно вещество), карбонатов и гидрокарбонатов:



Образование карбонатов определяется реакциями:



Поэтому возможно образование как кислой, так и средней соли.

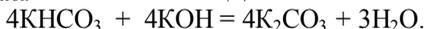
Рассмотрим окисление ацетилена:



На реакцию с 6 молями CO_2 расходуется 6 молей KOH и образуется также 6 молей кислой соли:



$v(\text{KOH})_{\text{остаток}} = 10 - 6 = 4$ моля. Далее имеет место реакция:

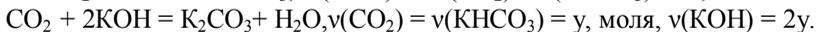
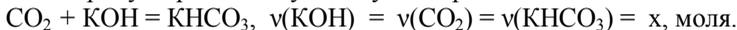


$v(\text{KOH}) = v(\text{KHCO}_3) = v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 4$ моля, $v(\text{KHCO}_3)_{\text{остаток}} = 6 - 4 = 2$ моля.

Таким образом, образуется: 2 моля KHCO_3 и 4 моля K_2CO_3 :



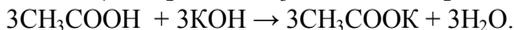
Попробуем решить эту задачу алгебраически:



$$\begin{cases} x + y = 6 \\ x + 2y = 10, \quad y = 4, \quad x = 2. \end{cases}$$

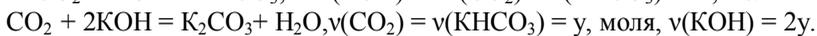
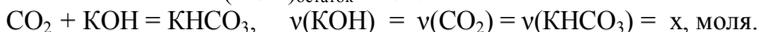
$v(\text{KHCO}_3)_{\text{остаток}} = 2$ моля, $v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 4$ моля.

Аналогично рассмотрим окисление пропина:



$v(\text{KOH}) = v(\text{CH}_3\text{COOH}) = v(\text{CH}_3\text{COOK}) = 3$ моля.

$v(\text{KOH})_{\text{остаток}} = 8 - 3 = 5$ молей.



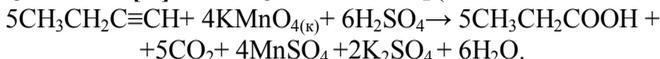
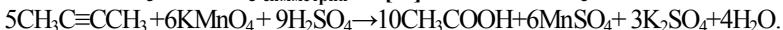
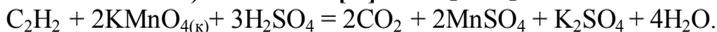
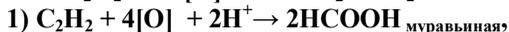
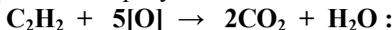
$$\begin{cases} x + y = 3 \\ x + 2y = 5, \quad y = 2, \quad x = 1. \end{cases}$$

$v(\text{KHCO}_3)_{\text{остаток}} = 1$ моль, $v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2$ моля.

Тогда окончательно получим:

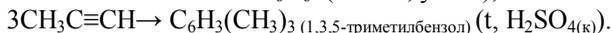
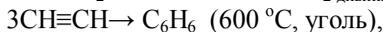
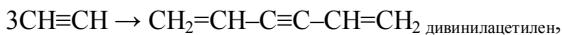


• Жесткое окисление (т, с разрывом $\text{C}-\text{C}$ -связи) в кислой среде ($\text{pH} < 7$) протекает с образованием карбоновых кислот (муравьиная быстро окисляется далее до углекислого газа), при этом вещества с симметричным строением образуют одно вещество:

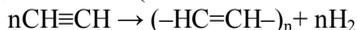


• Димеризация и тримеризация алкинов (кат: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl}$):

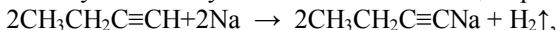




Полимеризация алкинов (кат: комплексные соли меди (I):



Отличить бутин-1 от бутина-2 можно с помощью реакций:

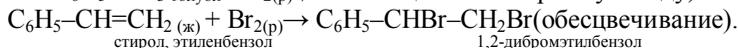
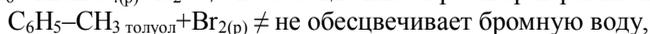
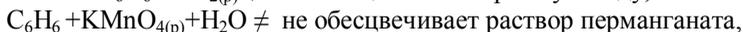
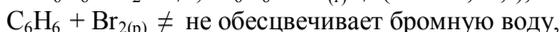
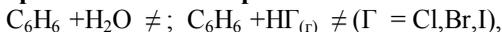


6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

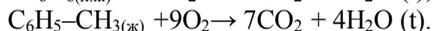
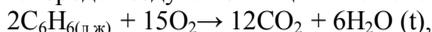
Общая формула аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$; sp^2 -гибридизация орбиталей всех атомов углерода в ароматическом кольце. Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы – бесцветные летучие жидкости; в воде не растворимы, ядовиты. Заместители I рода в ароматическом кольце (электронодоноры) – это орто-(преимущественно) и пара-ориентаты: OH, NH_2 , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , галогены; заместители II рода в ароматическом кольце (электроакцепторы) – это мета-ориентаты: $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}$, $-\text{CN}$. Бензол очень стоек к окислению, а его гомологи окисляются относительно легко.

•Свойства аренов

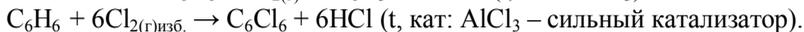
•Некоторые особенности аренов:



•Горят в кислороде воздуха коптящим пламенем:

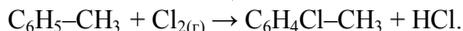


•Каталитическое галогенирование на холоде (электрофильное замещение):

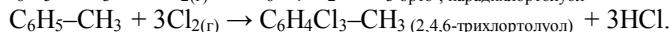
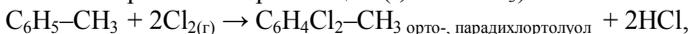


При галогенировании толуола образуется смесь орто- и параклортолуола (t, кат: FeCl_3 , идет легче, чем с C_6H_6), однако в одну реак-

цию писать орто- и пара-хлортолуол нельзя, т.к. может образоваться различное количество веществ:



• При избытке галогена можно получить ди- и тризамещенные в соответствии с правилами ориентации (t, кат: $AlCl_3$):



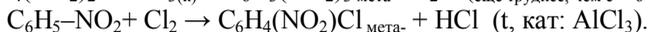
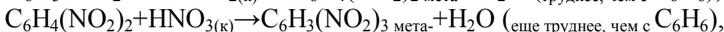
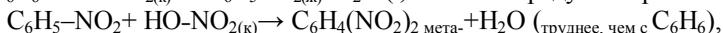
• При освещении (свет или УФ-облучение) происходит присоединение галогенов к бензолу:



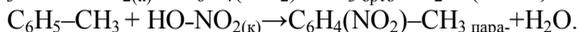
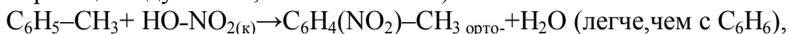
При этих условиях в гомологах бензола происходит замещение в боковой цепи:



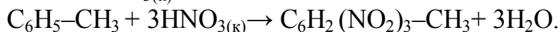
• **Нитрование** проводят нитрующей смесью концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 (реакции замещения, для наглядности HNO_3 записывают в виде $HO-NO_2$, NO_2 – метаориентат):



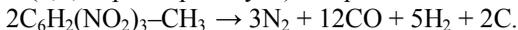
• При нитровании толуола образуется смесь орто- и паранитротолуола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количество веществ продуктов может быть разным; эти реакции идут легче, чем с бензолом):



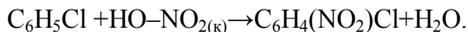
• В избытке $HNO_{3(k)}$:



• Троил (2,4,6-тринитротолуол) – взрывчатое вещество:

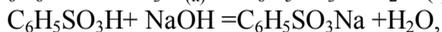
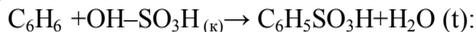


• При нитровании хлорбензола также образуется смесь орто- и паранитрохлор-бензола:

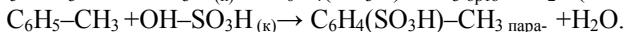


• **Сульфирование:**

Реакции замещения с образованием бензолсульфо кислоты (сульфобензол):

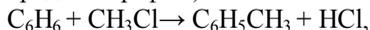


• При сульфировании толуола образуется смесь орто- и параметилсульфобензола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количество веществ продуктов может быть разным в зависимости от температуры). Эти реакции идут легче, чем с бензолом:

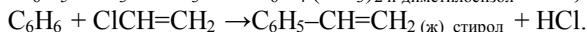
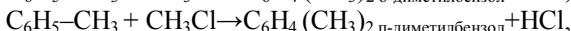


• **Каталитическое алкилирование:**

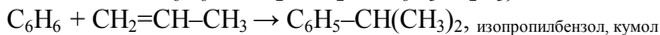
• Алкилирование галогеналканами (t, кат: AlCl_3 , электрофильное замещение, реакции Фриделя–Крафтса):



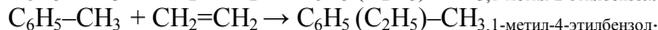
В случае с толуолом образуется смесь орто- и парадиметилбензола (не совсем правильно писать оба продукта в одно уравнение реакции, так как количество веществ продуктов в зависимости от температуры может быть разным; эти реакции идут легче, чем с бензолом):



• **Каталитическое алкилирование алкенами (t, кат: AlCl_3 или серная кислота):**



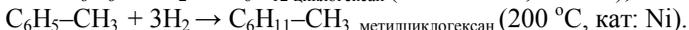
С толуолом образуется смесь орто- и параизомеров:



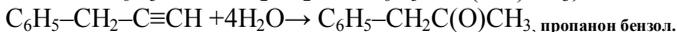
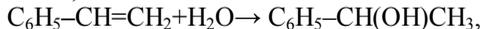
• Алкилирование по реакции Вюрца:



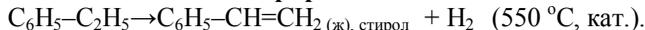
• **Каталитическое гидрирование (присоединение водорода):**



• **Каталитическая гидратация гомологов бензола (t, кат: HgSO_4 в 10% H_2SO_4):**

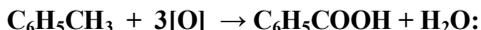


• **Каталитическое дегидрирование гомологов бензола:**



• **Окисление гомологов бензола:**

• Мягкое окисление на холоде без разрыва C–C-связи боковой цепи:

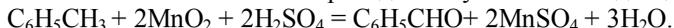


В нейтральной среде происходит нейтрализация кислоты щелочью:
 $C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$ (кипячение),
 $C_6H_4(CH_3)_2 + 4KMnO_4 \rightarrow C_6H_4(COOK)_2 + 4MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$.

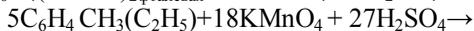
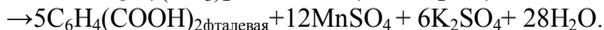
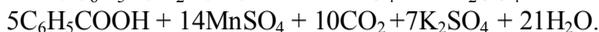
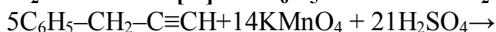
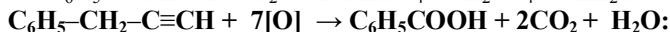
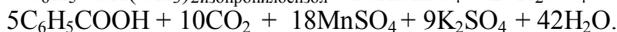
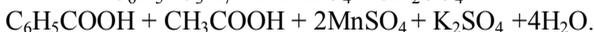
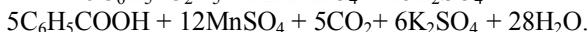
Стирол в мягких условиях подвергается мягкому окислению по реакции Вагнера:



Более мягкие окислители переводят толуол в бензальдегид:



•**Жесткое окисление** в кислой среде (t) сильными окислителями с разрывом боковой цепи:



•**Жесткое окисление** в нейтральной среде (t) сильными окислителями с разрывом боковой цепи (образуется средняя соль-щелочь в избытке):



Для прямого введения гидроксильной группы в бензольное кольцо используют пероксид водорода в присутствии катализаторов (солей железа (II) или меди (II)):



• Полимеризация стирола:

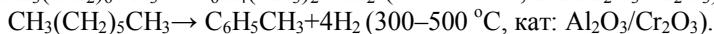
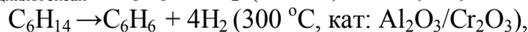
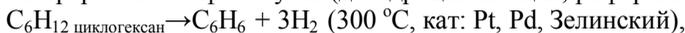
(оргстекло, изоляторы, трубы, тара, пенопласт):



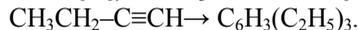
•Получение бензола и его гомологов:

•В промышленности:

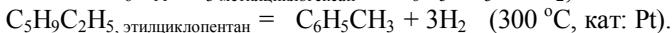
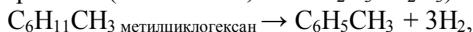
•Переработка нефти и угля (дегидроциклизация, риформинг),



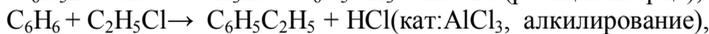
•Тримеризация (600 °С, раскаленный уголь):



•Дегидрирование(300-500 °С, кат: Al₂O₃/Cr₂O₃):



•В лаборатории:

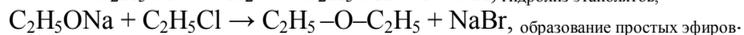


7. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ C_nH_{2n+1}OH

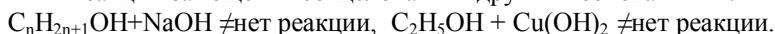
Предельные одноатомные спирты C_nH_{2n+1}OH или C_nH_{2n+2}O проявляют слабые кислотные свойства, ослабевающие с увеличением молекулярной массы, но лакмус не окрашивают. Для них характерна межмолекулярная водородная связь, что обуславливает их высокую t_{кип}. Спирты C₁–C₁₁ – жидкости, от C₁₂ – твердые вещества; низшие спирты до бутанола смешиваются с водой в любых соотношениях, а высшие от додеканола – не растворяются. Характерны изомерия цепи и изомерия положения OH-группы, межклассовая изомерия; изомеры простым эфирам; sp³-гибридизация орбиталей атомов углерода; структура (= C–OH) неустойчива, перестраивается в устойчивую альдегидную структуру (–CHO); структура (–C(OH)₂) также неустойчива; перестраивается в структуру (–C=O) с образованием воды. Сивушное масло на 99 % состоит из пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов, 1 % составляют высшие спирты (C₆–C₉) и жирные кислоты.

•Свойства спиртов:

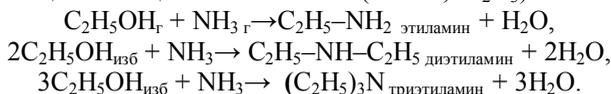
•Реакции замещения с активными металлами:



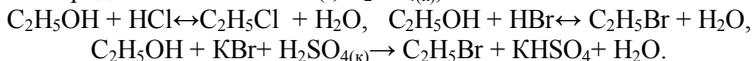
•Реакции замещения со щелочами и другими основаниями:



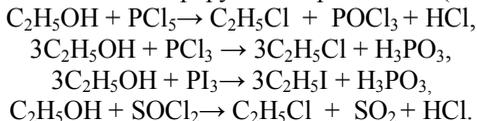
• Реакции замещения с аммиаком (300 °С, Al₂O₃):



• Реакции нуклеофильного замещения с галогеноводородами и бескислородными кислотами (t, H₂SO_{4(к)}):

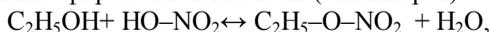


• Реакции замещения с хлорирующими реагентами (PCl₅, PCl₃ и SOCl₂):

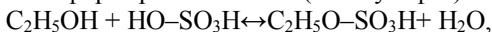


• Реакции **этерификации** (замещение) с образованием сложных эфиров (кат: H₂SO_{4(к)}):

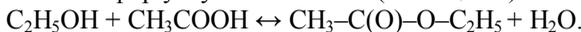
– этиловый эфир азотной кислоты (этилнитрат):



– этиловый эфир серной кислоты (этилсульфат):



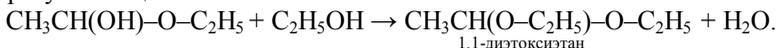
– этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат):



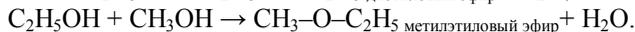
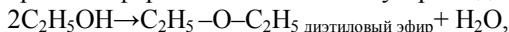
• Реакции присоединения альдегидов с образованием полуацеталей:



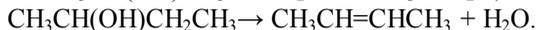
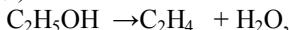
В избытке спирта и в присутствии катализатора (хлороводород) образуются ацетали:



• Реакции дегидратации при t ≤ 140 °С (кат: H₂SO_{4(к)}) протекают с образованием простых эфиров за счет межмолекулярной дегидратации:



• Реакции дегидратации при t > 140 °С (170–180°С, кат: H₂SO_{4(к)}) протекают с образованием алкенов за счет внутримолекулярной дегидратации по правилу Зайцева (водород отщепляется от менее гидрированного углерода):

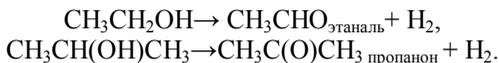


• Реакция дегидратации и дегидрирования (425 °С, кат: MgO/ZnO):



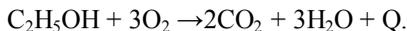
• Реакции дегидрирования с разрывом связей O–H и C–H (t, Cu).

При этом первичные спирты образуют альдегиды, а вторичные – кетоны:



Внимание! Третичные спирты не дегидрируются.

• Реакции окисления кислородом воздуха (горят синеватым пламенем):

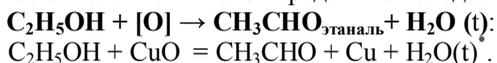


• Окисление первичных спиртов сильными окислителями приводит к образованию альдегидов, которые далее легко окисляются до кислот. Поэтому альдегиды из первичных спиртов получают окислением при температуре кипения альдегида. Испаряясь, альдегиды не успевают окислиться.

• В избытке окислителя (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в любой среде первичные спирты окисляются до карбоновых кислот или их солей, а вторичные – до кетонов.

• Третичные спирты в этих условиях не окисляются, а метиловый спирт окисляется до углекислого газа. Все реакции идут при нагревании:

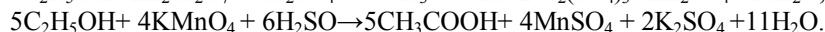
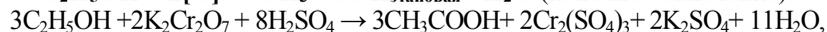
• Неполное окисление в кислой среде и на холоде:



* Качественная реакция на спирты.



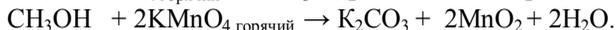
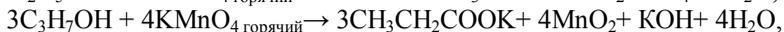
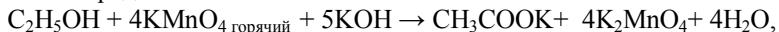
• При использовании концентрированных растворов окислителей альдегиды далее окисляются до кислот:



При этих условиях муравьиный альдегид легко окисляется до муравьиной кислоты, далее – до угольной (полное окисление):

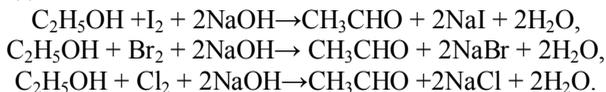


Окисление в щелочной и нейтральной средах приводит к образованию средних солей:

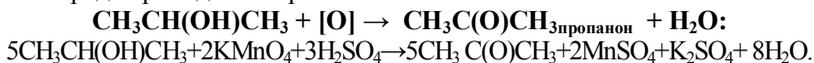


• Реакции окисления первичных спиртов щелочными растворами галогенов основаны на образовании солей иодно-, бромно- и хлорноватистой кислот, которые являются сильными окислителями, однако их

концентрация в растворе незначительна, поэтому спирты окисляются до альдегидов:

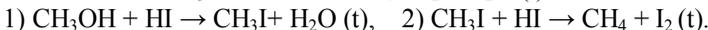


• Окисление вторичных спиртов сильными окислителями в кислой среде приводит к образованию кетонов:



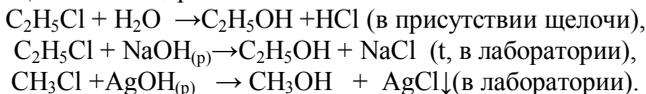
Внимание! Окисление третичных спиртов возможно только при очень жестких условиях.

• Восстановление спиртов йодоводородом:

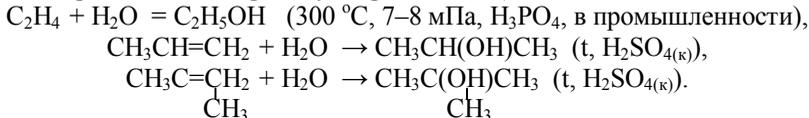


• **Получение одноатомных спиртов:**

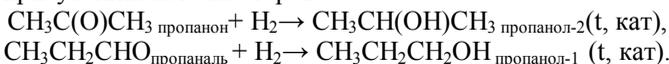
• Щелочным гидролизом галогеналканов:



• Гидратацией алкенов (кат: H_3PO_4 или H_2SO_4 , присоединение воды происходит по правилу Марковникова):



• Восстановлением альдегидов и кетонов водородом (гидрирование) в присутствии катализаторов:



• Из синтез-газа (в промышленности):



• Сбраживанием сахаристых веществ:

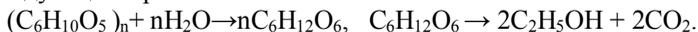
Спиртовое брожение глюкозы с помощью ферментов:



Ферментативный гидролиз сахарозы с последующим брожением глюкозы:



Ферментативный гидролиз крахмала (150–170 °C, $\text{H}_2\text{SO}_{4(0,1-0,4\%)}$) с последующим брожением глюкозы:



• Жесткое окисление в кислых растворах KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

• Реакции отщепления:

• Внутримолекулярная дегидратация с образованием альдегида:
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}]_{\text{виниловый}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (t, H_2SO_4).

• Межмолекулярная дегидратация с образованием диэтиленгликоля:
 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

• Качественная реакция на многоатомные спирты, отличающая их от одноатомных спиртов:

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cu}_{\text{ярко-синий р.}} + 2\text{H}_2\text{O}$ (NaOH , OY).

• Получение двухатомных спиртов:

• По реакции Вагнера:

$3\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$,

$3\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$.

• Щелочным гидролизом дигалогеналканов:

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ (в щелочном растворе),

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$,

$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NaCl}$.

• Каталитической гидратацией этиленоксида:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

• Предельные трехатомные спирты $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$

Глицерин: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ или $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)$

(1,2,3-тригидроксипропан или пропантриол-1,2,3).

• Реакции замещения водорода гидроксильной группы:

• Реакции с активными металлами и гидроксидами тяжелых металлов:

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{Na} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{ONa})_3$ тринатрийглицерат + $3/2\text{H}_2$,

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{O}_2\text{Cu}_{\text{глицерат}} + 2\text{H}_2\text{O}$ (в р-ре NaOH).*

*ярко-синий раствор при нагревании не изменяется.

• Реакции с кислотами с образованием сложных эфиров (этерификация):

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{HO}-\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (кат: H_2SO_4).*

*нитроглицерин, тринитроглицерин – взрывчатое вещество.

• Разложение нитроглицерина со взрывом:

$4\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{N}_2 + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

При приеме нитроглицерина в организме протекают процессы:

1) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3$,

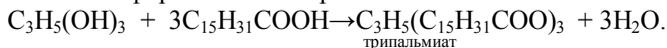
2) $3\text{Fe}^{2+}_{\text{гемоглобин}} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.*

* NO в крови расширяет сосуды и облегчает боли при стенокардии.

• Реакции с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров:



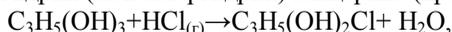
Сложные эфиры высших карбоновых кислот называют жирами:



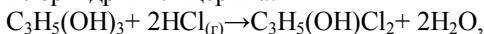
• Реакции замещения гидроксильной группы

галогеноводородами или галогенидами фосфора:

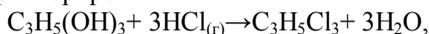
1) 2-хлоргидрин (моноклоргидрин) глицерина (преимущественно):



2) 1,2-дихлоргидрин глицерина:



3) 1,2,3-трихлорпропан:



• Реакция отщепления:

• Дегидратация с образованием токсичного акролеина (t, в присутствии KHSO_4 в качестве водоотнимающего средства):



• Реакции окисления:

Являясь одновременно первичным и вторичным спиртом, глицерин при окислении образует смесь соответствующего альдегида и кетона, и даже кислоты.

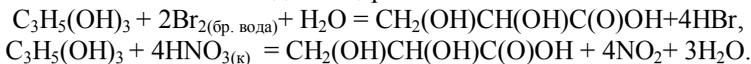
• Мягкое окисление первичного углерода до глицеринового альдегида:



• Мягкое окисление вторичного углерода до 1,2-дигидроксиацетона:



• Мягкое окисление до глицериновой кислоты:



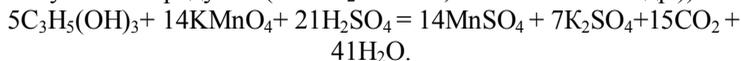
• Мягкое окисление до тартрановой кислоты:



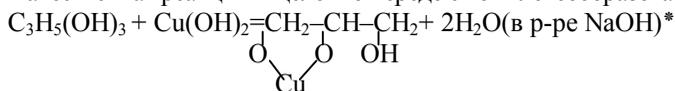
• Мягкое окисление до мезоксалевой кислоты $(\text{COOH})_2\text{CO}$:



• Жесткое окисление в кислом растворе KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (легко окисляется до углекислого газа и воды, но иногда удается выделить и промежуточные продукты ($\text{HOCH}_2-\text{COOH}$, $\text{HOOC}-\text{COOH}$ и др.)):



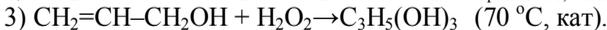
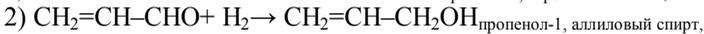
• Качественная реакция в щелочной среде с комплексообразованием:



* Ярко-синий раствор глицерата меди(II) при нагревании не изменяется.

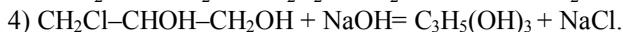
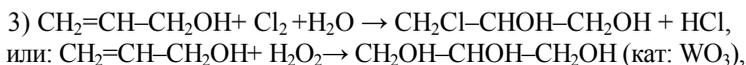
• Получение глицерина:

• Из пропилена:

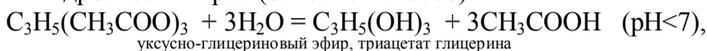


• Из пропилена:

1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ (440–500 °С, замещение),



• Гидролизом жиров (основной способ):

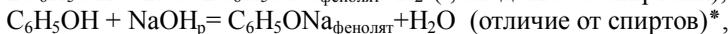


9. ФЕНОЛЫ

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – гидроксилбензол (карболовая кислота) – бесцветное кристаллическое вещество. Слабая кислота, слабее даже угольной, но в сравнении со спиртами более сильная кислота, что объясняется отрицательными индукционным и мезомерным эффектами. Диссоциирует обратимо по кислотному типу (отличие от спиртов), не окрашивает лакмус. Антисептик, содержится в черном чае, ядовит, мало растворим в воде; OH-группа – орто- и параориентат. Характерны изомерия положения заместителей в бензольном кольце и изомерия боковой цепи. Вследствие образования водородных связей обладают высокой температурой кипения и плавления.

• Свойства фенола:

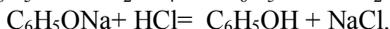
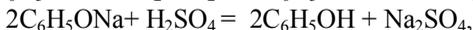
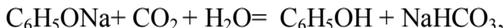
• Кислотные свойства:





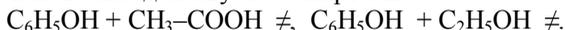
*Феноляты в концентрированных водных растворах гидролизуются очень слабо (отличие от алкоголятов), так как реакция нейтрализации фенола щелочью сильно смещена вправо, поэтому заметный гидролиз может быть только при сильном разбавлении. Спирты же со щелочами не реагируют, поэтому алкоголяты подвергаются сильному гидролизу.

** Даже слабая угольная кислота вытесняет карболовую кислоту из растворов солей:

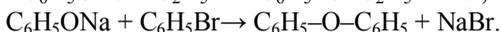
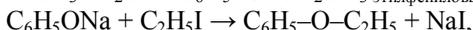
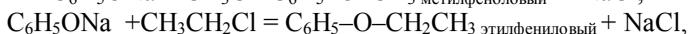
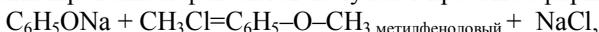


• Реакции с образованием простых и сложных эфиров:

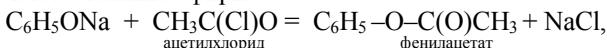
• C_6H_5OH непосредственно не этерифицируется карбоновыми кислотами и не взаимодействует со спиртами:



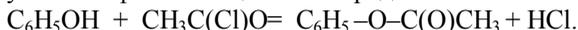
• Алкилированием фенолятов получают простые эфиры:



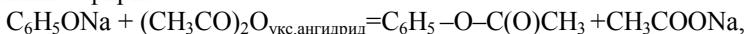
• Из фенолятов и галогенидов (галогенангидрид) карбоновых кислот получают сложные эфиры:



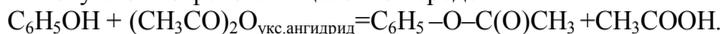
или их получают из фенола в щелочной среде:



• Из фенолятов и ангидридов карбоновых кислот получают сложные эфиры:

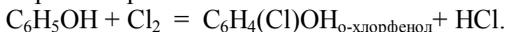


или их получают из фенола в щелочной среде:



• Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце фенола протекают легче, чем в бензоле:

• Галогенирование идет по двум направлениям с образованием в смеси орто- и параизомеров:

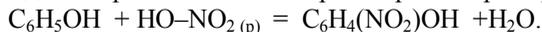


Записывать оба продукта в одну реакцию нельзя, т.к. в зависимости от температуры они могут образоваться в различных соотношениях. При комнатной температуре в основном образуется о-хлорфенол.

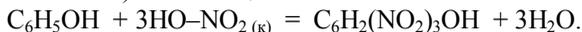
• **С бромной водой образуется сразу трехзамещенный продукт:**



• Нитрование фенола разбавленной азотной кислотой в присутствии $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ приводит к образованию смеси орто- параизомеров при оу:



• Нитрование фенола концентрированной азотной кислотой протекает в присутствии $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ с образованием 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота) желтого цвета:

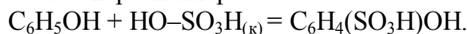


Присутствие электрооакцепторных заместителей в орто- и пара-положениях облегчает реакции нуклеофильного замещения группы OH:

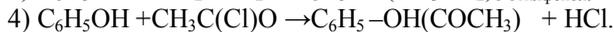
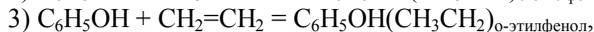
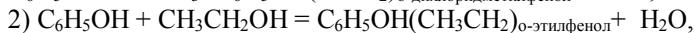


• Сульфирование:

В смеси соотношение орто- и пара-фенолсульфокислот определяется температурой реакции: при 25 °С образуется в основном орто-изомер, а при 100 °С – пара-изомер:



• Алкилирование фенола (в присутствии протонных кислот H_2SO_4 , H_3PO_4 или кислот Льюиса AlCl_3 , BF_3 в смеси образуются о- и п-изомеры, при оу образуется в основном о-изомер, при 100 °С – п-изомер):

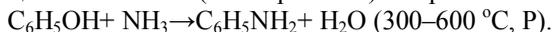


• **Реакции присоединения с разрывом π-кольца:**

• Гидрирование с образованием циклогексанола:



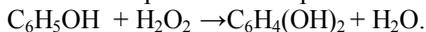
• Реакция с аммиаком (аминирование) с образованием анилина:



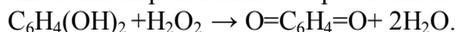
• Окисление фенола:

При окислении фенола пероксидом водорода в присутствии железного катализатора получается орто-бензохинон через промежуточное образование пирокатехина:

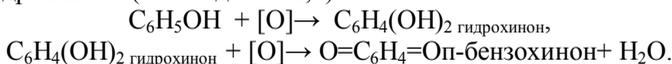
• Реакция окисления с образованием пирокатехина (бенздиола-1,2):



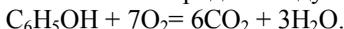
• Реакция окисления пирокатехина с образованием о-бензохинона:



•Сильные окислители ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, броматы $KBrO_3$, H_2SO_4) окисляют фенол до пара-бензохинона через промежуточное образование гидрохинона (бенздиола-1,4):

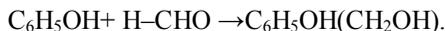


•Попадая в воду, фенол окисляется растворенным в ней кислородом, аналогично окисляется кислородом воздуха:

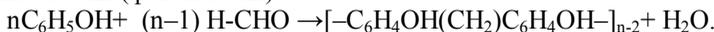


•**Реакция конденсации с формальдегидом в кислой среде:**

В мягких условиях удается выделить орто- и пара-гидроксиметилфенолы:



В более жестких условиях фенол с формальдегидом образует высокомолекулярные продукты поликонденсации – фенол-формальдегидные смолы (фенопласты):

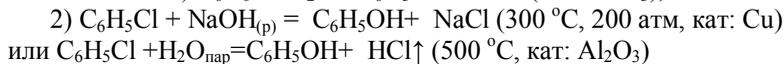


•**Реакция конденсации с кетонами (катализатор):**

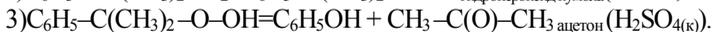
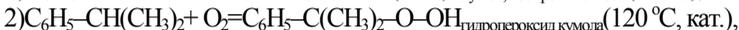
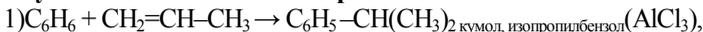


•**Получение фенола**

•**По схеме:**



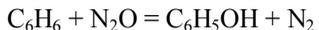
•**Кумольным способом из пропилена и бензола:**



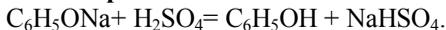
Реакции (2) и (3) обычно суммируют в одну реакцию:



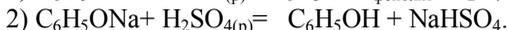
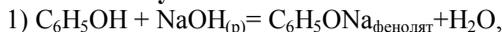
•**Прямым окислением бензола:**



•**Из фенолята натрия:**



•**Из каменноугольной смолы:**

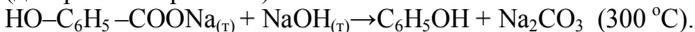


•**Сплавлением солей бензолсульфокислоты со щелочами:**



• **Сплавлением салицилата натрия со щелочью**

(декарбоксилирование):



• **Щелочным гидролизом галогенбензола:**

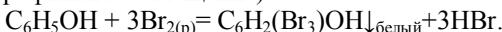


• Фенолы получают из ароматических кислот, пропуская в реактор водяной пар и воздух при температуре 200–300 °С в присутствии солей меди (II):

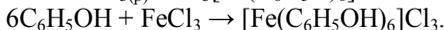
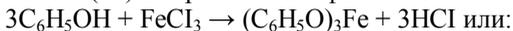


• **Качественные реакции на фенол:**

• Обесцвечивание бромной воды с образованием 2,4,6-трибромфенола (электрофильное замещение):



• Окрашивание раствора в фиолетовый цвет при добавлении раствора хлорида железа (III) с образованием фенолята железа:



* При добавлении сильной кислоты окраска исчезает.

Некоторые представители фенолов:



1,2-дигидроксибензол (орто-дигидроксибензол, пирокатехин)



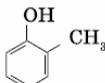
1,3-дигидроксибензол (мета-дигидроксибензол, резорцин)



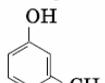
1,4-дигидроксибензол (пара-дигидроксибензол, гидрохинон)



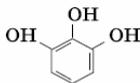
фенол (гидроксибензол)



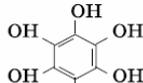
2-метилфенол (орто-крезол)



3-метилфенол (мета-крезол)



1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)



гексагидроксибензол

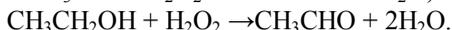
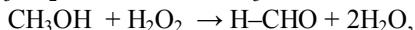
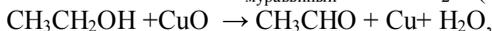
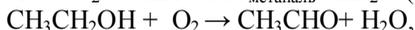
10. АЛЬДЕГИДЫ R-CHO

Простейший представитель – метаналь – ядовитый газ. Его 40 % раствор называется формалином. Альдегиды C₂–C₁₄ – жидкости, далее – твердые вещества. Альдегиды C₁–C₃ хорошо растворяются в воде,

имеют резкий запах, а высшие альдегиды C_8-C_{12} – душистые вещества. Карбонильный атом углерода испытывает sp^2 -гибридизацию, связь С–О поляризована сильнее, чем в спиртах, и более реакционноспособна. Для альдегидов характерны изомерия углеродной цепи и межклассовая изомерия с кетонами.

•Получение альдегидов:

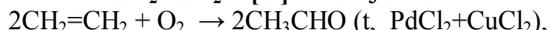
•Каталитическим окислением первичных спиртов:



•Каталитическим окислением алканов:



•Каталитическим окислением алкенов по схеме:



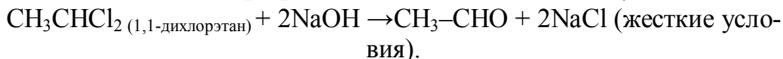
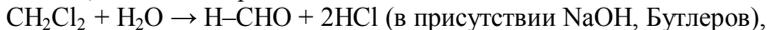
•Каталитическим дегидрированием первичных спиртов:



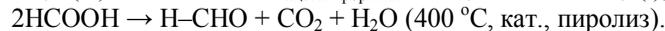
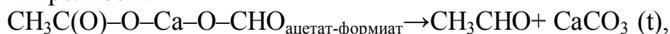
•Каталитической гидратацией ацетилен (реакция Кучерева):



•Щелочным гидролизом дигалогеналканов:



•Пиролизом:

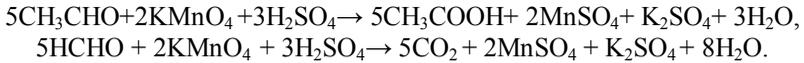


•Получение ароматических альдегидов из хлорангидридов кислот в среде бензола, толуола и других ароматических углеводородов:

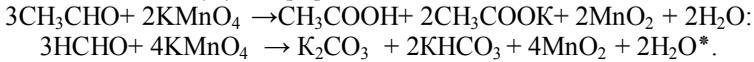


•Свойства альдегидов:

•Окисление альдегидов сильными окислителями в кислой среде:

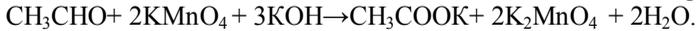


• Окисление альдегидов сильными окислителями в нейтральной среде:



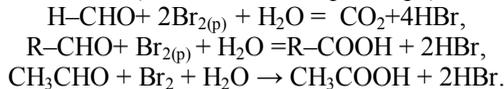
* Щелочь, которая образуется, нейтрализует углекислый газ с образованием кислых и средних солей.

• Окисление альдегидов сильными окислителями в щелочной среде:



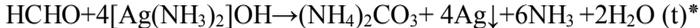
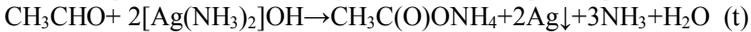
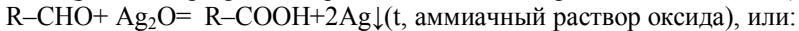
• Окисление альдегидов мягкими окислителями:

1) бромной водой (обесцвечивание раствора):



2) аммиачным раствором оксида серебра:

(реакция серебряного зеркала – качественная реакция на альдегиды):



* Метановая кислота быстро окисляется до углекислого газа, который и дает соли с аммиаком.

3) свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

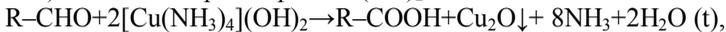
(реакция медного зеркала – качественная реакция на альдегиды):



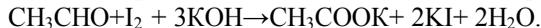
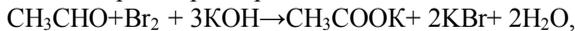
Обычно $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получают в растворе в ходе реакции:



4) аммиачным раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



5) щелочным раствором брома или йода:



• Каталитическое окисление кислородом воздуха:

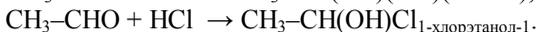
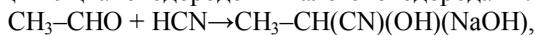


• **Реакции присоединения к карбонилу с разрывом π -связи:**

• Каталитическое восстановление альдегидов водородом (гидрирование):



• Реакции с циановодородом и галогеноводородами:



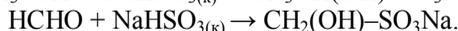
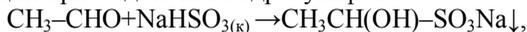
• Реакции со спиртами с образованием полуацеталей и ацеталей:



1-этоксигэтанол-1, полуацеталь, неполный простой эфир



• Реакции присоединения гидросульфита:



• Реакция с водой (при $\text{pH} > 7$ или $\text{pH} < 7$) – обратимая, равновесие сильно смещено влево:

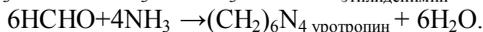
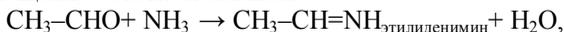


* Согласно правилу Эльтекова – Эрленмейера, 1,1-диолы неустойчивы. Гидратация наблюдается в существенной степени лишь для низших альдегидов. В присутствии заместителей с отрицательным индукционным эффектом 1,1-диолы становятся устойчивыми и могут быть выделены:



• Реакции замещения кислорода карбонильной группы:

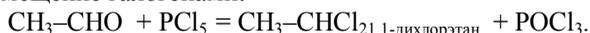
• Замещение остатком аммиака:



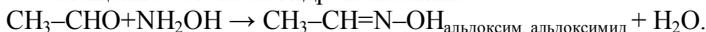
Уротропин (гексаметилентетрамина) – дезинфицирующее средство.



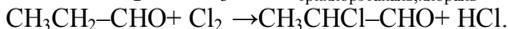
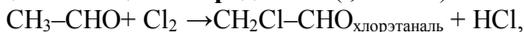
• Замещение галогенами:



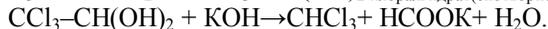
• Замещение остатком гидросиламина:



• Реакции замещения в радикале (t, кат: Ni):

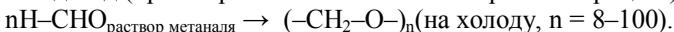


Галогенальдегиды подвергаются гидролизу:

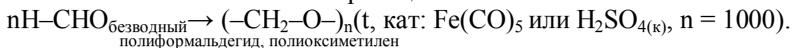


• Полимеризация:

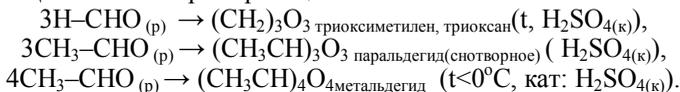
При стоянии или испарении (концентрировании) образуется параформальдегид (при нагревании имеет место обратный процесс):



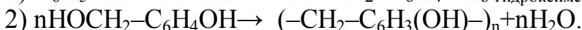
•Каталитическая полимеризация:



•Циклическая тримеризация:



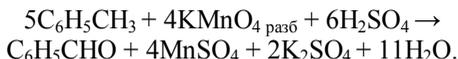
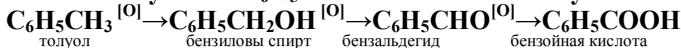
•Поликонденсация:



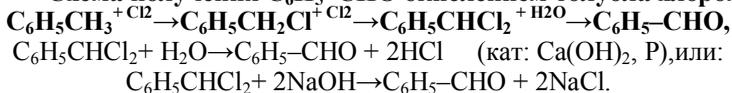
•Бензойный альдегид (бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$)

бесцветная жидкость с запахом горького миндаля; легко окисляется на воздухе до кристаллов бензойной кислоты; в виде гликозида содержится в горьком миндале, листьях черемухи, косточках абрикосов, персиков, слив.

•Схема получения $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ окислением толуола:



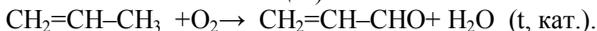
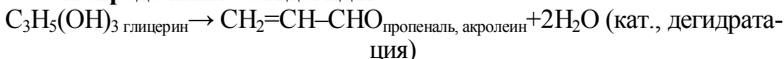
•Схема получения $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ окислением толуола хлором:



•Окисление бензальдегида кислородом воздуха при стоянии:



Непредельные альдегиды



11. КЕТОНЫ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Для кетонов характерны изомерия углеродной цепи, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами. Низшие кетоны – жидкости, а высшие – твердые вещества. Ацетон – хорошо растворимая в воде бесцветная жидкость; растворимость остальных уменьшается с увеличением Мг. sp^2 -гибридизация карбонильного углерода и sp^3 -гибридизация остальных углеродных атомов.

Карбонильная группа $-\text{C}=\text{O}$ – реакционноспособна.

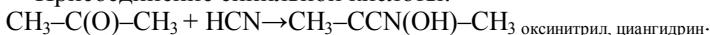
•Свойства кетонов

•Реакции присоединения по карбонильной группе:

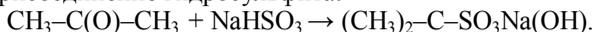
•Каталитическое гидрирование с образованием вторичных спиртов:



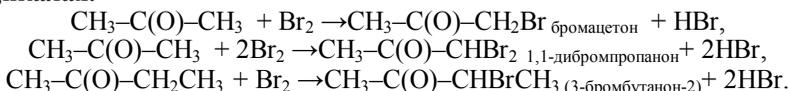
•Присоединение синильной кислоты:



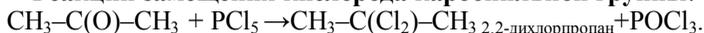
•Присоединение гидросульфита:



•Реакции замещения атомов водорода в α -положении в радикалах:

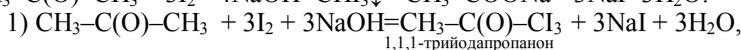


•Реакции замещения кислорода карбонильной группы:

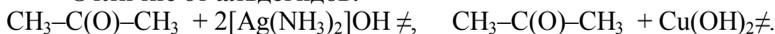


•Реакции окисления кетонов:

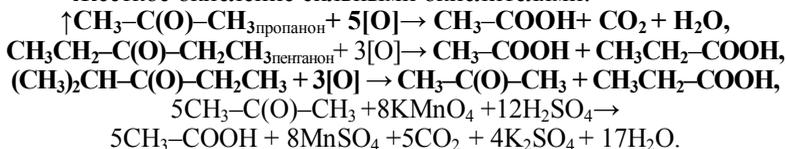
•Окисление щелочными растворами галогенов:



•Отличие от альдегидов:

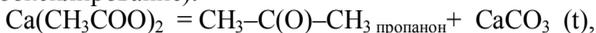


•Жесткое окисление сильными окислителями:

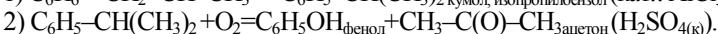


•Получение кетонов:

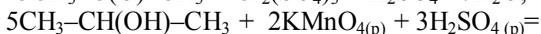
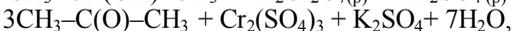
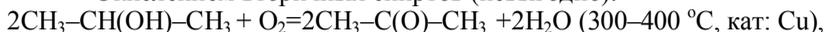
•Из кальциевых солей карбоновых кислот путем сухой перегонки (декарбоксилирование):



•Из пропилена и бензола кумольным способом:



•Окислением вторичных спиртов (невыгодно):



- Гидратацией ацетилена водяным паром:
 $2\text{CH}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2(400-600\text{ }^\circ\text{C, кат.})$
- Гидратацией гомологов ацетилена:
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ (кат: HgSO_4 в H_2SO_4).
- Дегидрированием вторичных спиртов (невыгодно):
 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 = \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_2$ (t, кат).
- Щелочным гидролизом дигалогеналканов:
 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl}_2)-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + 2\text{HCl}$ (в щелочной среде),
или $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl}_2)-\text{CH}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + 2\text{NaCl}$.
- Пропусканием паров уксусной кислоты над катализатором:
 $2\text{CH}_3-\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (t, кат).

12. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ – общая формула предельных кислот; C_1-C_3 – хорошо растворимы в воде подвижные жидкости с резким запахом; C_4-C_9 – плохо растворимы в воде маслянистые жидкости с резким запахом; от C_{10} – не растворимые в воде твердые вещества без запаха. Сила кислот и растворимость убывают по мере увеличения молекулярной массы: метановая – кислота средней силы, в 10 раз сильнее уксусной, остальные – слабые; ароматические кислоты сильнее алифатических. Характерны: наличие межмолекулярной водородной связи; только изомерия углеродной цепи, изомерны сложным эфирам. $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ – кислоты с одной двойной связью, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ – с двумя двойными связями.

Гомологические ряды карбоновых кислот

Предельные одноосновные кислоты		
HCOOH	муравьиная	метановая
CH_3COOH	уксусная	этановая
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	пропионовая	пропановая
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	масляная	бутановая
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	валериановая	пентановая
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	капроновая	гексановая
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$	ундециловая	ундекановая
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	лауриновая	додекановая
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пальмитиновая	гексадекановая
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$	маргариновая	гептановая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	стеариновая	октадекановая
Непредельные одноосновные кислоты		
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	акриловая	пропеновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая	октадекеновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	линолевая	октадекадиеновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	линоленовая	октадекатриеновая
Двухосновные предельные кислоты		
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	шавелевая	этандиовая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	малоновая	пропандиовая
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	янтарная	бутандиовая
Оксикислоты		
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	молочная	α -оксипропановая, 2-гидроксипропановая
Ароматические кислоты		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	бензойная	бензолкарбоновая
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ <small>o-изомер</small>	фталевая	1,2-бензолдикарбоновая
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ <small>p-изомер</small>	терефталевая	1,4-бензолдикарбоновая

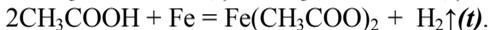
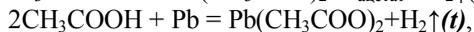
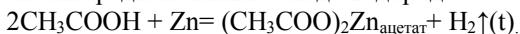
•Химические свойства карбоновых кислот

•Кислотные свойства

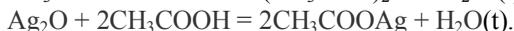
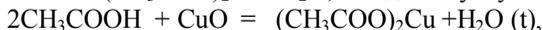
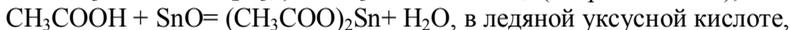
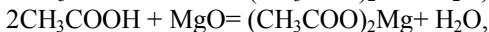
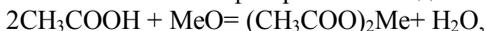
•Реакции с активными металлами протекают при ОУ:



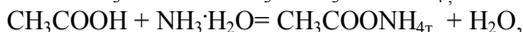
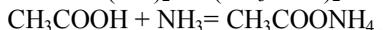
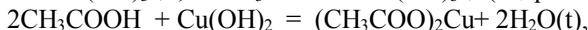
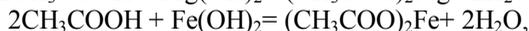
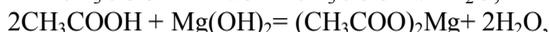
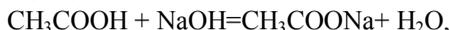
С металлами средней активности до водорода:



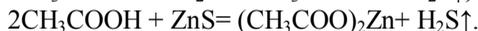
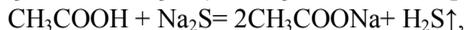
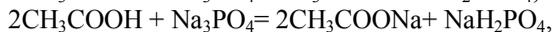
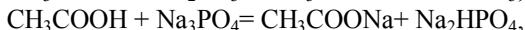
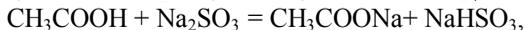
•Реакции с основными и амфотерными оксидами:



•Реакции с основаниями:



•Реакции с солями более слабых кислот(t):



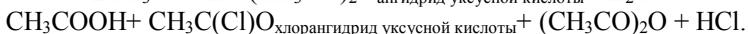
•Реакции замещения водорода в α -положении в радикале:



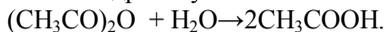


• Реакции с участием ОН-группы:

• Межмолекулярная дегидратация (t, P₂O₅ или H₂SO₄) и дегидрогалогенирование с образованием ангидридов кислот:



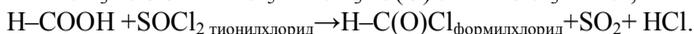
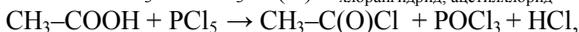
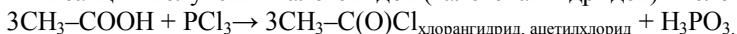
Ангидриды кислот гидролизуются:



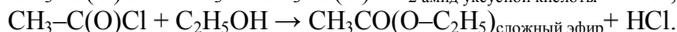
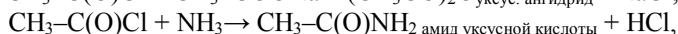
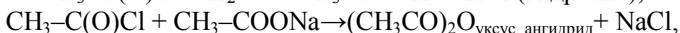
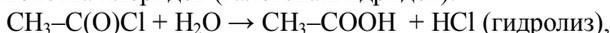
Ангидриды кислот образуют сложные эфиры:



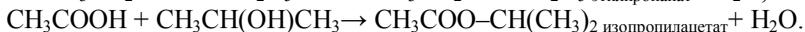
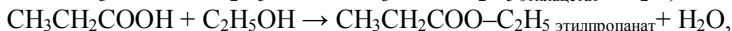
• Реакции получения галогенидов (галогенангидридов) кислот:



• Свойства хлоридов (галогенангидридов):



• Реакции этерификации с образованием сложных эфиров, t, H₂SO_{4(к)}):

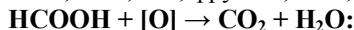


• Взаимодействие с аммиаком при нагревании:

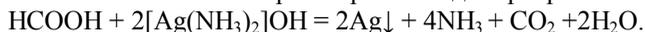


• Реакции окисления, характерные только для метановой кислоты:

Особенность метановой кислоты заключается в том, что содержит еще и альдегидную группу, которая легко окисляется. Поэтому она, подобно альдегидам, обладает сильными восстановительными свойствами, окисляясь до конечного продукта. Муравьиная кислота обладает антисептическим действием, содержится в теле муравьев, комаров, едких выделениях пчел, крапиве, хвое, ели, фруктах, поте, моче и крови.



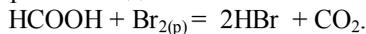
• Окисление аммиачным раствором оксида серебра:



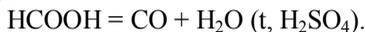
• Окисление свежееосажденным гидроксидом меди (II):



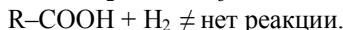
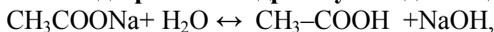
- Окисление бромной водой:



- Дегидратация:



- Соли кислот подвергаются гидролизу и создают щелочную среду:

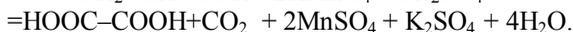


- Окисление непредельных карбоновых кислот:

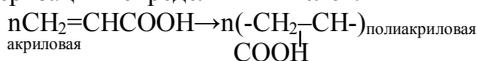
- Мягкое окисление:



- Жесткое окисление с разрывом двойной связи с образованием кислот и /или кетонов:



- Полимеризация непредельных кислот:

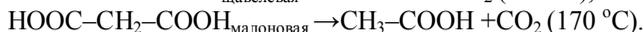
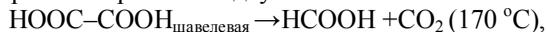


- Получение карбоновых кислот:

- Из солей карбоновых кислот:



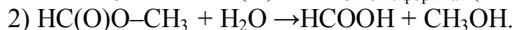
- Декарбоксилированием двухосновных кислот:



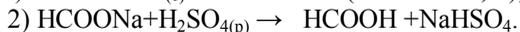
- Из монооксида углерода (дешевый промышленный метод):



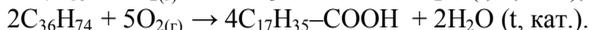
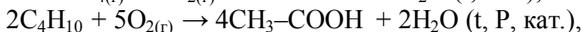
- Разработан более дешевый метод:



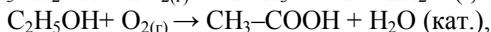
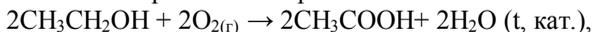
- В расплаве щелочи (в промышленности):



- Окислением углеводородов (в промышленности):

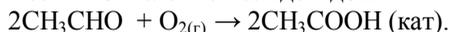


- Окислением первичных спиртов:





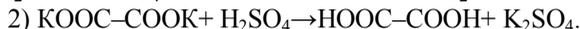
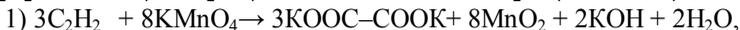
•Каталитическим окислением альдегидов:



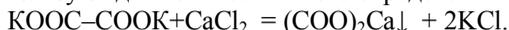
•Окислением этандиола –1,2 получают щавелевую кислоту:



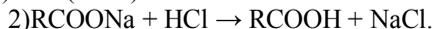
•Мягким окислением ацетилена получают щавелевую кислоту:



Щавелевая кислота в виде соли обнаружена в щавеле – это белое кристаллическое вещество, значительно сильнее одноосновных карбоновых кислот. Ее кальциевая соль (оксалат) трудно растворим в воде, поэтому ее используют для количественного определения кальция:



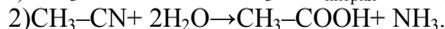
•Щелочным гидролизом сложных эфиров (омыление):



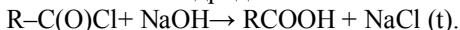
•Щелочным гидролизом трехгалогенпроизводных:



•Из моногалогенпроизводных:



•Гидролизом галогенангидридов:



•Оксосинтезом:

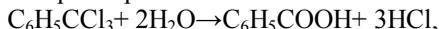


•Ароматические кислоты

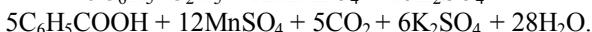
Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, хорошо – в горячей. Обладает бактерицидными свойствами, образует соли и сложные эфиры. Карбоксильная группа ($-\text{COOH}$) является метаориентатом (электронно-акцептор).

•Способы получения:

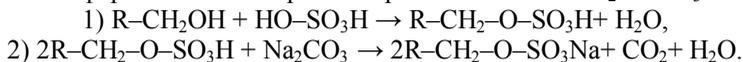
•Гидролизом трихлорметилбензола:



•Окислением алкилпроизводных бензола:



Синтетические моющие средства – это натриевые соли кислот сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты $R-CH_2-O-SO_3Na$:



Они имеют нейтральную среду и не утрачивают моющее действие в жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде.

14. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

$R-O-R'$ – простые эфиры, $R-C(O)-O-R'$ – сложные эфиры. Бесцветные легкокипящие жидкости с фруктовым запахом. Высшие сложные эфиры (от C_{16} до C_{36}) – воскообразные (пчелиный воск) вещества, плохо растворяются в воде. Для них характерны изомерия цепи, положения группы ($-C(O)O-$) и межклассовая изомерия с кислотами. Жиры (триглицериды) – сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. Животные жиры – твердые жиры насыщенных кислот (исключение рыбий жир), растительные жиры – жидкие жиры (масла) ненасыщенных кислот (исключение кокосовое масло). Жиры обладают наибольшим запасом энергии по сравнению с белками и углеводами.

•Примеры сложных эфиров:

муравьиноамиловый, амиловый эфир муравьиной кислоты,

амилформиат с **запахом вишни**: $HC(O)O-C_5H_{11}$;

муравьиноэтиловый, этиловый эфир муравьиной кислоты,

этилформиат с **запахом рома**: $HC(O)O-C_2H_5$;

уксусноамиловый, амиловый эфир уксусной кислоты,

амилацетат с **запахом бананов**: $CH_3-C(O)O-C_5H_{11}$;

масляноэтиловый, этиловый эфир масляной кислоты

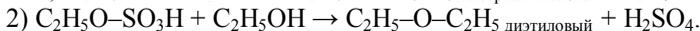
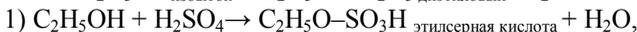
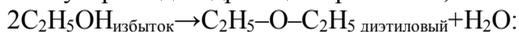
с **запахом абрикосов**: $CH_3(CH_2)_2C(O)O-C_2H_5$;

маслянобутиловый, бутиловый эфир масляной кислоты

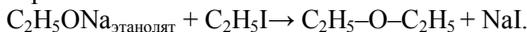
с **запахом ананасов**: $CH_3(CH_2)_2C(O)O-C_4H_9$.

•Получение простых эфиров:

•Межмолекулярная дегидратация при $140^\circ C$, кат.: $H_2SO_{4(k)}$:

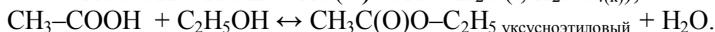
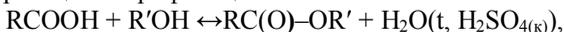


•Алкилирование алкоголятов:



•Получение сложных эфиров:

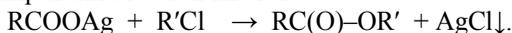
•По реакции этерификации:



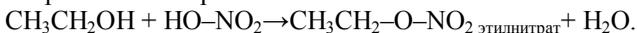
•Из ангидридов кислот:



•Алкилированием солей кислот:



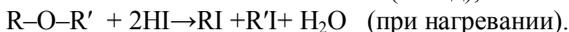
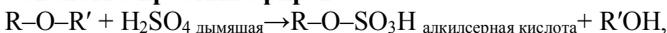
•Нитрованием спиртов:



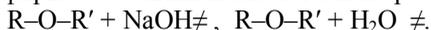
•Сульфированием спиртов:



•Свойства простых эфиров:



Простые эфиры с остальными кислотами не реагируют.



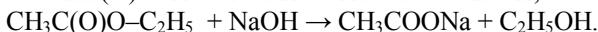
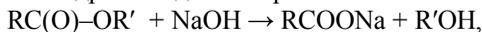
На свету под действием кислорода воздуха окисляются с образованием пероксидных соединений.

•Свойства сложных эфиров:

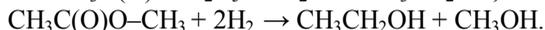
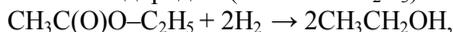
•Омыление в кислой / щелочной средах:



•Щелочной гидролиз идет быстрее:



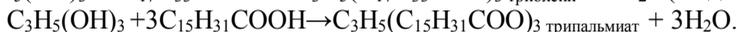
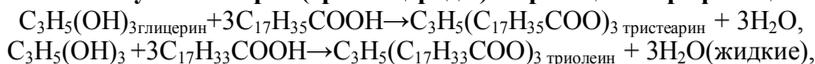
•Восстановление водородом (кат: CuO/Cr₂O₃):



•Аминирование:



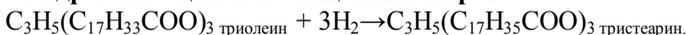
•Получение жиров (триглицериды) по реакции этерификации:



•Гидролиз жиров (pH < 7 или t, P, или ферменты):



•Гидрогенизация ненасыщенных жиров:

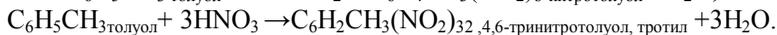
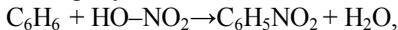


15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ R-NO₂

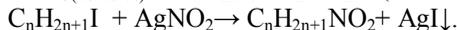
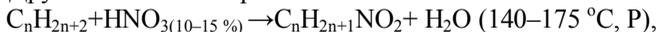
Нитрогруппа NO₂ – метаориентат (электроноакцептор), алкильные группы CH₃, C₂H₅, C₃H₇ – орто- и параориентаты (электронодоноры).

•Получение:

•Нитрованием в присутствии H₂SO₄:



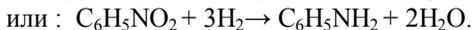
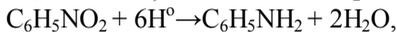
•Другие способы нитрования:



•Свойства

•Восстановление атомарным водородом

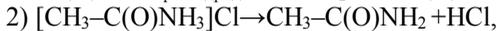
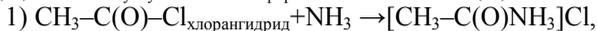
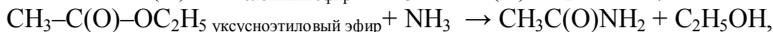
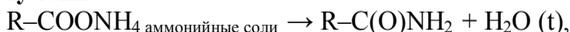
(реакция Зинина, Fe + 2HCl = FeCl₂ + 2H):



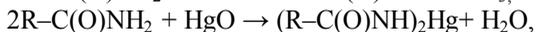
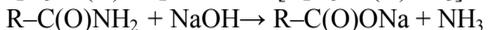
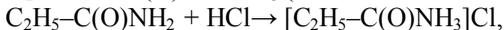
16. АМИДЫ КИСЛОТ R-C(O)NH₂

Амид муравьиной кислоты – бесцветная жидкость, остальные амиды – белые кристаллические вещества. Низшие – хорошо растворимы в воде, их водные растворы дают нейтральную реакцию на лакмус, обладают слабой амфотерностью. Мочевина (карбамид) – конечный продукт азотистого обмена в организме, хорошо растворимое кристаллическое вещество без цвета и запаха.

•Получение:

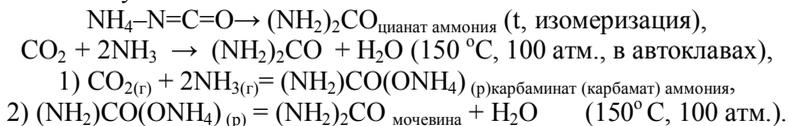


•Свойства:

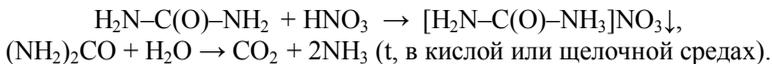


• **Мочевина** $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$

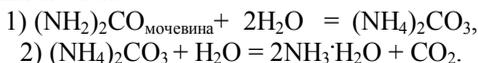
• **Получение:**



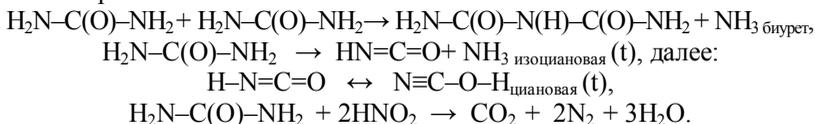
• **Свойства мочевины:**



В отхожих местах:



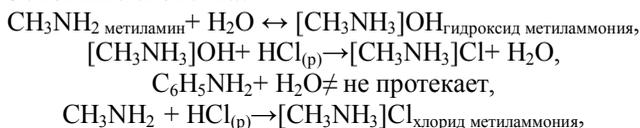
При плавлении:

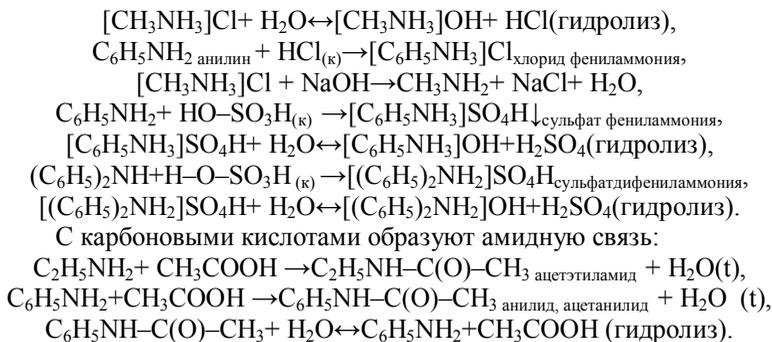


17. АМИНЫ

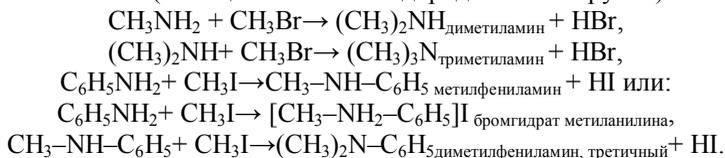
Амины: первичные $\text{R}-\text{NH}_2$, вторичные R_2-NH и третичные R_3-N . Характерны изомерия цепи и положения аминогруппы. Слабые основания, основные свойства увеличиваются в ряду $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3-\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2-\text{NH} < (\text{CH}_3)_3-\text{N} < \text{CH}_3-\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2 < \text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2$. Низшие алифатические амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ хорошо растворимы в воде и взаимодействуют с ней, газообразные вещества с запахом аммиака, средние – летучие жидкости с запахом рыбы, высшие – нерастворимые твердые вещества без запаха. Алифатические амины создают слабую щелочную реакцию водной среды, как и аммиак: лакмус окрашивают в синий, фенолфталеин – в малиновый. У ароматических аминов основные свойства выражены очень слабо, они не дают щелочной реакции на лакмус, у $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ отсутствуют основные свойства. Они плохо растворимы или не растворимы в воде, бесцветные жидкости или твердые вещества с неприятным запахом, с водой не взаимодействуют. Аминогруппа (NH_2) является орто- и параориентатом.

• **Основные свойства:**





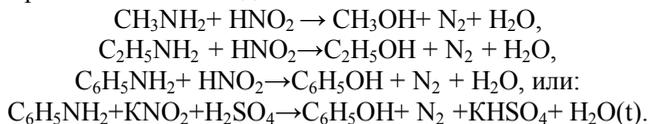
• **Алкилирование аминов с образованием вторичных и третичных аминов** (замещение атомов водорода в аминогруппе):



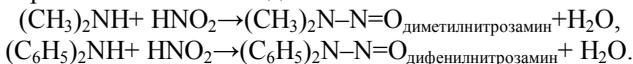
• **С ангидридами кислот образуют амидную группу:**
 $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{-C(O)Cl}_{\text{хлорангидрид}} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)NHCH}_3 \text{ N-метилацетамид.}$

• **Реакции с азотистой кислотой** позволяют различить первичные, вторичные и третичные амины:

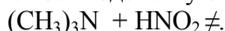
Первичные амины выделяют азот:



Вторичные амины не выделяют азот:



Третичные амины не взаимодействуют с HNO_2 :

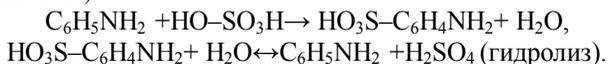


• **Реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре ароматических аминов:**

• Обесцвечивание бромной воды (качественная реакция):



• Сульфирование с образованием пара-сульфакислоты (сульфаниловая кислота):

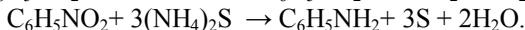
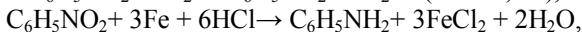
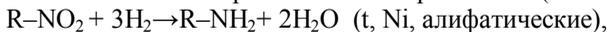


• Сгорание аминов:

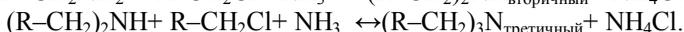
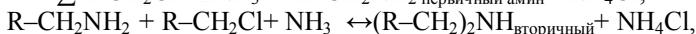
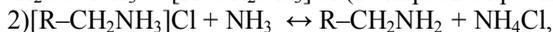


• **Получение аминов:**

• Восстановлением нитроалканов и нитробензола (Зинин):



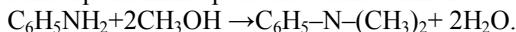
• Аминированием галогеналканов (в спиртовом растворе):



• Декарбоксилированием аминокислот:

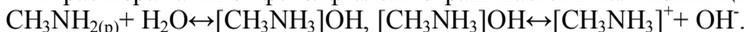


• Получение третичных ароматических аминов:

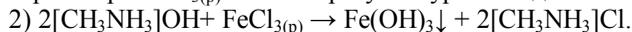


• **Качественные реакции на алифатические амины:**

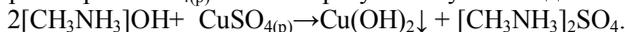
В растворах аминов фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет:



В растворе $\text{FeCl}_{3(p)}$ амины образуют бурый осадок:



В растворе $\text{CuSO}_{4(p)}$ амины образуют голубой осадок:

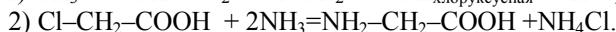


18. АМИНОКИСЛОТЫ

Различают: $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$ – моноаминокарбоновые, $(\text{NH}_2)_2\text{-R-COOH}$ – диаминокарбоновые, $\text{NH}_2\text{-R-(C(O)OH)}_2$ – моноаминодикарбоновые, $(\text{NH}_2)_2\text{-(COOH)}_2$ – диаминодикарбоновые. Характерны изомерия углеродной цепи, положения аминогруппы и оптическая. Аминокислоты – хорошо растворимые в воде бесцветные кристаллические вещества, амфолиты: обладают кислотными (за счет карбоксильной группы) и основными (за счет аминогруппы) свойствами. Они образуют белки по реакции поликонденсации за счет образования пептидной (амидной) группы $[-\text{C(O)-N(H)-}]$ и пептидной (амидной) связи $(-\text{C-N-})$.

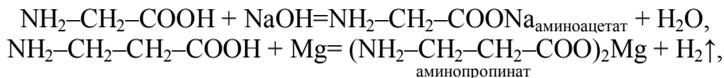
• **Получение:**

• Аминированием галогенкарбоновых кислот:

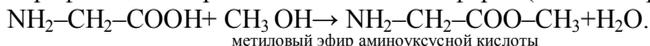


• Гидролизом белков.

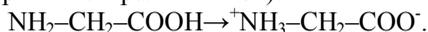
• Кислотные свойства:



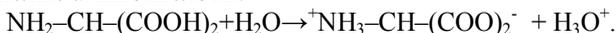
Этерификация с образованием сложных эфиров (в кислой среде):



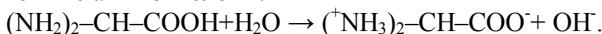
Внутримолекулярное взаимодействие с образованием внутренней соли (биполярный нейтральный ион):



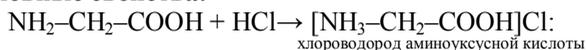
Кислые аминокислоты:



Основные аминокислоты:



• Основные свойства:

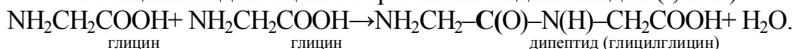


Окислительно-восстановительные свойства:

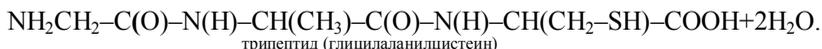


• Специфические реакции α-аминокислот:

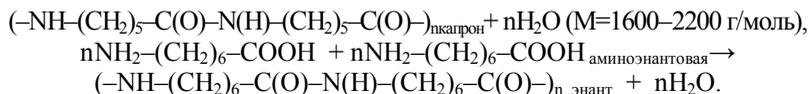
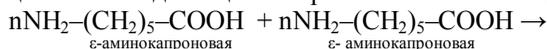
• Реакции конденсации с образованием дипептидов (t, кат.):



• Реакции конденсации с образованием трипептидов:



• Реакции поликонденсации с образованием полиамидных смол:



- С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуют синий раствор:
 $2\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{HONH}_3\text{-CH}_2\text{-COO})_2\text{Cu}$.
- β -аминокислоты при нагревании выделяют аммиак:
 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-COOH} + \text{NH}_3$.

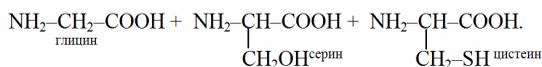
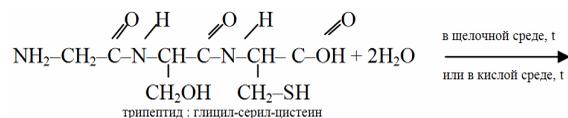
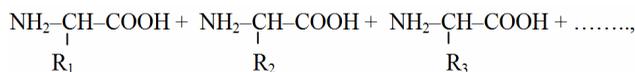
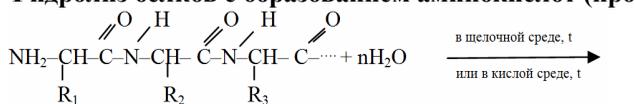
19. БЕЛКИ

В белках остатки α -аминокислот соединены пептидными (амидными) связями. В состав белков входят остатки лишь 20 различных α -аминокислот. Последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи образует первичную структуру. Форма полипептидной цепи в пространстве (α -спираль), частично закрепленная водородными связями, образует вторичную структуру. Третичная структура образуется складыванием вторичной структуры за счет дисульфидных (-s-s-), сложноэфирных (-o-c(o)-), солевых мостиков ($\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$) и водородных связей. Четвертичная структура – способ совместной упаковки нескольких полипептидных цепей. Некоторые белки растворяются в воде с образованием коллоидных растворов, другие – в разбавленных растворах солей, а некоторые не растворяются. Проявляют амфотерные свойства. Денатурация – разрушение вторичной, третичной и четвертичной структуры белка.

Протеины (простые белки) при гидролизе образуют только α -аминокислоты, а протеиды (сложные белки) – α -аминокислоты и другие компоненты. В зависимости от соотношения amino-карбок-сильных групп белки могут быть кислыми или основными.

•Кислотно-основные свойства (амфотерность):

•Гидролиз белков с образованием аминокислот (протеины):



Взаимодействуют с кислотами и щелочами.

• Специфические реакции

• Осаждение белков:

• Обратимое осаждение (высаливание):

1) разбавленный раствор $C_2H_5OH + \text{белок} \leftrightarrow$ растворимый осадок белка;

2) соли легких металлов и аммония ($Na^+, K^+NH_4^+$) + белок \leftrightarrow растворимый осадок белка.

• Необратимое осаждение белка:

1) концентрированный раствор $C_2H_5OH + \text{белок} \rightarrow$ денатурация, осадок белка в воде уже не растворится;

2) соли тяжелых металлов, концентрированные растворы кислот и щелочей ($Fe^{3+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, HNO_{3(k)}, HCl_{(k)}, H_2SO_{4(k)}$) + белок \rightarrow необратимое свертывание белка, осаждение;

3) белок + $CH_3COOH_{(разб.р.)} + NaCl \rightarrow$ свертывание при кипячении;

4) УФ-лучи, нагревание, γ -лучи + белок \rightarrow необратимое свертывание.

• Цветные (качественные) реакции на белки:

• Биуретовая реакция:

1) $CuSO_4_{\text{гв.сш.р-р}} + KOH_{(к)} + \text{белок} \rightarrow$ красно-фиолетовое окрашивание.

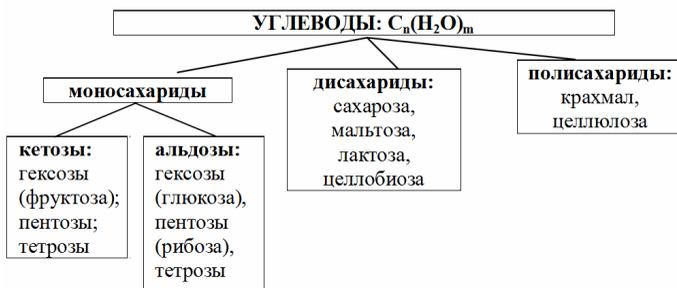
• Ксантопротеиновая реакция («ксантос» – желтый):

2) $HNO_3_{\text{конц.}} + \text{белки} \rightarrow$ желтое окрашивание (бензольные кольца).

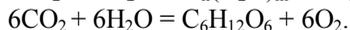
• Цистеиновая реакция:

3) $Pb^{2+} + KOH + \text{белок} =$ черное окрашивание ($PbS \downarrow$ с остатками серы).

20. УГЛЕВОДЫ



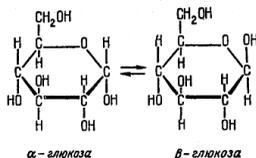
Фотосинтез: $nCO_2 + mH_2O = C_n(H_2O)_m + nO_2 - Q$ (свет, хлорофилл)



•Глюкоза:

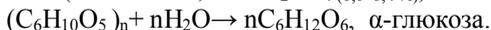
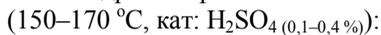
O
↙

CH₂(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–C–H – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус; альдегидспирт; существуют линейная, α- и β-циклические формы глюкозы, последние отличаются положением гидроксильных групп в плоскости кольца: в α-форме гидроксильные группы при C₁ (гликозидный гидроксил) и C₂ находятся по одну сторону плоскости, в β-форме – по разные стороны. Глюкоза в растениях: крахмал, целлюлоза; глюкоза в организме → аминокислоты, жиры. Глюкоза – сильный восстановитель. Изомеры: галактоза, фруктоза. Углеводы – основной источник энергии в организме.



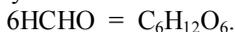
•Получение глюкозы:

•Ферментативный гидролиз крахмала



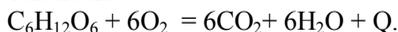
•Из формальдегида методом Бутлерова

(в присутствии гашеной извести):



•Свойства глюкозы:

•Окисление глюкозы:



•Спиртовое ферментативное брожение:



•Молочнокислое брожение (наблюдается при квашении, скисании молока, силосовании под молочнокислые бактерии):



•Маслянокислое брожение:



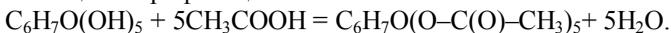
•Реакции с участием гидроксильных групп

(свойства многоатомных спиртов):

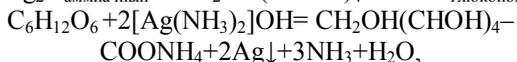
•Обнаружение сахара в моче:



• Реакция этерификации:



• Восстановительные свойства (сильный восстановитель, качественные реакции):



• Окислительные свойства:



• Циклическая форма глюкозы образует простые эфиры в кислой среде:



• **Фруктоза** $CH_2OH(CHOH)_3C(O)CH_2OH$, $(C_6H_{12}O_6)$ – изомер глюкозы; кетонспирт, в 3 раза слаще глюкозы; бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Существует в виде линейной и циклической формы. Нет реакции «серебряного зеркала». Качественная реакция:

фруктоза + резорцин + H_2SO_4 → вишнево-красное окрашивание.

Фруктоза также образует сахараты, сложные эфиры, взаимодействует с водородом с образованием сорбита.

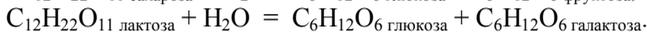
• **Рибоза** $CH_2OH(CHOH)_3CHO$ ($C_5H_{10}O_5$) – альдегидоспирт; белое кристаллическое вещество, растворимое в воде.

• **Дисахариды**

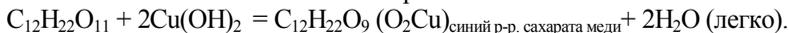
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ относится к олигосахаридам, содержащим от двух до десяти моносахаридов (гексоз). Свекловичный или тростниковый сахар – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В $C_{12}H_{22}O_{11}$ отсутствует альдегидная группа, содержит спиртовые гидроксогруппы и состоит из остатков α-глюкозы и β-фруктозы, связанные за счет гликозидного гидроксила OH. Не дает реакцию «серебряного зеркала» и не обладает восстановительными свойствами (в отличие от глюкозы). Изомеры сахарозы мальтоза и лактоза дают реакцию «серебряного зеркала» и восстанавливают $Cu(OH)_2$ за счет гликозидного OH, чего нет в сахарозе.

• Свойства сахарозы

• Гидролиз (t, H₂SO₄):



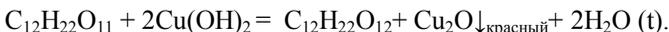
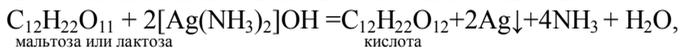
• Свойства многоатомных спиртов:



Жесткое окисление:

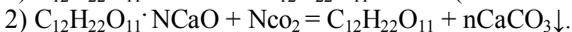


Восстановительные свойства лактозы и мальтозы:



Эти реакции обусловлены перегруппировкой атомов при C₁ с образованием линейной альдегидной формы. Для сахарозы эти реакции не характерны из-за отсутствия гликозидного гидроксила при C₁.

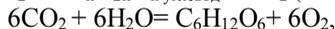
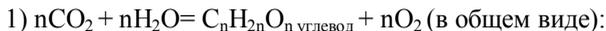
• Получение из свеклы:



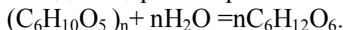
• Полисахариды

Крахмал и целлюлоза (C₆H₁₀O₅)_n – природные полимеры, молекулы которых состоят из звеньев C₆H₁₀O₅ – остатков молекулы глюкозы: крахмал состоит из остатков α-глюкозы, целлюлоза – из остатков β-глюкозы. Степень полимеризации (n) у целлюлозы больше, ее молекулы имеют только линейное строение с водородными связями. Молекулы крахмала могут быть разветвленными и неразветвленными без водородных связей. Крахмал – белый порошок, не растворимый в холодной воде, а в горячей набухает и образует клейстер, является продуктом питания; делится на две фракции: амилазу и амилопектин. Целлюлоза (клетчатка) – не растворимое в воде волокнистое вещество растворяется в аммиачном растворе Cu(OH)₂, не является продуктом питания.

В природе образуются под действием солнечной энергии и хлорофилла:

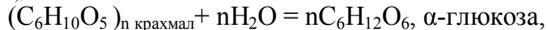


В листьях происходит гидролиз крахмала:

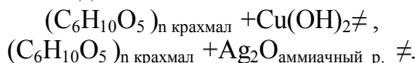


• Свойства полисахаридов:

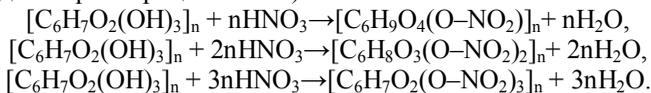
• Ферментативный гидролиз крахмала и клетчатки (160 °С, H₂SO₄ (0,1–0,4%)):



- Крахмал не обладает восстановительными свойствами:

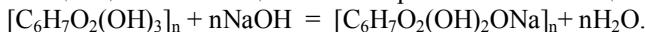


• Реакция целлюлозы с концентрированной HNO_3 (кат: H_2SO_4), приводит к образованию смеси сложных эфиров, коллодийной ваты: моно-, ди- и тринитроцеллюлоза):

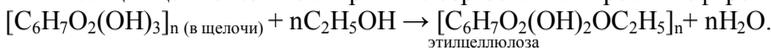


Тринитроцеллюлоза (пироксилин) – взрывчатое вещество (бездымный порох).

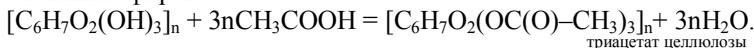
- Реакция целлюлозы с щелочами с образованием алкалицеллюлозы:



- Реакция целлюлозы со спиртами с образованием простых эфиров:

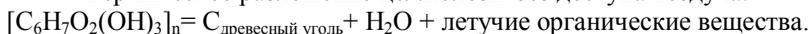


• Реакция целлюлозы с органическими кислотами с образованием сложных эфиров:



Обычно образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы – сырье для получения ацетатного волокна.

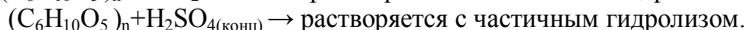
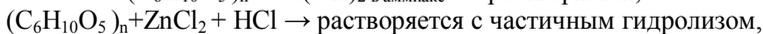
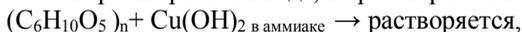
- Термическое разложение целлюлозы без доступа воздуха:



- Горение целлюлозы:



- Целлюлоза не растворяется в воде, но растворяется в растворах:

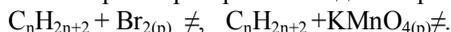


21. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

• Алканы C_nH_{2n+2}

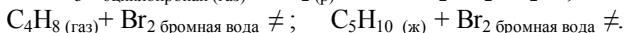
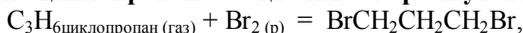
Обычно определяют путем исключения. Низшие алканы горят голубоватым или синим пламенем.

Не обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия:



• Циклоалканы C_nH_{2n}

• Только циклопропан обесцвечивает бромную воду:

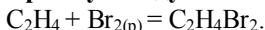


•Алкилхлориды

Вещества, содержащие хлор, могут окрашивать пламя в зеленый цвет. Для этого нужно обмакнуть медную проволоку в алкилхлориде и поднести к пламени.

•Алкены

•Обесцвечивают бромную воду:



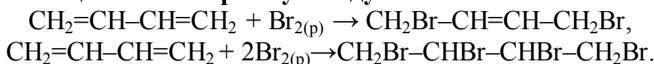
•Обесцвечивают малиновую окраску разбавленного раствора $KMnO_4$ (реакция Вагнера) на холоде с образованием **бурого осадка MnO_2** :



•Горят слегка желтоватым пламенем.

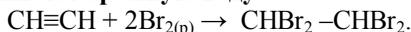
•Алкадиены:

•Обесцвечивают бромную воду:

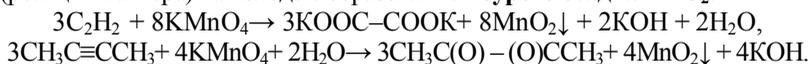


•Алкины

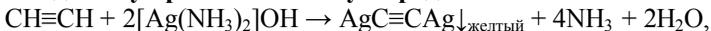
•Обесцвечивают бромную воду:



•Обесцвечивают малиновую окраску разбавленного раствора $KMnO_4$ (реакция Вагнера) на холоде с образованием **бурого осадка MnO_2** :



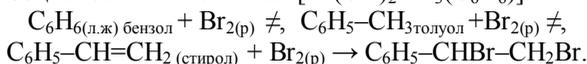
•**Отличие алкинов от алкенов и алкадиенов, когда тройная связь находится у крайнего атома углерода:**



•Арены

C_6H_6 обычно определяют путем исключения. C_6H_6 горит коптящим пламенем.

•С аммиачным раствором цианида никеля (II) $Ni(CN)_2$ выпадает осадок бензоцианоаммината никеля $[Ni(CN)_2NH_3(C_6H_6)]$.



•Одноатомные спирты

•Горят светлым голубоватым пламенем.

•Восстановление красной окраски у прокаленной горячей медной проволоки черного цвета:



•Выделение водорода:

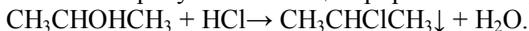


Лающий хлопок при поднесении горящей лучинки к источнику водорода.

• Образование характерного желтоватого осадка йодоформа:

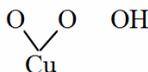
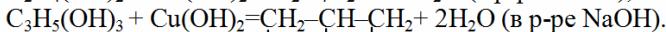


• Идентификация первичных и вторичных спиртов смесью концентрированных растворов $HCl + ZnCl_2$ (первичные спирты вступают в реакцию с HCl в присутствии концентрированной серной кислоты):



• Многоатомные спирты

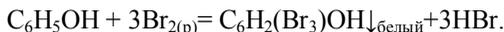
• Отличие от одноатомных спиртов – образование ярко-синего раствора гликолята или глицерата меди (II):



В отличие от альдегидов, эти реакции протекают без нагревания.

• Фенолы

• Обесцвечивание бромной воды с образованием белого осадка трибромфенола:

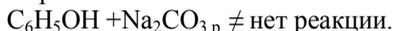


• Окрашивание раствора в фиолетовый цвет при добавлении раствора хлорида железа (III):



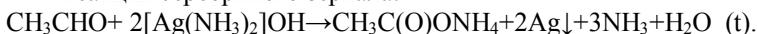
При прибавлении сильной кислоты окраска исчезает.

• Отличие от карбоновых кислот:



• Альдегиды

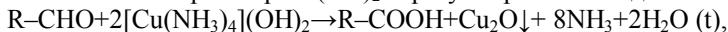
• Реакция серебряного зеркала:



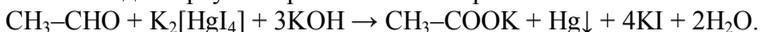
• Свежеосажденный $Cu(OH)_2$ образует желтый осадок $CuOH$, переходящий при нагревании в красный Cu_2O :



• Аммиачный раствор $Cu(OH)_2$ образует красный осадок:

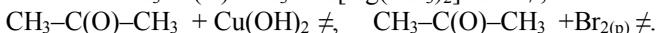
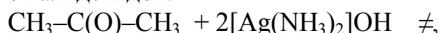


• Осаждают ртуть из реактива Несслера:



• Кетоны

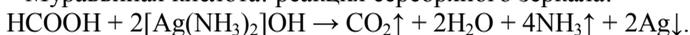
• Отличие от альдегидов:



•Карбоновые кислоты

•Красное окрашивание лакмуса.

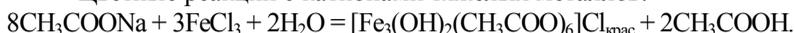
•Муравьиная кислота: реакция серебряного зеркала:



•Олеиновая: обесцвечивание бромной воды.

•Одноатомные спирты с кислотами (в присутствии конц. H_2SO_4) образуют сложные эфиры с специфическим фруктовым запахом.

•Цветные реакции с катионами тяжелых металлов:

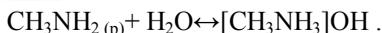


Реакцию проводят в нейтральной среде и в отсутствие карбонатов, сульфитов, фосфатов и т.д. Следует иметь в виду, что при разбавлении раствора водой и нагревании выпадает осадок основного ацетата железа бурого цвета:

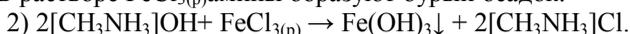


•Алифатические амины

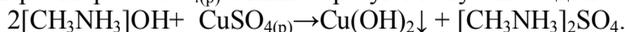
•В растворах аминов фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет, а лакмус – в синий:



•В растворе $\text{FeCl}_{3(\text{p})}$ амины образуют бурый осадок:



•В растворе $\text{CuSO}_{4(\text{p})}$ амины образуют голубой осадок:

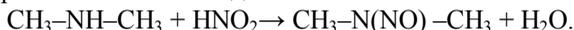


•Идентификация аминов азотистой кислотой:

первичные:



Вторичные – азот не выделяют:



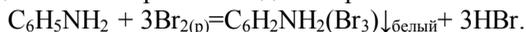
Третичные амины в мягких условиях с HNO_2 не реагируют.

•Ароматические амины

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ хлорная известь \rightarrow фиолетовое окрашивание

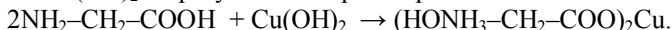
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ [темно-зел.] \rightarrow [черное] (т, анилиновый черный)

•обесцвечивание бромной воды с образованием белого осадка:



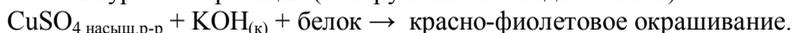
•Аминокислоты

•С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуют синий раствор:



•Белки

•Биуретовая реакция (обнаружение пептидной связи):



•Ксантопротеиновая реакция:

(«ксантос» – желтый, обнаружение бензольных колец):

HNO_3 конц. + белки → желтое окрашивание осадка; при добавлении щелочного раствора образуется оранжевый раствор.

•Цистеиновая реакция (обнаружение серосодержащих аминокислот):

$\text{Pb}^{2+} + \text{KOH} + \text{белок} = \text{черный осадок PbS} \downarrow$.

•Специфический запах при горении – запах паленой шерсти.

•Углеводы

Большинство углеводов имеют альдегидные и гидроксильные группы, поэтому для них характерны все реакции альдегидов и многоатомных спиртов.

•Глюкоза

•Реакция серебряного зеркала:



•Идентификация глюкозы и фруктозы:

фруктоза + резорцин + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ вишнево-красное окрашивание.

глюкоза + резорцин + $\text{H}_2\text{SO}_4 \neq$, фруктоза + $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \neq$.

•Крахмал

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + \text{I}_2$ (раствор с иодистым калием) → комплексное соединение сине-фиолетового цвета, которое при нагревании разрушается. При этом окрашивание исчезает, а при охлаждении вновь появляется.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия: в 2 т. Химия элементов. – М.: Химия. Книга 1, 2001. – 472 с. Книга 2, 2001. – 583 с.
2. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: ВШ, 2004. – 743 с.
4. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс: учеб. пособие для бакалавров и специалистов. – М.: КНОРУС, 2012. – 1338 с.
5. Шрайвер Д., Эткине П. Неорганическая химия: в 2 т. – М.: Химия, 2004. – Т. 1. – 679 с.; Т. 2. – 486 с.
6. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: МГУ, 1994. – Ч. 1, 2.
7. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: ВШ, 1997. – 526 с.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – 588 с.
9. Хью Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционные свойства веществ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1972–1973. – Т. 1–3.
11. Степаненко Б.Н. Органическая химия. – М.: Медицина, 1976. – 448 с.
12. Кочкаров Ж.А. Неорганическая химия в уравнениях реакций: учебное пособие. – Нальчик: КБГУ, 2011. – 350 с.
13. Кочкаров Ж.А. Химия в уравнениях реакций: учебное пособие. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2015. – 332 с.
14. Кочкаров Ж.А. Химия в уравнениях реакций: учебное пособие. – 2-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2016. – 332 с.
15. Кочкаров Ж.А. Химия в уравнениях реакций: учебное пособие. – 3-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2016. – 332 с.

Дополнительная

16. Кочкаров Ж.А. Р-элементы VIA-группы Периодической системы Д.И. Менделеева. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 46 с.
17. Кочкаров Ж.А. Протонно-ионный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций // Химия. Методика преподавания. – 2005. – №7. – С. 48–50.
18. Кочкаров Ж.А. Реакции ионного обмена в водных растворах. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 60 с.

19. Кочкаров Ж.А. Р-элементы VIIA-группы Периодической системы Д.И. Менделеева. – Нальчик: КБГУ, 2006. 35 с.
20. Кочкаров Ж.А. Реакции кислот и оснований в неорганической химии с позиции теории Бренстеда–Лоури. – Нальчик: КБГУ, 2006. – 50 с.
21. Кочкаров Ж.А. Уравнения окислительно-восстановительных реакций: метод протонно-кислородного баланса и классификация ОВР // Химия в школе. 2007. – № 9. – С. 44–47.
22. Кочкаров Ж.А. Формирование знаний о реакциях ионного обмена в водных растворах // Химия в Школе. – 2005. – №10. – С. 16–22.
23. Кочкаров Ж.А. Реакции ионного обмена в водных растворах // Химия в школе. 2007. – № 2. – С. 35–37.
24. Кочкаров Ж.А. Реакционная способность веществ // Химия. – 2012. – № 7. – С. 33–38.
25. Кочкаров Ж.А. Решение задач, входящих в III часть экзаменационной работы ЕГЭ // Химия. – 2012. – № 5. – С. 49–52.
26. Кяров А.А., Кочкаров Ж.А. Общая и неорганическая химия: учебное пособие. – Нальчик: КБГУ, 2013. – 63 с.
27. Кочкаров Ж.А. Получение и свойства пероксида водорода. Современные проблемы неорганической химии // Химия. – 2014. – № 10. – С. 31–36.
25. Кочкаров Ж.А. Особенности сероводорода и сульфидов металлов. Современные проблемы неорганической химии // Химия. – 2014. – № 3. – С. 32–34.
28. Кочкаров Ж.А. Особенности процессов электролиза растворов солей // Химия. – 2013. – № 9. – С. 41–46.
29. Кочкаров Ж.А. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ: учебное пособие. – Нальчик: КБГУ, 2015. – 80 с.
30. Кочкаров Ж.А. Новый подход к классификации окислительно-восстановительных реакций // Химия. – 2015. – № 1 (865). – С. 51–57.
31. Кочкаров Ж.А. Решение задач с участием кислых солей // Химия. – 2015. – № 3 (866). – С. 10–15.
32. Кочкаров Ж.А. Кислая или средняя соль // Химия. – 2015. – № 5 (868). – С. 21–25.
33. Кочкаров Ж.А. Особенности составления уравнений реакций с участием озона // Химия. – 2015. – № 7(869). – С. 21–25.
34. Кочкаров Ж.А. Электролиз растворов и расплавов солей и окислительно-восстановительные реакции. – Нальчик: КБГУ, 2010. – 46 с.
35. Кочкаров Ж.А. Протолитические реакции разложения солей аммония // Химия. – 2016. – № 1(874). – С. 17–20.
36. Кочкаров Ж.А. Особенности взаимодействия водного раствора аммиака // Химия. – 2016. – № 2(875). – С. 47.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Условные обозначения, используемые в тексте

р – водный раствор или разбавленный водный раствор

рр – сильно разбавленный водный раствор

к – концентрированный водный раствор

кк – очень концентрированный водный раствор

т – твердое вещество или осадок

г – газ

t – нагревание

tt – сильное нагревание

кат. – катализатор

оу – обычные условия

СЭП – стандартный электродный потенциал

ММК – межмолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ВМК – внутримолекулярная конмутация (сопропорционирование)

ВИК – внутрионная конмутация

МИК – межсионная конмутация (сопропорционирование)

ММД – межмолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

МИД – межсионная дисмутация (диспропорционирование)

ВИД – внутрионная дисмутация (диспропорционирование)

ВМД – внутримолекулярная дисмутация (диспропорционирование)

ВМОВ – внутримолекулярное окисление-восстановление

ММОВ – межмолекулярное окисление-восстановление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Химия элементов и их соединений	4
1. Химия водорода, воды и пероксида водорода.....	4
2. Химия кислорода и озона	13
3. Химия галогенов и их соединений.....	18
3.1. Химия фтора	18
3.2. Химия хлора и его соединений.....	22
3.3. Химия брома, йода и их соединений	32
3.4. Химия серы, селена и теллура	39
3.5. Химия азота	67
3.6. Химия фосфора	104
3.7. Химия мышьяка, сурьмы и висмута	116
3.8. Химия углерода	122
3.9. Химия кремния	142
3.10. Химия германия	150
3.11. Химия олова	152
3.12. Химия свинца	158
3.13. Химия бора	166
3.14. Химия алюминия	171
3.15. Химия галлия, индия и таллия	177
3.16. Химия щелочных металлов	180
3.17. Химия бериллия, магния и щелочноземельных ме- таллов	195
3.18. Химия цинка, кадмия и ртути	205
3.19. Химия элементов подгруппы скандия. Лантаниды и актиниды	212
3.20. Химия элементов подгруппы титана	224
3.21. Химия элементов подгруппы ванадия	228
3.22. Химия железа	232
3.23. Химия кобальта и никеля	243
3.24. Химия хрома молибдена и вольфрама	248
3.25. Химия марганца	268
3.26. Химия технеция и рения	278
3.27. Химия меди, серебра и золота	281
3.28. Химия платиновых металлов	296
3.29. Химия благородных газов	300
Химия органических соединений	303
1. Алканы	303
2. Циклоалканы	309

3. Алкены	311
4. Алкадиены	316
5. Алкины	318
6. Ароматические углеводороды	322
7. Предельные одноатомные спирты	326
8. Многоатомные спирты	330
9. Фенолы	333
10. Альдегиды	337
11. Кетоны	341
12. Карбоновые кислоты	343
13. Мыла	348
14. Простые и сложные эфиры. Жиры.....	350
15. Нитросоединения R-NO ₂	352
16. Амины кислот R-C(O)NH ₂	352
17. Амиды	353
18. Аминокислоты	355
19. Белки	357
20. Углеводы	358
21. Качественные реакции органических веществ	362
Литература	367

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Кочкаров Жамал Ахматович

ХИМИЯ

Рекомендовано Редакционно-издательским советом КБГУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки 04.03.01 и 04.04.01 Химия

Редактор *Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 16.05.2017. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 21,61 усл.п.л. 20,0 уч.-изд.л.
Тираж 50 экз. Заказ № 7866.

Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Издательство КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.