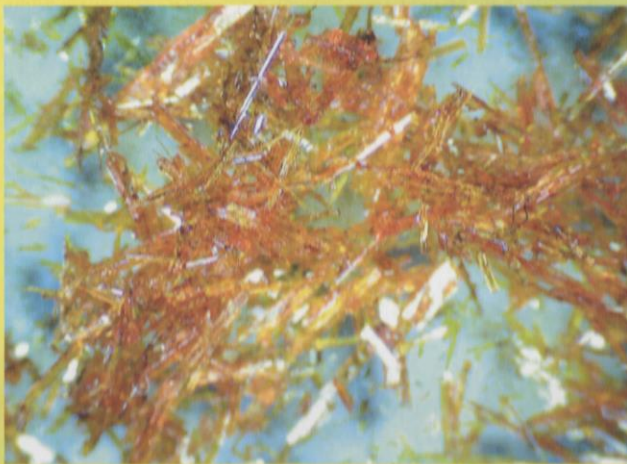


Морозова Н.И.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ РАДУГА



СУНЦ МГУ





Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Н.И. Морозова

Неорганическая радуга

КАЛУГА – 2020

Издательство АКФ «Политоп»

УДК 373:546
ББК 24.1я72
М80

Морозова Н.И.

М80 Неорганическая радуга. Науч.-попул. изд. – Калуга: Изд-во
АКФ «Политоп», 2020. – 124 с. – 400 экз.
ISBN 978-5-93821-277-0

В книге увлекательно рассказывается о разноцветных неорганических веществах, а также – в качестве бонуса – о спектральных методах их изучения. Материал дополнен большим количеством цветных фотографий и задачами разного уровня, решение которых основано на окраске веществ.

Книга может быть полезна и интересна широкому кругу читателей – школьникам разного возраста, учителям, интересующимся химией взрослым.

УДК 373:546
ББК 24.1я72

Рецензент

канд. хим. наук, доктор пед. наук *В.В. Загорский*

Художественный и технический редактор

Н.И. Морозова

ISBN 978-5-93821-277-0

© Н.И. Морозова, 2020

© Н.И. Морозова, оформление, 2020



Химия – мир красок и оттенков. Наверное, самая распространённая ассоциация с химией – это пробирки или колбы с разноцветными жидкостями. А самый запоминающийся из признаков химической реакции – изменение цвета.

Многие красители и индикаторы имеют органическую природу. Но и неорганические вещества не так уж редко обладают яркой характерной окраской. Это, например, соединения переходных металлов – соли и комплексы, а также многие сложные вещества молекулярного строения и даже простые вещества.

Характерный цвет веществ часто используется в «алфавитных» задачах. К примеру: «Соединение А голубого цвета реагирует с веществом Б, образуя синий раствор В, при нагревании которого выделяется красный осадок Г. Определите формулы веществ А – Г и напишите уравнения реакций».

Окраска осадков и растворов – не только тема для школьных задач, но и реальное подспорье в качественном анализе: в основе множества качественных реакций лежит именно образование цветных соединений. И даже многие количественные методы анализа – такие, как фотоколориметрия – основаны на определении концентрации раствора по интенсивности его окраски.

Несомненно, химику нужно и важно знать цвета веществ. А слегка сместив акцент с категории полезности, можно испытать просто эстетическое удовольствие от их вида.

В нашем обзоре неорганического разноцветья мы будем двигаться вдоль спектра от красного цвета к фиолетовому.

Красный



Сколько простых веществ имеют красный цвет? Все, наверное, слышали про красный фосфор, одну из аллотропных модификаций фосфора, имеющую строение в виде бесконечных цепей. Вариации структуры этих цепей приводят к разной окраске разных образцов фосфора, и красный фосфор чаще выглядит не красным, а фиолетовым (рис. 1.1). Хотя другие образцы могут быть действительно красными.



Рис. 1.1. Разные образцы красного фосфора¹

Существуют всего два простых вещества, жидких при нормальных условиях, и одно из них – бром. Это красная жидкость, однако окраска настолько интенсивна, что на первый взгляд кажется бурой, почти чёрной. Чтобы увидеть красное в тонком слое на стенках, приходится взболтать жидкость (рис. 1.2). При $-7,25\text{ }^{\circ}\text{C}$ бром становится твёрдым, превращаясь в замечательные красные кристаллы.

Единственный красный металл – медь. Наших предков это впечатляло настолько, что медь связали в астрологии с красной планетой – Марсом. Но насколько красна медь? Чистая медь имеет скорее розовый оттенок (рис. 1.3). Лишь полежав на воздухе и слегка окислившись с поверхности, медь приобретает оранжевые отблески.

¹ Правое фото А.С. Сигеева.



Рис. 1.2. Жидкий и твёрдый бром²



Рис. 1.3. Чистая медь (слева) и слегка окисленная (справа)

Ничего не забыли? Оказывается, все-таки забыли. Элемент селен образует несколько простых веществ, и одно из них (оно так и называется – красный селен) обладает красным цветом (рис. 1.4)³.

Четыре простых вещества красные – это немало! Кто относится к этому скептически, пусть попробует найти хотя бы парочку зеленых.



Рис. 1.4. Красный селен

Это прекрасный материал для задач-угадаек, например, вот такого типа:

² Правое фото: <http://www.periodictable.ru/035Br/slides/Br4.jpg>.

³ Фото А.С. Сигеева.

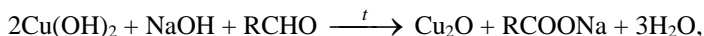
При взаимодействии двух простых веществ А и Б красного цвета были получены жёлтые кристаллы вещества В, которые взаимодействуют с водой с образованием бесцветного раствора, содержащего соединения Г и Д. Назовите все указанные вещества и напишите уравнения реакций.

Перейдем теперь к сложным веществам. Один из оксидов меди – Cu_2O – образует красный минерал куприт (от латинского названия меди – «сиргит», в свою очередь происходящего от названия острова Кипр, откуда в древности вывозили медь). Этот оксид в литературе традиционно называют красным, хотя он может иметь и несколько иные оттенки (рис. 1.5). Ранее куприт называли красным медным стеклом, медной печёночной рудой, а сегодня называют также медным цветом, бархатной медью, халькотрихитом.



Рис. 1.5. Слева направо: минерал куприт; образцы Cu_2O ; окисление альдегида с помощью $\text{Cu}(\text{OH})_2$

А Cu_2O , который образуется при окислении альдегидов гидроксидом меди (II):



похож по цвету на томатный сок.

Еще один красный оксид – высший оксид хрома CrO_3 , ангидрид хромовых кислот, основной компонент хромовой смеси для мытья химической посуды (рис. 1.6).

Это не единственное красное соединение хрома. Если хроматы обычно жёлтые, дихроматы оранжевые, то трихроматы – как раз красные (рис. 1.7).



Рис. 1.6. CrO_3



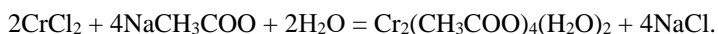
Рис. 1.7. Трихромат калия в растворе и выделенное вещество



Рис. 1.8. Крокоит

Можно вспомнить минерал крокоит – хромат свинца PbCrO_4 (рис. 1.8). Кристаллы крокоита могут достигать 40 см в длину. Для России этот минерал имеет особое значение: можно сказать, что именно с него началась отечественная минералогия, поскольку крокоит – первый новый минерал, найденный и открытый в России. Именно в образцах крокоита был открыт элемент хром. На красивый красный минерал впервые обратил внимание ученых академик Иоганн Готтлиб Леман, один из ближайших заместителей М.В. Ломоносова. Интересно, что пользы от крокоита никакой, одна эстетика: минерал не имеет самостоятельного промышленного применения и является спутником свинцовых руд, но благодаря своей редкости и красоте незаменим для коллекций.

Красный ацетат хрома (II) образуется при обменной реакции соли хрома (II) и ацетата натрия:



Это вещество малорастворимо и при стоянии выпадает в осадок (рис. 1.9). Ацетат хрома (II) интересен тем, что представляет собой кластер с четверной связью (которая состоит из одной σ -связи, двух π -связей и одной δ -связи) между двумя атомами хрома.

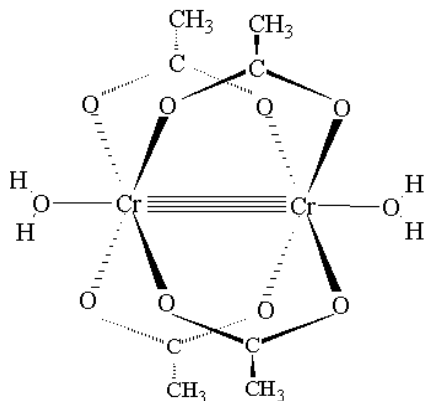


Рис. 1.9. Ацетат хрома (II) и его строение

Среди модификаций оксида ртути (II) HgO есть жёлтая и красная. Правда, красная часто больше похожа на бурую (рис. 1.10).

Ртуть образует много красных соединений. Вот, например, основной ртутный минерал – киноварь HgS , известный с древности как минеральный пигмент (рис. 1.11). Киноварь добывали еще в Древнем Египте, а также в Римской империи. Некоторые из римских шахт до сих пор разрабатываются. Этот минерал знаменит не только как основа краски, но и как единственное существовавшее до изобретения антибиотиков надёжное средство лечения сифилиса (хотя и небезопасное). HgS в порошке выглядит не так внушительно, но тоже красный.



Рис. 1.10. Красный HgO

Киноварь на свежем сколе напоминает пятна крови. По одной из версий, название киновари произошло от древнеперсидского «драконья кровь». Но на воздухе минерал постепенно окисляется с поверхности, покрываясь тонкой плёнкой оксида, и темнеет.



Рис. 1.11. Минерал киноварь (слева и посередине) и HgS в порошке (справа)

Иодид ртути (II) – красное кристаллическое вещество, свойства которого используются в химическом анализе (рис. 1.12). Иодид олова (II) – красные кристаллы (рис. 1.13).



Рис. 1.12. HgI_2



Рис. 1.13. SnI_2

И, конечно же, в красной гамме окрашены многие соединения железа (именно благодаря содержанию соединений железа, а вовсе не меди, Марс красный!). Начнем с оксида Fe_2O_3 . Гидратированный оксид все видели – это ржавчина, и цвет у него ржавый, но безводный Fe_2O_3 более красный (рис. 1.14). Хотя в природе минерал гематит, имеющий состав Fe_2O_3 , может обладать различными оттенками, в том числе коричневыми и чёрными.

Образование ацетата железа (III) используется в химическом анализе. Он похож на оксид (рис. 1.15). Мы привыкли писать его формулу просто как $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, но на самом деле красно-коричневый осадок, выпадающий из растворов Fe^{3+} при добавлении ацетата, представляет собой

основную соль $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в других источниках $[\text{Fe}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{CH}_3\text{COO}$).



Рис. 1.14. Fe_2O_3 в порошке и образцы гематита

Нитропруссид натрия – лекарство, назначаемое при астме и гипертонических кризах, – представляет собой комплексное соединение железа $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (рис. 1.16).



Рис. 1.15. Ацетат железа (III)

Рис. 1.16. Нитропруссид натрия

Самое впечатляющее соединение железа (III) – это кроваво-красный комплексный роданид железа $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ (рис. 1.17). Он похож на кровь не только окраской: ион железа (III) находится в этом комплексе в окружении атомов азота, так же как в гемоглобине. Образование роданида железа – очень чувствительная качественная реакция для обнаружения железа (III).

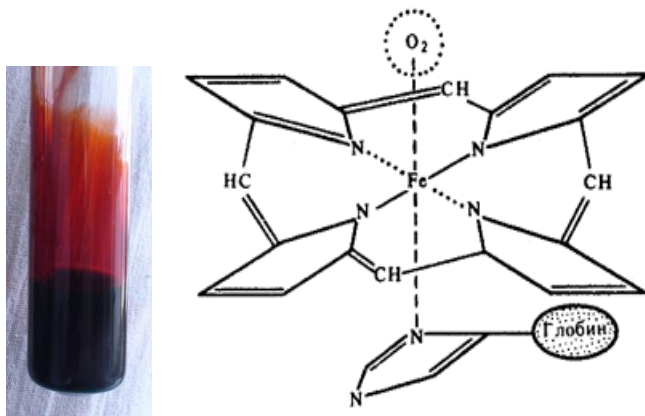


Рис. 1.17. Роданид железа и строение гемоглобина

А вот еще одна качественная реакция, но уже на никель – ион никеля в окружении четырёх атомов азота в комплексе с диметилглиоксимом тоже приобретает красный цвет:

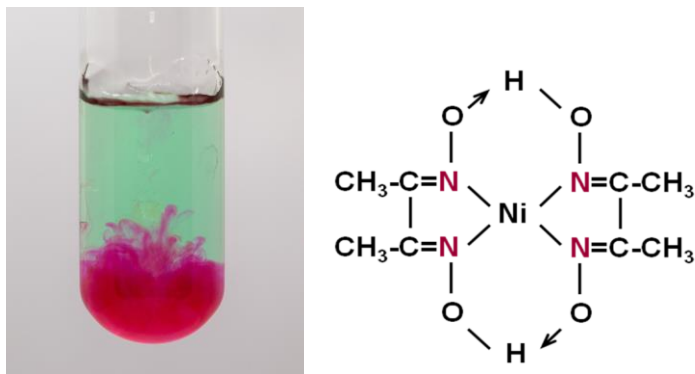


Рис. 1.18. Диметилглиоксимат никеля⁴ в осадке и его строение

⁴ Фото А.С. Сигеева.

Из красных жидкостей, кроме брома, стоит упомянуть о нескольких молекулярных соединениях неметаллов. Нитрозилхлорид NOCl – при нормальных условиях не совсем жидкость, а точнее, совсем не жидкость, а красно-оранжевый газ: температура кипения этого вещества $-5,5^\circ\text{C}$. Но зато ниже этой температуры он прекрасно сжижается и радует глаз (рис. 1.19).

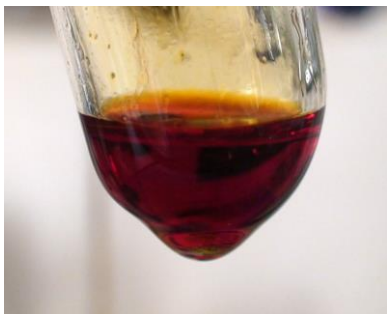


Рис. 1.19. Нитрозилхлорид, сконденсировавшийся на дне пробирки



Рис. 1.20. CrO_2Cl_2

Хлористый хромил CrO_2Cl_2 (рис. 1.20) очень похож, но он уже является настоящей жидкостью (температура кипения 117°C).

Монохлорид иода ICl , образующийся при взаимодействии иода с недостатком хлора – темно-красная жидкость (рис. 1.21).

А для получения дихлорида серы SCl_2 нужен избыток хлора. Эта жидкость тоже красная (рис. 1.22).

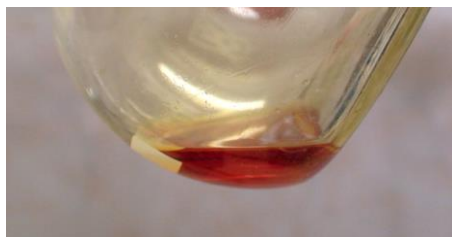


Рис. 1.22. SCl_2



Рис. 1.21. ICl

Все эти жидкости летучи, ядовиты и необратимо гидролизуются в воде.

Ну, и «на закуску» – несколько красивых красных комплексов. $\text{K}[\text{I}_3]$ в растворе, полученный добавлением небольшого количества хлорной

воды в раствор иодида калия, а рядом – аналогичный комплекс $\text{Cs}[\text{I}_3]$, выделенный из раствора, в твёрдом виде он не слишком красный ☹ (рис. 1.23). Вещество очень похожего строения $\text{Rb}[\text{IBrCl}]$: центральным атомом в комплексе является иод, а атомы брома и хлора – лиганды (рис. 1.24). И совсем «из другой серии» – сложный комплекс хрома (III) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.25).

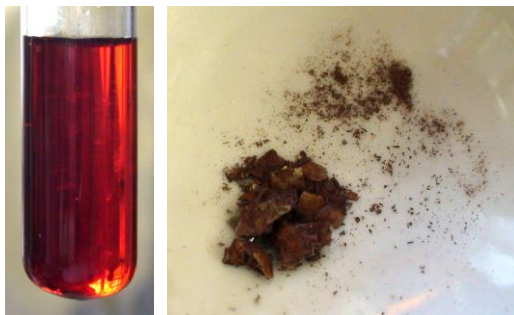


Рис. 1.23. $\text{K}[\text{I}_3]$ и $\text{Cs}[\text{I}_3]$



Рис. 1.24. $\text{Rb}[\text{IBrCl}]$



Рис. 1.25. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Красный цвет – первый не только в радуге, но и в человеческом опыте зрения. Именно красный цвет дети начинают различать раньше других. Это один из трёх цветов, для восприятия которых у человека есть отдельные рецепторы. Он яркий и привлекателен, и не случайно слово «красный» раньше в русском языке значило «красивый». Красные пигменты, не только органические (кошениль, ализарин, кармин), но и неорганические (главным образом киноварь HgS и скарлет HgI_2), всегда пользовались популярностью. Так, киноварь применяли уже в Древнем Египте как незаменимый ярко-алый минеральный пигмент.

А какие ещё красные вещества вы знаете?

В заключение приведем примеры задач разного уровня про красные вещества. Подсказка: эти вещества мы обсуждали выше.

Тренировочный вариант ЕГЭ, часть В:

Над разогретым чёрным порошком (X_1) пропустили водород. Полученное вещество **красноватого** цвета (X_2) растворили в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор вещества голубого цвета (X_3) нейтрализовали гидроксидом калия – выпал голубой осадок (X_4), который при нагревании превратился в чёрный порошок (X_1). Укажите молярную массу исходного и полученного вещества (X_1).

XXII Всесоюзная олимпиада по химии (1988, г.Вильнюс):

Имеются растворы двух средних солей А и Б (одна из них соль калия). Массовая доля соли в каждом из растворов составляет 20%.

При постоянном перемешивании к 32,5 г раствора А медленно прилили 48,4 г раствора Б. При этом выделилось 2,65 г газа, который при давлении 99,0 кПа и температуре 20 °С занял объем 1,49 л. Одновременно образовался осадок В, который отфильтровали, промыли и прокалили. Масса **красного порошка** Г после прокалки 3,19 г. Фильтрат соединили с промывной водой и подкислили азотной кислотой. Выделился тот же газ, что и при сливании А и Б, однако объем его составил 1/6 прежнего. При добавлении к жидкости раствора нитрата серебра выпал белый осадок.

Когда медленно, при перемешивании к 138 г раствора Б прибавили 32,5 г раствора А, то в конечном счете образовалось столько же порошка Г, как и в первом случае, однако газ не выделялся.

Установите формулы солей А и Б.

Объясните, почему во втором случае газ при сливании растворов не выделялся.

Приведите уравнения всех описанных выше химических реакций.

Как изменятся результаты первого сливания, если производить его быстро, без перемешивания?

Оранжевый



*Оранжевое небо,
Оранжевое солнце,
Оранжевая мама,
Оранжевый верблюд...*

Оранжевый цвет (590 – 620 нм) ассоциируется с чем-то весёлым, праздничным: апельсины, мёд, цветки-ноготки, «стильный оранжевый галстук», «Оранжевое настроение»... Маленьким детям очень нравится этот радостный цвет, неприемлемый в строгом официальном костюме. Нашим предкам тоже нравились природные оранжевые красители – сурик, глёт, охра.

В прошлом разделе мы говорили о том, что четыре красных простых вещества – это очень много. А сколько оранжевых простых веществ? Пробежавшись взглядом по таблице Менделеева, хочется сказать: нет таких. Но не стоит торопиться. Какого цвета бром? Вы уже знаете, что красного. Однако пары брома вовсе не красные, а очень даже оранжевые! Приглядитесь к парам брома над бромной водой (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Бромная вода

Хотя оранжевых простых веществ *почти* нет, среди сложных веществ эта окраска встречается нередко. Начнем с оксидов. Свинцовый сурик – яркая красно-оранжевая краска на основе оксида свинца Pb_3O_4 , известная с древности (рис. 2.2). Другой оксид свинца PbO имеет разные кристаллические модификации, одна из которых – глёт – также обладает оранжевым оттенком и используется в качестве красителя.

Похож на него и оксид ртути HgO (рис. 2.3). Эта модификация оксида ртути называется «жёлтой», но на вид она вполне оранжевая!



Рис. 2.2. Свинцовый сурик (слева) и глёт (справа)

Оранжевый цвет имеет высший оксид ванадия V_2O_5 , катализаторы на основе которого используются, например, для окисления SO_2 в SO_3 (рис. 2.4). Это кислотный оксид, немного растворимый в воде. Раствор его содержит HVO_3 и имеет светло-желтую окраску за счёт присутствия некоторого количества поливанадат-ионов (сам по себе ванадат-ион VO_3^- бесцветен). При подкислении степень полимеризации анионов возрастает, окраска усиливается и становится оранжевой.



Рис. 2.3. Жёлтый HgO

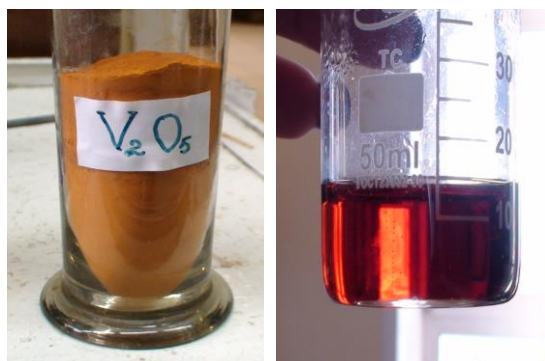
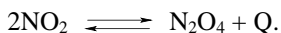


Рис. 2.4. V_2O_5 и раствор поливанадагов

Среди оранжевых оксидов стоит особо выделить газообразный NO_2 (рис. 2.5). На самом деле окраска диоксида азота сильно зависит от температуры. Молекула этого вещества представляет собой радикал

(частицу с неспаренным электроном). При понижении температуры радикалы объединяются в димер, при повышении температуры димер распадается:



Димер совершенно бесцветен, а вот радикал из-за наличия неспаренного электрона поглощает свет очень интенсивно. Таким образом, цвет диоксида азота определяется соотношением димера и радикала в равновесной смеси. Чем ниже температура, тем окраска светлее; чем выше, тем более насыщенной она становится (вплоть до темно-бурой, см. рис. 2.5).



Рис. 2.5. NO₂: на фото слева показано его образование при реакции цинка с концентрированной азотной кислотой; справа – нагретая колба с NO₂

Самое известное из оранжевых веществ – это, наверное, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, популярный окислитель (рис. 2.6). Правда, в «школьной» химии предпочитают использовать его в виде растворов. Растворы столь же оранжевые. Дихромат калия – не самое полезное для детей вещество, но из него так легко получают красивые крупные кристаллы, что почти невозможно удержаться от их выращивания.

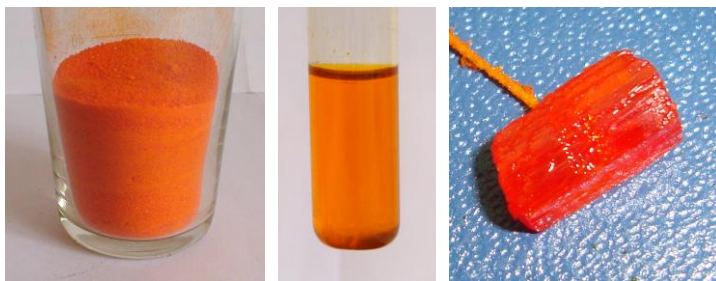


Рис. 2.6. Дихромат калия: порошок, раствор, крупный кристалл

Цвет дихромата калия придает дихромат-ион. Другие дихроматы с катионами, не несущими собственную окраску, тоже оранжевые. Посмотрите, например, на дихромат натрия или дихромат аммония (рис. 2.7).



Рис. 2.7. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (слева) и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (справа)

На всякий оранжевый анион найдется оранжевый катион ☺. Соединения железа (III) часто имеют оранжевую (порой переходящую в бурую) окраску. Водные растворы Fe^{3+} всегда в той или иной степени окрашены (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Раствор соли Fe^{3+}



Рис. 2.9. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

В действительности это удивительно, потому что аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ почти бесцветен. Вы можете убедиться, что, например, твёрдый кристаллогидрат сульфата железа (III) — белое вещество (рис. 2.9).

Но, оказывается, в водном растворе соли трёхвалентного железа довольно сильно гидролизуются. В результате гидролиза образуются основные соли FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, которые и придают раствору оранжевую окраску. Ее можно уменьшить, подавив гидролиз добавлением кислоты.

Еще более интенсивно окрашен гидроксид железа (III), выпадающий из этих растворов в виде осадка при добавлении щёлочи (рис. 2.10).

Природный пигмент охра – это обычно гидроксид железа (III), смешанный с глиной. От их соотношения и содержания воды в структуре гидроксида железа оттенки различаются. Вот так выглядит пигмент «охра жёлтая» – как ни парадоксально, цвет оранжевый (рис. 2.11). Окрашены и твёрдые соединения железа (III), в которых в окружении катиона Fe^{3+} присутствуют другие частицы, помимо молекул воды. Посмотрите, например, на хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.12).



Рис. 2.10. $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Рис. 2.11. Охра жёлтая



Рис. 2.12. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Еще одно оранжевое соединение железа (III) – это, как ни странно, *красная кровяная соль* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 2.13). Назвать ее красной можно разве что в сравнении с жёлтой кровяной солью. Продажный реактив – это мелкие ярко-оранжевые кристаллы. Водный раствор имеет скорее жёлтый оттенок. Откуда же такое название? Дело в том, что красная кровяная соль (она же ферроцианид (III) калия, она же калий железосинеродистый) все-таки бывает красной – в *крупных* кристаллах (рис. 2.14).

Кстати, если вы вернетесь к дихромату калия, то также можете заметить, что окраска крупного кристалла более красная, чем мелкокристаллического образца.



Рис. 2.13. Красная кровяная соль

Красную кровяную соль используют в неорганическом анализе как реактив на катион Fe^{2+} , а также в фотографии.



Рис. 2.14. Кристалл $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Рис. 2.15. FeBr_2

А что с соединениями железа (II)? Для них характерны другие оттенки, однако безводный бромид FeBr_2 окрашен близко к оранжевому (рис. 2.15).

Оранжевый цвет присущ соединениям некоторых неметаллов (и металлов, как мы уже убедились) с галогенами. В качестве ещё одного примера соединений металлов назовем иодид олова (IV) SnI_4 (рис. 2.16).



Рис. 2.16. SnI_4



Рис. 2.17. PBr_5



Рис. 2.18. ICl_3

Из соединений неметаллов вспомним пентабромид фосфора PBr_5 (кристаллы видны на стенках пробирки, рис. 2.17) и трихлорид иода ICl_3 , который можно получить пропусканием избытка хлора через раствор иода в четыреххлористом углероде (рис. 2.18). Жидкое оранжевое соединение неметаллов – один из хлоридов серы S_2Cl_2 , образующийся в недостатке хлора (рис. 2.19).



Рис. 2.19. S_2Cl_2

Характерную оранжевую окраску имеет аммиачный комплекс кобальта (III) (рис. 2.20). Любопытно, что аммиачный комплекс кобальта (II) практически нереально наблюдать при сливании растворов соли $Co(II)$ и аммиака: в окружении 6 лигандов NH_3 кобальт сразу же окисляется до $Co(III)$.



Рис. 2.20. Твёрдый $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и его раствор в воде



Рис. 2.21. $[Coen_3]Cl_3$

Такого же цвета и этилендиаминный комплекс $[Coen_3]Cl_3$ (рис. 2.21), в котором Co^{3+} также имеет азотное окружение (en – общепринятое обозначение лиганда этилендиамина $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$).

Сульфид сурьмы Sb_2S_3 встречается в природе в виде минерала антимонита (рис. 2.23). Но антимонит серый, потому что кристаллический. А аморфный сульфид сурьмы, получаемый осаждением из растворов $Sb(III)$ при пропускании сероводорода – ярко-



Рис. 2.22. Реальгар

оранжевый. Еще один оранжевый сульфид – минерал реальгар, сульфид мышьяка As_4S_4 (рис. 2.22).



Рис. 2.23. Минерал антимонит и аморфный Sb_2S_3

В заключение – фото еще нескольких оранжевых веществ, вряд ли знакомых широкому кругу читателей. Основной ацетат марганца $\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (рис. 2.24). Комплексная кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, образующаяся при растворении платины в царской водке (рис. 2.25). Практически «родной брат» рассмотренного ранее среди красных веществ комплекса $\text{Rb}[\text{IBrCl}]$ – оранжевый $\text{Rb}[\text{ICl}_2]$ (рис. 2.26).



Рис. 2.24. Основной ацетат марганца



Рис. 2.25. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Хлорохромат калия KCrO_3Cl (рис. 2.27) – своеобразное соединение. Одна из OH -групп хромовой кислоты в нем замещена на хлор, а по второй образуется соль с калием. Т. е. это наполовину соль, наполовину хлорангидрид!

Рис. 2.26. $Rb[ICl_2]$ 

Рис. 2.27. Хлорохромат калия

Если к соединениям титана (IV) в кислой среде добавить пероксид водорода, то образуются ярко-оранжевые пероксокомплексы типа $H_2[Ti(O_2)(SO_4)_2]$ (рис. 2.28)⁵.

Оранжевый цвет – яркий и жизнерадостный. Его применяют психотерапевты для лечения тревожных состояний и дизайнеры для улучшения настроения. Хотелось бы надеяться, что, прочитав об оранжевых веществах, вы получили не только информацию, но и заряд бодрости и позитива.

В школьных задачах оранжевый цвет фигурирует редко, а если встречается, то в основном в контексте индикатора метилоранжа. Гораздо чаще упоминается более темный и менее позитивный оттенок оранжевого – бурый. Попробуйте решить задачку **Всесоюзной олимпиады школьников по химии (1987 г., Ташкент)** про бурые вещества:

Рис. 2.28.
Пероксотитанат

При прокаливании навесок двух солей цинка (А и Б), содержащих одинаковую массу цинка, в обоих случаях выделялись бурые пары, которые пропускали через горячие растворы едкого натра. При этом растворы оставались бесцветными, а над щёлочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы растворов щёлочи при поглощении паров составил 49 ± 1 % от массы прокаливаемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок. Если бурые пары, выделяющиеся при разложении А и Б, охладить

⁵ Фото В.В. Загорского.

до комнатной температуры, то они сгущаются в жидкости. При дальнейшем охлаждении смесью льда с солью продукт разложения соли **А** образует почти бесцветные, а продукт разложения соли **Б** – **бурые кристаллы**.

Установите формулы **А** и **Б**. Какие процессы происходили в этих экспериментах? (Напишите уравнения реакций.) В каком случае после добавления нитрата серебра выпало больше осадка? Где применяется твёрдый остаток от прокаливания солей **А** и **Б**?

Жёлтый



Жёлтый (длина волны электромагнитного излучения 565 – 590 нм) – цвет солнца, яркий и радостный. Жёлтый цвет с металлическим блеском становится золотым, а золотой – символ роскоши и богатства...

Заметили? Речь идет о простом веществе! Название металла дало название цвету. Золото издревле привлекло внимание человека своей химической стойкостью, но главным образом – красотой. Достаточно надеть на себя немножко золота, чтобы стать привлекательнее ☺. Самый крупный потребитель золота – ювелирная промышленность (рис. 3.1). Красноватый оттенок некоторым изделиям из золота, например, монетам, придают примеси других металлов, в частности, меди.

Кстати, слова «золото» и «жёлтый» – исторически однокоренные, произошли от одного и того же индоевропейского корня.

Золото – не единственный жёлтый металл, просто он первым попался нашим предкам на глаза, поскольку встречается в природе в самородном состоянии. Цезий они не смогли бы найти у себя под ногами: ведь этот щелочной металл настолько активен, что воспламеняется на воздухе. Поэтому посмотреть на него можно только через стеклянные стенки запаянной ампулы, наполненной инертным газом (рис. 3.2).



Рис. 3.1. Золотые украшения



Рис. 3.2. Цезий в ампуле

Жёлтых металлов только два, но есть и неметаллические простые вещества жёлтого цвета. И самое известное из них – сера. К сожалению, в

понимании многих людей сера – это то, что находится в ушах. Спешим разочаровать: эта субстанция, может, и напоминает расплавленную серу, но представляет собой смесь различных органических соединений.

Как же выглядит настоящая сера? Ответ: по-разному! Даже одна и та же кристаллическая модификация – ромбическая сера – имеет немного разный цвет в зависимости от размера кристаллов. Сравнительно крупные кристаллы ярко-жёлтые; чем они мельче, тем окраска бледнее. Сравните кристаллы самородной серы в породе, ромбическую серу из банки в кабинете химии и мелкодисперсный серный цвет, гораздо более бледный (рис. 3.3). Серный цвет – это очень тонкий порошок, получаемый при конденсации паров серы.



Рис. 3.3. Самородная сера, обычная ромбическая сера, серный цвет

Когда сера получается при разложении раствора тиосерной кислоты, вначале образуются очень мелкие частички серы, и в растворе появляется белая муть. Но потом, по мере укрупнения частиц, из нее формируется жёлтый осадок (рис. 3.4):

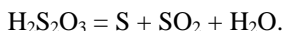




Рис. 3.4. Выделяющаяся сера на разных последовательных этапах разложения $H_2S_2O_3$ (слева направо)

Кроме обычной ромбической серы, существует другая кристаллическая модификация – моноклинная сера. Она состоит из тех же молекул S_8 , что и ромбическая сера, но по-другому упакованных. Из-за разной упаковки кристаллы имеют разную форму: моноклинная сера предпочитает иглы, а ромбическая – как нетрудно предположить, ромбовидную форму (рис. 3.5).

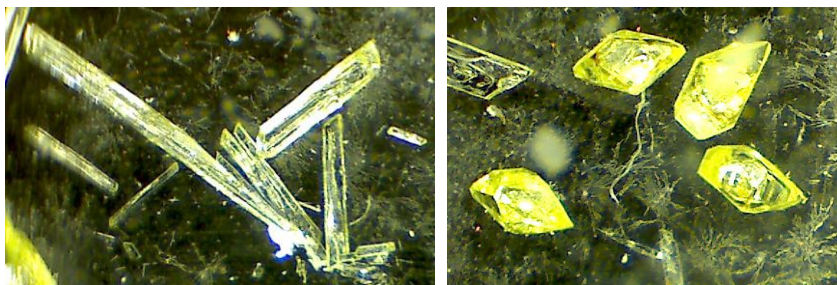


Рис. 3.5. Моноклинная и ромбическая сера под микроскопом. Догадайтесь сами, какая из модификаций слева, а какая справа

Моноклинную серу можно получить, кристаллизуя серу из горячего раствора в ксилоле или толуоле (рис. 3.6) либо очень осторожном охлаждении расплава серы. Она нестабильна и со временем переходит в ромбическую серу.

Кстати, о расплаве: при плавлении сера недолго существует в виде подвижной жёлтой жидкости. При нагревании расплав темнеет (рис. 3.7): циклические молекулы серы рвутся, на концах получившейся цепочки возникают неспаренные электроны, и усиливается поглощение света.

Кроме того, по мере нагревания сера густеет, потому что неспаренные электроны соседних цепочек образуют связи друг с другом, формируется

своеобразный полимер. При 190 °С вязкость расплава максимальна (сера даже не выливается из пробирки), а затем снова уменьшается из-за того, что длинные цепи разрываются на мелкие фрагменты. Но окраска остается темной.

Если расплавленную серу, нагретую почти до кипения ($T_{\text{кип}} = 444\text{ °C}$), быстро вылить в холодную воду, то кристаллическая решетка не успевает сформироваться, и образуется так называемая пластическая сера — вещество янтарного цвета в «замороженном» полимерном состоянии (рис. 3.8). Почему она называется пластической? Потому что пластичная. Ее можно растягивать, как «жвачку».

Через некоторое время пластическая сера затвердевает, постепенно превращаясь в ромбическую.



Рис. 3.6. Кристаллизация моноклинной серы при охлаждении горячего раствора серы в ксилоле

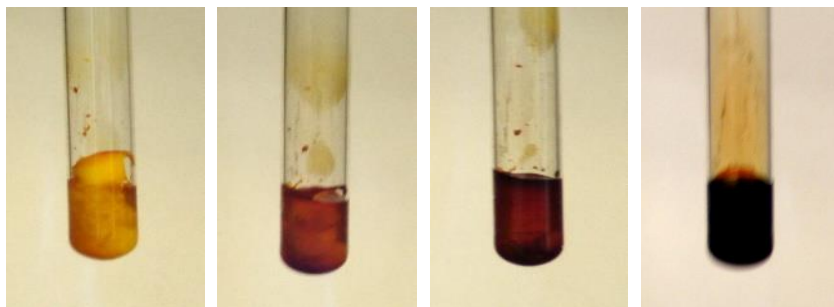


Рис. 3.7. Последовательные изменения серы при нагревании расплава (на последней фотографии видны жёлтые пары серы)



Рис. 3.8. Пластическая сера

Говорят, что есть еще одно простое вещество желтого цвета – фтор. Почему «говорят»? А потому, что никто толком не видел этот газ в таких концентрациях, чтобы можно было достоверно определить окраску: фтор настолько агрессивен, что разрушает стекло и полимеры. В разных источниках фтор называют бесцветным, бледно-жёлтым, жёлто-зелёным и даже оранжевым.

А вот про другое простое жёлтое вещество говорят, что оно белое! Это белый фосфор P_4 . Справедливости ради следует отметить, что перегнанный в вакууме белый фосфор действительно белого цвета, но без соблюдения этих экзотических условий он имеет желтоватую окраску (рис. 3.9)⁶.



Рис. 3.9. Белый фосфор

Почему же без вакуума белый фосфор – жёлтый? Потому что он окисляется с поверхности даже при комнатной температуре, а низшие оксиды фосфора (P_4O , P_4O_2) окрашены. Кстати, на фотографии виден белый дымок: под осветительной лампой фосфор разогрелся, и процесс окисления усилился.

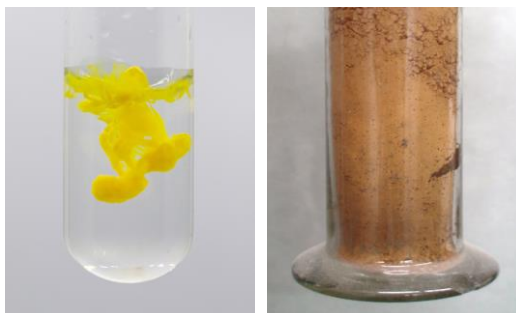


Рис. 3.10. Свежеполученный HgO (слева)⁷ и образец из лаборатории (справа)

Перейдем теперь к сложным веществам, и начнем с оксидов. Одна из модификаций оксида ртути HgO носит название жёлтой. Однако жёлтую окраску имеет оксид, только что полученный из раствора (реакцией обмена соли ртути (II) и щёлочи). «Жёлтый» оксид ртути, встречающийся в

⁶ <http://www.periodictable.ru/015P/slides/P4.jpg>.

⁷ Фото А.С. Сигеева.

природе, скорее оранжевого цвета, как мы уже отмечали в предыдущем разделе (рис. 3.10).

Оксид свинца PbO также имеет несколько модификаций, и одна из них – жёлтая (рис. 3.11). Эту модификацию называют массикот и используют в качестве красителя ещё с древнеегипетских времен.

Наверняка вы видели изделия, выкрашенные массикотом, и картины, написанные с его участием. Но мало кто знает, что встречался с оксидом вольфрама WO_3 , используемым при окраске некоторых изделий из стекла и керамики (рис. 3.12). Оксид вольфрама применяют также в качестве катализатора.



Рис. 3.11. Массикот



Рис. 3.12. WO_3

Желтыми являются сравнительно многие сульфиды: например, S_4N_4 (по сути нитрид серы, а не сульфид азота) представляет собой золотисто-желтые кристаллы, сульфиды фосфора P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 и P_4S_{10} желтые, сульфиды мышьяка... Минерал аурипигмент As_2S_3 (рис. 3.13) имеет цвет от лимонно-желтого до золотистого (отсюда и его название). Аурипигмент используется, в частности, в иконописи (средневековое название минеральной краски – «королевская жёлтая»). Сульфид олова SnS_2 имеет вид золотисто-жёлтых чешуек и наряду с некоторыми другими веществами под названием «поталь» или «муссивное золото» используется для имитации позолоты.



Рис. 3.13. Аурипигмент (разные образцы)

Набивший всем оскомину при составлении электронного баланса пирит FeS_2 – сырьё для получения серы, сернистого газа, серной кислоты – имеет очень красивый золотистый блеск (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Пирит (разные образцы)

Но самый жёлтый, прямо-таки цыплячьего цвета сульфид – это сульфид кадмия CdS (рис. 3.15) – очень яркий, хотя и, увы, ядовитый краситель, основа кадмиевых красок. Впрочем, сульфид кадмия может иметь и другие оттенки, в зависимости от условий выделения: от лимонного до оранжево-красного (рис. 3.16). Потому и кадмиевых красок довольно много: «кадмий лимонный», «кадмий жёлтый средний», «кадмий оранжевый»... А «кадмий красный тёмный» и «кадмий пурпурный» содержат еще и селенид кадмия CdSe .



Рис. 3.15 CdS



Рис. 3.16 а) Образцы CdS , полученные разными способами



Рис. 3.16 б) Образцы CdS , полученные разными способами

Нитрид титана TiN имеет приятный золотисто-жёлтый цвет и используется в качестве декоративного покрытия, похожего на золото (рис. 3.17). Но красота – не единственное достоинство этого вещества. TiN – жаропрочный и износостойкий материал, который применяют при изготовлении инструментов, приобретающих при этом характерный золотистый блеск. Не волнуйтесь, свёрла на фотографии не золотые.



Рис. 3.17. Изделия с покрытием TiN ⁸

Среди галогенидов тоже встречаются жёлтые. Например, бромид серебра слегка желтоватый, иодид серебра имеет более заметную жёлтую окраску (рис. 3.18). Образование этих веществ используется в химическом анализе для обнаружения бромид- и иодид-анионов. Однако отличить бромид серебра от иодида «на глазок» трудно! Чтобы сделать уверенный вывод о том, бромид-ион или иодид-ион содержится в растворе, применяют образование осадков галогенидов свинца (II) (рис. 3.19). Бромид свинца – белый, а иодид свинца – жёлтый, такой яркий, что в сравнении с ним иодид серебра вообще жёлтым не выглядит.

Если иодид свинца перекристаллизовать из подкисленного раствора, то получают очень красивые золотистые кристаллы (рис. 3.20).

⁸ Правое фото В.В. Загорского.

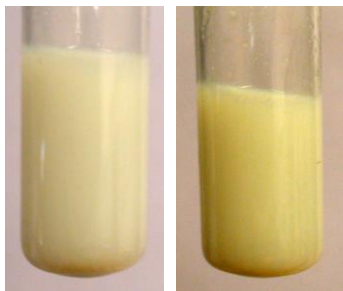


Рис. 3.18. AgBr (слева) и AgI (справа)



Рис. 3.19. PbBr_2 (слева) и PbI_2 (справа)



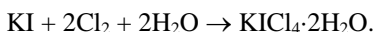
Рис. 3.20. Золотистые кристаллы PbI_2

Галогениды неметаллов могут взаимодействовать с галогенидами металлов, образуя комплексные соединения. Среди них тоже есть жёлтые вещества – например, тетрахлориодат (III) калия $\text{K}[\text{ICl}_4]$ (рис. 3.21).



Рис. 3.21. $\text{K}[\text{ICl}_4]$: иголки и пластинки

Его двухводный кристаллогидрат формируется из раствора, в зависимости от условий получения, в виде тонких длинных жёлтых иголок или пластинок. Эту красоту можно получить, например, пропуская хлор в раствор иодида калия (и разными другими способами!):



Тетрахлориодат (III) тетраметиламмония $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{ICl}_4]$ – соединение со сложным катионом и сложным анионом (таким же тетрахлориодатом) – тоже жёлтый (рис. 3.22).



Рис. 3.22. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{ICl}_4]$

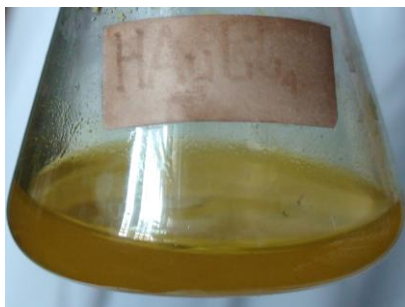


Рис. 3.23. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в растворе и выделенная⁹

Жёлтую окраску имеют и некоторые другие комплексные галогениды: например, растворимое соединение золота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – то самое, которое получается при реакции золота с «царской водкой»:



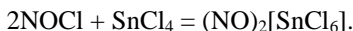
Золотохлороводородистую кислоту (рис. 3.23) можно выделить из раствора, ее четырёхводный кристаллогидрат является продажной формой реактива. В твёрдом виде она скорее оранжевая.



Рис. 3.24. $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$

⁹ Правое фото В.В. Загорского.

Соединение нитрозил-катиона $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$ – гексахлорстаннат (IV) нитрозила (рис. 3.24). Его получить гораздо проще и дешевле – достаточно пропустить NOCl через раствор хлорида олова (IV) в четыреххлористом углероде, жёлтый осадок выпадет сам:

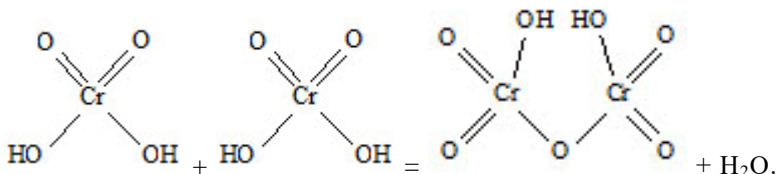


Перейдём к соединениям переходных металлов. Хромат-ион – один из немногих окрашенных анионов (рис. 3.25).



Рис. 3.25. Хромат калия K_2CrO_4 и его раствор

В растворах хроматы устойчивы только в щелочной среде. При подкислении происходит конденсация хромат-аниона в оранжевый дихромат-анион:



В сильноокислой среде существует красный трихромат-анион $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Нетрудно заметить, что окраска по мере конденсации становится более интенсивной и сдвигается в красную сторону спектра.

Другие хроматы тоже чаще всего жёлтые. Например, кристаллогидрат хромата натрия $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.26).

При добавлении раствора дихромата калия к растворам солей бария образуется нерастворимый хромат бария BaCrO_4 , а соли свинца дают в тех же условиях осадок хромата свинца PbCrO_4 . Образование этих жёлтых осадков (рис. 3.27) используется в аналитической химии. Хромат бария растворим в кислотах, а хромат свинца – нет. Таким образом их можно отличить друг от друга.



Рис. 3.26. Хромат натрия



Рис. 3.27. Хромат бария (слева) и свинца (справа)

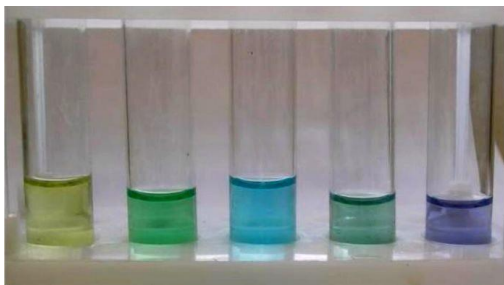


Рис. 3.28. Пробы раствора, отобранные через некоторые промежутки времени в процессе восстановления ванадата

У ванадатов окраска также сдвигается в красную сторону при полимеризации аниона, мы об этом упоминали в разделе об оранжевых веществах. Умеренно кислые растворы ванадатов жёлтые. Если же восстанавливать их водородом в момент выделения (например, добавив в раствор гранулы цинка с соляной кислотой), последовательно получают разноцветные вещества (рис. 3.28). Сначала образуется голубой ванадил-катион VO_2^+ (в момент, когда в системе примерно равные количества жёлтого ванадата и голубого ванадила, видимая окраска зелёная, затем раствор голубеет). Более глубокое восстановление приводит к темно-зелённому V^{3+} и наконец к фиолетовому V^{2+} .



*Рис. 3.29.
 Ag_3PO_4*

Фосфат серебра Ag_3PO_4 применяется в химическом анализе для определения фосфат-иона (рис. 3.29). Однако, если прилить раствор соли серебра к раствору фосфата, выпадет не жёлтый осадок, а чёрный! Фосфат-ион слишком сильно гидролизуется, образуя щелочную среду, а в щелочной среде получается осадок Ag_2O . Поэтому важно нейтрализовать раствор перед проведением реакции.

Жёлтая кровавая соль – гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – известна всем (рис. 3.30). Её раствор (конечно же, жёлтого цвета) – реактив на ион Fe^{3+} . При взаимодействии окраска кардинально меняется – выпадает интенсивно окрашенный синий осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Рис. 3.30. Жёлтая кровавая соль и ее раствор

И «на закуску» – нерастворимая фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (рис. 3.31) – так называемое гетерополисиодинение: в нем лигандами, расположенными вокруг атома фосфора, служат анионы молибденовых поликислот. Фосфорномолибденовая кислота применяется в химическом анализе (при восстановлении в кислой среде дает так называемую молибденовую синь – смесь оксидов молибдена) и при изготовлении красителей.

В Китае жёлтый цвет символизировал одновременно жизнь и смерть. Обитель мёртвых называли «Жёлтыми ключами», и в то же время жёлтый журавль являлся аллегорией бессмертия. В европейской традиции ассоциации с жёлтым менее сакральны и скорее отрицательны: жёлтый плащ Иуды, жёлтый флаг карантина, жёлтые карточки в футболе, «жёлтая», то есть низкопробная пресса, «жёлтый дом» – психиатрическая



Рис. 3.31. $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

больница... Положительное значение имеет «золотой» – более поэтический синоним. Впрочем, в последнее время и «жёлтый» стал привлекательным для общественного сознания: жёлтое такси выглядит веселым и видно издалека, и радостные жёлтые смайлики никак не назовешь золотыми.



В заключение – снова задачи, при решении которых можно (и нужно) применить свои знания о цветах веществ, на этот раз про жёлтые вещества. Для начала – **задача простого уровня (типа ЕГЭ):**

*Вещество X_1 получают взаимодействием алюминия с порошком **жёлтого цвета**. При действии воды на X_1 выделяется ядовитый газ, который горит, образуя вещество X_2 с резким запахом. Укажите молярную массу вещества X_2 .*

Как ни странно, похожа на эту задачу и **задача высокого уровня – I Всероссийской химической олимпиады (Москва, 1965 г.):**

*Ярко-красное вещество X , нерастворимое в воде, переведено в раствор кипячением с концентрированной азотной кислотой. При действии на полученный кислый раствор азотнокислого бария выпадает белый осадок, а при добавлении к тому же раствору щёлочи образуется **жёлтый осадок**, который разлагается при нагревании. При разложении этого осадка на холодных частях прибора появляются серебристые капли. Установить состав вещества X .*

Маленькая подсказка: все вещества, упомянутые в задачах выше, рассмотрены в статье. А теперь попробуйте решить **задачу XIX Всесоюзной химической олимпиады (Рига, 1985 г.)** без подсказки – точнее, с «антиподсказкой»: про это вещество речь не шла.

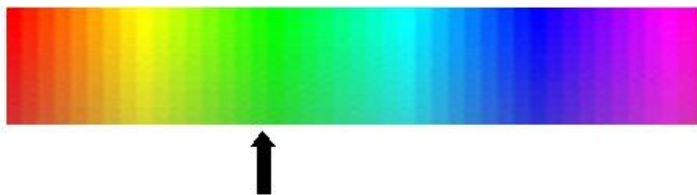
*Высший хлорид тугоплавкого металла представляет собой **ярко-жёлтое** кристаллическое вещество. При прокаливании в запаянной ампуле хлорида с порошком этого же металла образуется другой хлорид. Для определения количественного состава продукта реакции выполнили два анализа:*

1. Навеску массой 0,0703 г прокалили в токе водорода. Получившийся газ поглотили раствором, содержавшим 0,01 моль гидроксида натрия; для нейтрализации получившегося раствора потребовалось 89,9 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л.

2. Другую навеску массой 0,1124 г прокалили на воздухе. При этом получили высший оксид белого цвета массой 0,0789 г.

Назовите металл и приведите формулы его хлоридов.

Зелёный



*Совсем как огуречик,
Зелёнький он был...*

При попытке точно описать зелёную окраску предмета или существа сравнивать его с огуречиком не очень-то осмысленно: ведь огурцы бывают разных зелёных оттенков. Химик, описывая, например, цвет своего автомобиля, скажет: «Он прямо как кристаллогидрат хлорида никеля», а его сотрудница похвастается своей новой юбкой: «Цветом – ну словно свежесажённый гидроксид хрома (III)¹⁰».

Однако мы забегаем вперед. Начнем с простого, а конкретнее – с простых веществ. А еще конкретнее... Помните, начиная цикл о цветных веществах, мы предлагали поискать зелёные простые вещества? Увы, такое лишь одно – это всем известный газ хлор (в переводе с греческого «хлор» и есть «зелёный»). На фотографии его можно увидеть через стенки банки (рис. 4.1).

Хлор скорее жёлто-зелёный, нежели зелёный. Известность хлора довольно печальна: в памяти людской это отравляющий газ, который широко использовался в первой мировой войне (причем обеими сторонами). Еще им хлорируют¹¹ воду в бассейнах, что не добавляет хлору народной любви. А зря! Ведь делается это для того, чтобы не допустить распространения болезнетворных микробов и грибов.

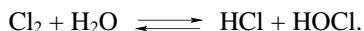


Рис. 4.1. Хлор

¹⁰ И это вовсе не авторская выдумка! Именно так описала цвет костюма, приобретенного для защиты диссертации, одна аспирантка химфака МГУ.

¹¹ Кстати, в последнее время воду часто не хлорируют, а озонируют.

Что же происходит при растворении хлора в воде? Взаимодействуя с молекулами воды, молекула хлора поляризуется, и хлор частично диспропорционирует:



Ключевое слово здесь – частично. Эта часть очень мала, и равновесие реакции сильно смещено влево. В основном хлор находится в растворе в молекулярной форме. В этом можно убедиться, просто посмотрев на хлорную воду – насыщенный водный раствор хлора (рис. 4.2). Она имеет зеленоватый оттенок молекулярного хлора, в то время как соляная и хлорноватистая кислоты совершенно бесцветны. Плохо видно? Так ведь раствор, хоть и насыщен, но весьма разбавлен: растворимость хлора в воде при комнатной температуре всего 0,72 г на 100 г воды – это около 0,1 моль/л. Для сравнения: концентрация соляной кислоты в желудочном соке такая же.



Рис. 4.2. Хлорная вода



Рис. 4.3. Экстракция хлора тетрахлорметаном



Рис. 4.4. Клатрат хлора

Чтобы лучше разглядеть хлор в хлорной воде, можно прилить к ней немного неполярного растворителя и взболтать. Неполярному хлору лучше «живётся» в неполярной среде, поэтому он большей частью туда и перейдет (происходит экстракция). А поскольку растворителя взяли мало, то концентрация хлора в нем будет велика. После взбалтывания хлорной воды с четырёххлористым углеродом CCl_4 (он же тетрахлорметан) слой CCl_4 (внизу) довольно интенсивно окрашивается в жёлто-зелёный цвет (рис. 4.3). Можно увидеть окраску и сверху. Это на воде висит капля CCl_4 . И не проваливается! Смешаться с водой четырёххлористый углерод не может, а поверхностное натяжение воды не дает капле упасть.

Если хлор пропускать в холодную воду (вблизи 0 °C), то из хлорной воды выпадает осадок, похожий на бледно-зеленоватую пену – это клатрат хлора $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.4).

В жидком и твёрдом хлоре окраска, естественно, ярче, чем в газообразном. Хлор сжижается при $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затвердевает при $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$, образуя жёлто-зелёные кристаллы (рис. 4.5).

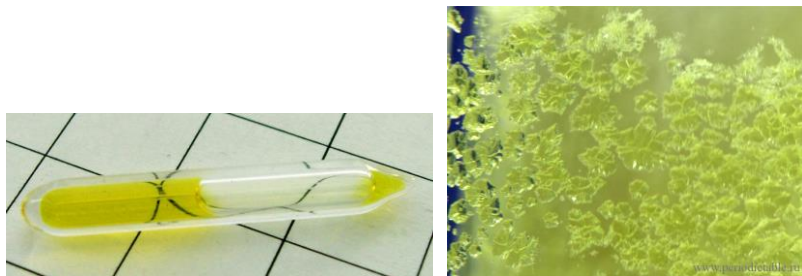


Рис. 4.5. Жидкий хлор в запаянной ампуле (слева) и твёрдый хлор (справа)¹²

Из простых веществ можно ещё вспомнить калий, пары которого имеют сине-зелёную окраску. Однако вряд ли калий можно назвать полноценно зелёным веществом, все-таки при обычных условиях это металл и выглядит соответственно (рис. 4.6). Этот образец хранится в ампуле, т. к. на воздухе калий быстро покрывается рыхлой неприглядной пленкой продуктов взаимодействия с кислородом.



Рис. 4.6. Калий

Перейдем теперь к сложным веществам и рассмотрим первым делом соединения самого разноцветного элемента – хрома (кто не помнит: в переводе с греческого «хром» – «цвет»). Нет такого цвета, в который не было бы окрашено какое-нибудь соединение хрома. И зелёный – не исключение. Оксид хрома (III) является основой краски «хромовый зелёный» (рис. 4.7).

Этому оксиду соответствует амфотерный гидроксид, который *иногда* получается зелёным. Например, если к раствору хромита прикапывать кислоту, выпадает серо-зелёный осадок (хорошо виден, как ни странно, сверху на рис. 4.8). Но будьте осторожны! При осаждении аммиаком из раствора нитрата хрома получается гидроксид совсем другого цвета.

А в других условиях возможны совсем иные оттенки – синие, чёрные, серые... Это связано с тем, что выпадающий осадок имеет переменный

¹² <http://www.periodictable.ru/017Cl/slides/Cl1.jpg>,
<http://www.periodictable.ru/017Cl/slides/Cl5c.jpg>.

состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и реальная структура и состав его частиц (включая адсорбированные ионы и молекулы) очень сильно зависят от условий.

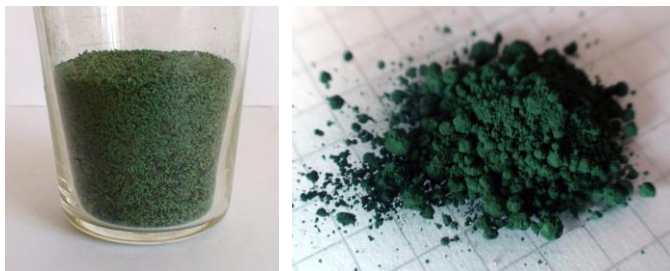


Рис. 4.7. Порошок Cr_2O_3 (слева) и пигмент эсколаит на основе Cr_2O_3 (справа)

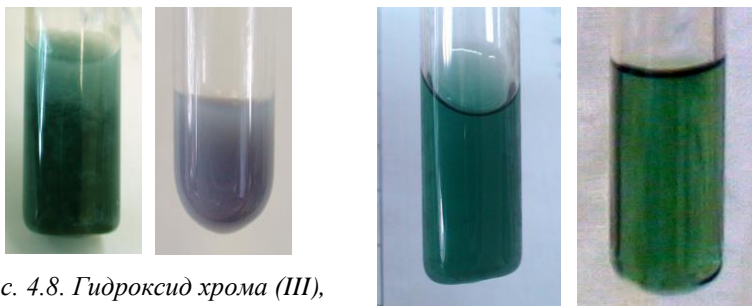
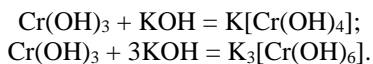


Рис. 4.8. Гидроксид хрома (III), выпадающий при добавлении кислоты к раствору хромита (слева) и при добавлении аммиака к соли хрома (справа)

Рис. 4.9. Раствор хромита (слева) и раствор соли хрома (справа)

Амфотерность гидроксида проявляется в том, что он реагирует как с кислотами, так и с основаниями. При растворении в щелочах образуется изумрудно-зелёный раствор хромита (рис. 4.9). Например:



Продукт 1-й реакции правильнее назвать тетрагидроксохромат (III) калия, 2-й – гексагидроксохромат (III) калия.

При растворении гидроксида в кислотах получаются растворы солей хрома (III). Часто они тоже зелёные, но другого оттенка (см. рис. 4.9).

Много солей хрома и в твёрдом виде имеют зелёный цвет. Например, кристаллогидрат сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или минерал уваровит – силикат кальция-хрома $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (рис. 4.10).



Рис. 4.10. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (слева) и уваровит (справа)

Но другие соли хрома (III) почему-то оказываются не зелёными, а вовсе даже фиолетовыми! Почему? Приоткроем тайну в разделе о фиолетовых веществах, а читатель пока может поразмышлять на эту тему и поискать информацию самостоятельно. Позволим себе лишь маленькую подсказку (рис. 4.11)...



Рис. 4.11. Слева направо: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ещё один элемент, образующий множество зелёных соединений — никель. Своим цветом они обязаны главным образом комплексному катиону $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, существующему в водных растворах и кристаллогидратах. Смотря на разбавленный раствор соли никеля, можно узнать, как выглядит $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в чистом виде (рис. 4.12).

Если катион гексаакваникеля разрушить, например, прокаливанием, соединения никеля приобретают иную, менее приятную окраску жёлтых оттенков.



Рис. 4.12. Аква-комплекс никеля

В твёрдом состоянии окраска солей никеля варьируется, поскольку поглощение света зависит не только от состава катиона, но и от его окружения, и от кристаллической решётки (рис. 4.13).



Рис. 4.13. Слева направо: кристаллогидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карбонат никеля

Концентрированные растворы солей похожи по оттенку на твёрдую соль, поскольку в них сильно взаимное влияние ионов. Так, сравните ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в твёрдом виде (кристаллогидрат с 4 молекулами воды) и в растворе (рис. 4.14) и то же самое для сульфата никеля NiSO_4 (в твёрдом состоянии – кристаллогидрат с 7 молекулами воды) (рис. 4.15).



Рис. 4.14. Ацетат никеля и его раствор



Рис. 4.15. Сульфат никеля и его раствор

Из растворов солей никеля под действием щелочей осаждается гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, имеющий основной характер. Осадок имеет салатную окраску (рис. 4.16).



Рис. 4.16. $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Еще немножко о водных и неводных средах. В школе мы привыкаем к тому, что соли меди (II) голубые или синие. Но катион меди имеет голубую окраску в водном окружении, а если молекул воды рядом нет или их мало, то цвет соединения будет зелёным! Посмотрите на спиртовой раствор хлорида меди (II) (рис. 4.17). Опять же, при растворении меди в концентрированных кислотах (серной, азотной) никакой голубой окраски и в помине нет (рис. 4.18).



Рис. 4.17. Раствор CuCl_2 в спирте

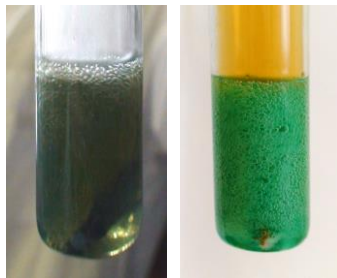


Рис. 4.18. Реакции меди с концентрированными кислотами: слева – с серной, справа – с азотной



Рис. 4.19. Слева направо: комплексы меди с тиосульфатом, нитритом, хлоридом

Если разрушить аквакомплексы меди (II), переводя медь в более устойчивые комплексы, то голубая окраска тоже меняется на зелёную (рис. 4.19). Так, при добавлении тиосульфата натрия к растворам солей

меди получают тиосульфатные комплексы $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, при добавлении нитрита – комплексы $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$. И даже такой привычный нам лиганд, как хлорид, в избытке HCl или NaCl превращает голубой $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ в зелёный $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Один из зелёных пигментов – зелень Шееле – тоже является соединением меди CuHAsO_3 (рис. 4.20). К сожалению, его использование ограничено тем, что соли мышьяковистой кислоты ядовиты. Согласно одной из версий, именно они повинны в смерти Наполеона. Пытаясь объяснить тот факт, что содержание мышьяка в волосах Наполеона превышало норму в 10 раз, учёные обратили внимание на то, что стены в его покоях были покрыты зелёными обоями, а в качестве зелёного пигмента в те времена использовалась как раз зелень Шееле.



Рис. 4.20. Зелень Шееле

Основной карбонат меди – малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (рис. 4.21), известный всем по «Малахитовой шкатулке» П. П. Бажова – основа для другой зелёной краски, брауншвейгской зелени.



Рис. 4.21. Малахит: порошок и срез минерала

В похожей гамме окрашены диоптаз – силикат меди $\text{Cu}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бирюза – фосфат меди-алюминия $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.22).

Темно-зелёную окраску имеют марганаты (рис. 4.23) – соли не выделенной марганцевистой кислоты H_2MnO_4 . Марганаты образуются, когда перманганаты окисляют что-то в сильнощелочной среде. К сожалению, растворы марганатов устойчивы лишь при pH выше 14, поэтому в лабораторной реальности долго не «живут», переходя в гораздо менее красивый бурый оксид марганца (IV).



Рис. 4.22. Диоптаз (слева) и бирюза (справа)

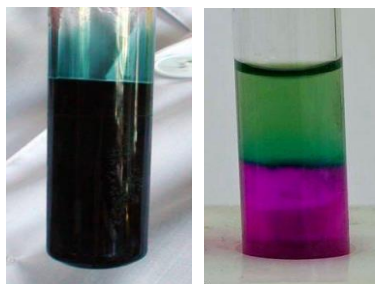


Рис. 4.23. Слева – раствор манганата, справа¹³ – образование манганата при реакции KMnO_4 с Na_2SO_3

Зелёный цвет встречается и у соединений кобальта, хотя не слишком часто. Например, комплекс $\text{Co(III) транс-[Coen}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ (напомним, что en – обозначение этилендиамина) выглядит, как молодая трава (рис. 4.24).

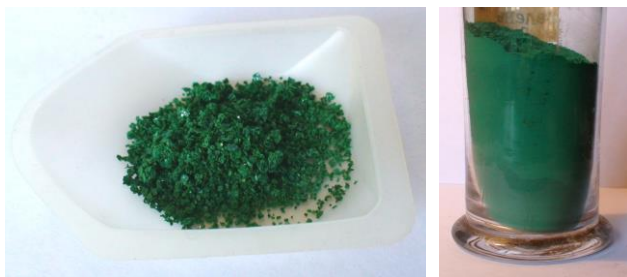


Рис. 4.24. Зелёные соединения кобальта: $\text{транс-[Coen}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}$ (слева) и ринманова зелень (справа)

¹³ Правое фото – В.В. Загорского.

Еще одно соединение кобальта – ринманова зелень, или зелень Ринмана CoZnO_2 . Образование ринмановой зелени используется в химическом анализе. Также она находит применение как краситель. Часто ее ошибочно называют римановой зеленью. Внимательнее! Риманово пространство – это из математики, а ринманова зелень связана с именем шведского исследователя Свена Ринмана.

Зелёный цвет характерен для аквакомплекса ванадия (III) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – а следовательно, в разные оттенки зелёного будут окрашены содержащие его кристаллогидраты (рис. 4.25).



Рис. 4.25. $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (слева) и ванадиево-аммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (справа)



Рис. 4.26. Изумруд

Примеси V^{3+} или Cr^{3+} придают прекрасный зелёный цвет бериллу. Сам по себе берилл – силикат алюминия-бериллия $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ – бесцветен, но микроскопические добавки превращают заурядный минерал в драгоценный изумруд (рис. 4.26). А содержание железа делает зеленым нефрит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (рис. 4.27), окраску которого варьируют примеси.



Рис. 4.27. Изделия из нефрита

Еще один «зелёный» катион принадлежит семейству редкоземельных элементов – это празеодим (рис. 4.28).



Рис. 4.28. В растворе – хлорид празеодима PrCl_3 , рядом – твёрдая соль празеодима, нитрат $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

И, как обычно, «на закуску» – просто так, полюбоваться – замечательный комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ (рис. 4.29). А также не совсем неорганический, но тоже симпатичный $[\text{NiBr}_2\text{phen}_2]$ (рис. 4.30).



Рис. 4.29. $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$



Рис. 4.30. $[\text{NiBr}_2\text{phen}_2]$ ¹⁴

¹⁴ Фото А.С. Сигеева. В формуле комплекса «phen» означает 1,10-фенантролин:



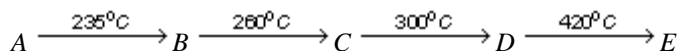
Переходим к задачам, при решении которых вы можете воспользоваться приобретенными знаниями о зелёных веществах. Для разминки – тренировочная **задача уровня ЕГЭ**:

При растворении гидроксида хрома в избытке раствора щёлочи образуется **изумрудно-зелёная** комплексная соль с координационным числом 6. Составьте уравнение реакции и укажите сумму коэффициентов в нем.

Теперь задачка посложнее – **задача Менделеевской олимпиады 1998 года** (автор – В.Н. Хвалюк):

Если оранжевое твёрдое вещество **A** насыпать горкой и ее вершину быстро нагреть горячей магниевой лентой, то оно начинает самопроизвольно разлагаться, и этот процесс очень напоминает «извержение вулкана»: образуется кратер, из которого вверх вырываются газовые струи, выносящие раскаленные частицы **темно-зелёного** «пепла».

Если вещество **A** нагревать медленно, то оно последовательно превращается в кристаллические вещества **B**, **C**, **D** и **E**:



Кроме твёрдых продуктов, на разных стадиях разложения выделяются и газообразные (при температуре разложения) вещества.

Медленное нагревание до 235°C навески **A** массой 15,13 г дает 12,06 г **B** и газообразные продукты, пропускание которых через колонку с твёрдым гидроксидом калия приводит к увеличению ее массы на 2,16 г. Если газ, выходящий из колонки, пропустить через избыток 20%-ного раствора серной кислоты, его объем уменьшается в два раза. При дальнейшем нагревании **B** до 260°C образуется 10,44 г вещества **C**, а пропускание газообразных продуктов разложения через колонку с твёрдой щёлочью также приводит к увеличению ее массы, а объем оставшегося газа уменьшается наполовину при пропускании его через избыток 20 %-го раствора серной кислоты. При нагревании полученного вещества **C** до 300°C образуется только 10,08 г вещества **D** и бесцветная при 20°C жидкость. По данным элементного анализа вещества **C** и **D** содержат соответственно 39,85 % и 38,10 % кислорода по массе.

Приведите формулу и название **A**, а также уравнение реакции, протекающей при «извержении вулкана».

Установите формулы веществ **B** – **E**.

Напишите четыре суммарных уравнения превращений, протекающих на каждой из стадий последовательного разложения вещества **A**.

Выведите суммарное уравнение термического разложения вещества **A** при его медленном нагревании до 420°C .

И в заключение – задача, где вам потребуется реанимировать в памяти всё, что вы уже узнали о разноцветных веществах. Ну, и посчитать, конечно. А самое главное – не испугаться страшно выглядящего условия. В 1973 г. оперативная вёрстка схем со стрелочками была практически невозможна, вот и приходилось составлять громоздкие описания. Это **задача, предлагавшаяся на VII Всесоюзной химической олимпиаде** в г. Баку:

Установите формулу белого кристаллического вещества А, 2,2 г которого при нагревании без доступа воздуха распадается (реакция 1) с образованием 0,52 г простого вещества (I) и 1344 мл газообразного соединения (II) (объем газа приведены к нормальным условиям).

*Твёрдое вещество (I) при растворении в избытке разбавленной соляной кислоты (реакция 2) образует синий раствор вещества (III), превращающийся при стоянии на воздухе (реакция 3) в **темно-зелёный** раствор соединения (IV). При действии на раствор (IV) водного раствора щёлочи сначала выпадает (реакция 4) **зелёный** осадок (V), который растворяется (реакция 5) в избытке щёлочи с образованием **ярко-зелёного** раствора (VI). Раствор (VI) при действии хлорной воды (реакция 6) переходит в **жёлтый** раствор (VII), который при подкислении (реакция 7) образует **оранжево-красный** раствор (VIII). Раствор (VII) при добавлении концентрированной соляной кислоты (реакция 8) выделяет хлор и даёт раствор (IV), а при действии большого избытка концентрированной серной кислоты (реакция 9) выделяет **красный** осадок (IX). Этот осадок (IX) легко растворяется в воде (реакция 10) с образованием **оранжево-красного** раствора (VIII а), а в избытке щёлочи с образованием раствора (VII) (реакция 11). Раствор (IV) при действии (I) также даёт раствор (III) (реакция 12).*

Газообразное вещество (II) при повышении давления и при нагревании способно реагировать (реакция 13) с едким натром. При этом образуется вещество (X), которое растворимо в воде, причем водный раствор (X) даёт реакцию серебряного зеркала (реакция 14), при нагревании раствора (X) с разбавленной серной кислотой (реакция 15) перегоняется легколетучая жидкость (XI), которая при нагревании с концентрированной серной кислотой (реакция 16) выделяет газ (II), а при действии перманганата калия (реакция 17) выделяет газ (XII); при пропускании газа (XII) над раскаленным углём (реакция 18) объем увеличивается вдвое и образуется газ (II).

Напишите уравнения описанных реакций.

Голубой и синий



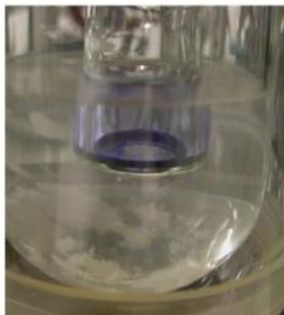
Голубой и синий цвета в понимании большинства людей настолько близки, что они их путают. Тех, кто считает, что голубой – это светло-синий, придется сейчас разочаровать: эти цвета – спектрально разные, голубому соответствуют длины волн 485 – 500 нм, а синему 440 – 485 нм. Тёмно-голубой цвет (слева вверх) непохож на синий (справа вверх), а светло-синий (справа внизу) выглядит иначе, чем голубой (слева внизу).



Почему же возникает путаница? Дело в том, что человеческий глаз относительно слабо восприимчив к коротким длинам волн, а мозг не поощряет тренировать их различение. Они для нас неактуальны: ни еда, ни опасность *обычно* не бывают голубого или синего цвета (сравните, сколько вы знаете жёлтых фруктов, и сколько – голубых!). Но уважающий себя химик все-таки должен научиться правильно описывать цвет веществ.

И начнем мы, как обычно, с простых. А именно – с кислорода. Но ведь кислород бесцветен, скажете вы. Ничего подобного! То, что мы не видим газообразный кислород вокруг себя, еще ничего не значит. Попробуем сконденсировать кислород и тут же убедимся, что это светло-голубая жидкость (рис. 5.1). А в твердом состоянии кислород представляет собой синие кристаллы.

Почему окраска при переходе от жидкости к кристаллу становится более интенсивной? Видимо, сказывается как большая плотность частиц, так и более сильное межмолекулярное взаимодействие. А при переходе из жидкости в газ концентрация частиц резко уменьшается, как и их взаимодействие между собой: кислород – практически идеальный газ.

Рис. 5.1. Жидкий кислород¹⁵Рис. 5.2. Жидкий озон¹⁶

Другая аллотропная модификация кислорода – озон O_3 – тоже окрашена, причём более интенсивно. В газообразном состоянии озон синеватый. И опять возможны возражения: почему при озонировании воздуха приборами или разрядом молнии мы не видим синего цвета? К счастью, концентрация образующего озона очень мала, поэтому окраска и не видна. К счастью – потому что озон токсичен из-за своей крайне высокой окислительной способности.

При сжижении озон становится темно-синим, цвета индиго (рис. 5.2). А твёрдый озон вообще почти чёрный, с фиолетовым отблеском.



Рис. 5.3. Вода

Рис. 5.4. N_2O_3

Теперь обратимся к сложным веществам. И прежде всего на ум приходит вода – бесцветная прозрачная жидкость... Стоп! А как же цвет? На самом деле есть основания полагать, что чистая вода голубая. Просто ее окраска столь слабая, что в стакане и даже в ванне незаметна. Но в большом объёме голубой цвет становится виден (рис. 5.3). Правда,

¹⁵ <http://www.periodictable.ru/008O/slides/O2.jpg>.

¹⁶ <http://schoolchem.ho.ua/Elements/img/O/O5.jpg>.

примеси могут придать природной воде самые разные цвета: от зелёного до красного.

Среди соединений элементов главных подгрупп голубой и синий цвета очень редки. Из них необходимо упомянуть оксид азота (III) N_2O_3 – это тёмно-синяя жидкость, образующаяся из смеси NO и NO_2 при охлаждении (рис. 5.4). Внутренность U-образной трубки на фотографии окрашена оранжевым из-за присутствия NO_2 над жидкостью.

Еще одно соединение азота – $NOCF_3$ – представляет собой синий газ.

Любопытна окраска некоторых образцов галита $NaCl$ и сильвинита – смешанного хлорида калия-натрия $KCl \cdot NaCl$ (рис. 5.5). Красные вкрапления обусловлены примесью ионов железа, а синий цвет – дефектами кристаллической структуры (избыток ионов металла приводит к появлению вкраплений коллоидных металлических частиц размером 50 – 80 нм, поглощающих свет).



Рис. 5.5. Сильвинит

И все же наиболее полно сине-голубая гамма раскрывается в соединениях переходных металлов. Так, соединения меди (II) в водном растворе имеют голубую окраску за счет катиона тетрааквамеди $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (рис. 5.6). При добавлении к ним щёлочи выпадает гелеобразный осадок темно-голубого цвета. Его обычно считают гидроксидом меди $Cu(OH)_2$, однако это, как правило, осадок основных солей меди. Истинный гидроксид, получаемый в избытке щёлочи, имеет более синюю окраску.

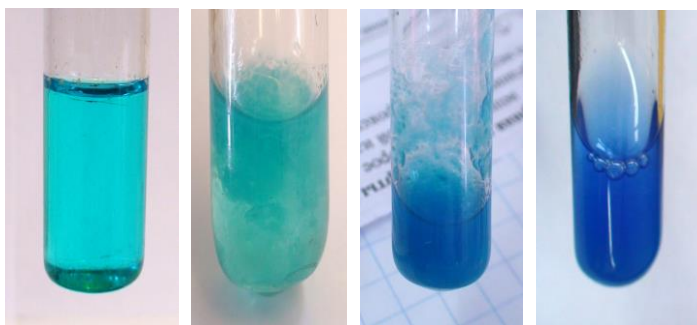


Рис. 5.6. Слева направо: аквакомплекс меди (II) в растворе; основная соль меди; $Cu(OH)_2$; раствор тетрагидроксокупрата

А если прилить к гидроксиду меди концентрированный раствор щёлочи, то внезапно оказывается, что $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может проявлять и кислотные свойства, растворяясь с образованием синего раствора тетрагидроксокупрата $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (см. рис. 5.6).

Голубой цвет аквакомплекса присущ кристаллогидратам хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сульфата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (всем известный медный купорос) (рис. 5.7).



Рис. 5.7. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

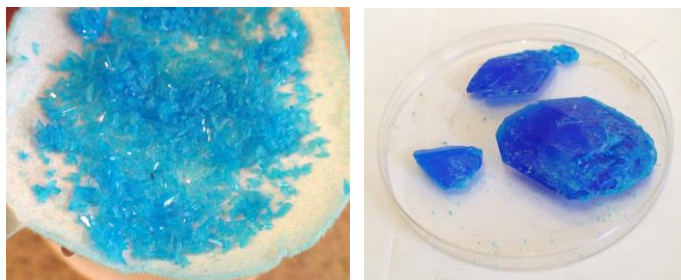


Рис. 5.8. Кристаллы медного купороса разного размера

Чем крупнее кристаллы медного купороса, тем ярче и синее их окраска (рис. 5.8). Но если медный купорос прокалить, кристаллогидрат теряет воду, а вместе с ней и окраску, так как катион тетрааквамеди разрушается.

Многие соли меди имеют окраску из этой же гаммы. Влажные кристаллы нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащие катион тетрааквамеди, пронзительно-синие. Но другой кристаллогидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет цвет ближе к сине-зелёному (рис. 5.9). Ацетат меди (II), строение которого напоминает обладает ацетат хрома (II) – $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – обладает густым сине-зелёным оттенком (рис. 5.10).



Рис. 5.9. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (справа)

Рис. 5.10. Ацетат меди (II)

А вот прожилки ярко-синего минерала азурита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ в породе (рис. 5.11). Азурит – ещё один основной карбонат меди, наряду с малахитом. Однако не стоит путать азурит и лазурит. Лазурит – тоже минерал, и тоже синий (рис. 5.12), но меди в нем совсем нет, его упрощенная формула $6\text{Na}(\text{AlSiO}_4) \cdot \text{Na}_2\text{S}$, а название прямо указывает на синий (лазурный) цвет.



Рис. 5.11. Азурит



Рис. 5.12. Лазурит

Алюмосиликаты-сульфиды натрия с другим соотношением компонентов отличаются другими оттенками (рис. 5.13). Не так уж редко имеют голубые оттенки минералы на основе силикатов алюминия и алюмосиликатов: например, амазонит $\text{K}[\text{Al}_3\text{O}_8]$ и топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ (рис. 5.14).

Вернёмся к соединениям меди. Яркую васильково-синюю окраску имеют комплексные соединения меди (II) с многоатомными спиртами, например, с глицерином (рис. 5.15). Очень похоже выглядит аммиачный комплекс меди (II) – тетраамминмедь $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Рис. 5.13. Алумосиликаты-сульфиды натрия: слева – $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}$, справа – основа краски «ультрамариновый зелёный» $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}$



Рис. 5.14. Амазонит (слева) и топаз (справа)

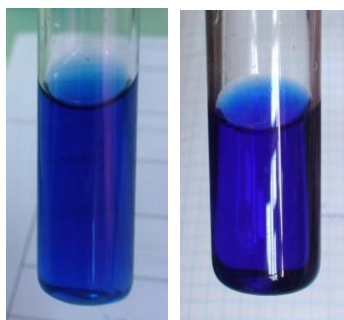


Рис. 5.15. Глицериновый (слева) и аммиачный (справа) комплексы меди (II)

Аммиачные комплексы никеля тоже синие (рис. 5.16), но их окраска менее интенсивна по сравнению с тетраамминмедью (рис. 5.17). Однако если прилить больше аммиака к аммиачному комплексу никеля и/или разбавить аммиачный комплекс меди, цвета станут одинаковыми.

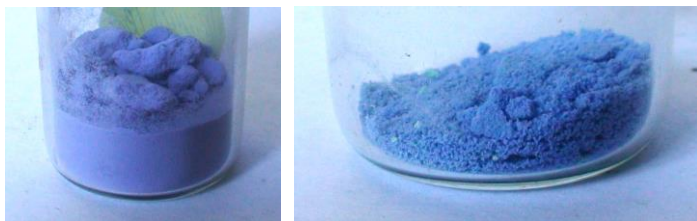


Рис. 5.16. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ (слева) и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (справа)

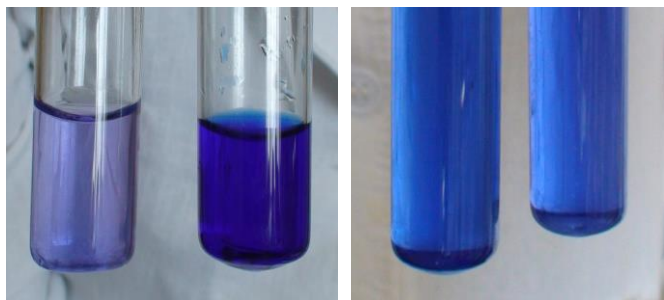


Рис. 5.17. Аммиачные комплексы никеля и меди: слева – при одинаковых концентрациях (раствор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ левее), справа – цвета выравнивали изменением концентраций

В сине-голубой гамме выступает также кобальт. При приливании щёлочи к растворам его солей выпадает синий осадок (рис. 5.18). Раньше его считали разновидностью гидроксида кобальта, однако на самом деле это – основная соль кобальта (II). При стоянии в избытке щёлочи синяя окраска постепенно превращается в розовую (образуется истинный гидроксид кобальта).

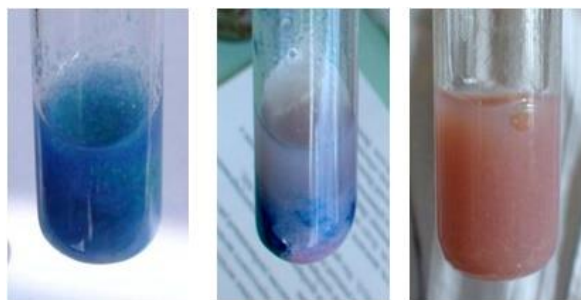


Рис. 5.18. Основная соль кобальта (слева) превращается в гидроксид кобальта (справа)

В неводном окружении ион кобальта имеет приятный синий цвет, как вы можете убедиться, посмотрев на раствор CoCl_2 не в воде, а в спирте (рис. 5.19). Если прокалить кристаллогидрат CoCl_2 в токе хлороводорода, чтобы исключить гидролиз, то можно получить синий безводный хлорид кобальта (рис. 5.20).



Рис. 5.19. Раствор CoCl_2 в спирте



Рис. 5.20. Безводный CoCl_2

Известен роданидный комплекс кобальта (II) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ синего цвета, однако по сравнению с роданидом железа (III) он гораздо менее устойчив и бледнее окрашен. Синюю окраску можно достаточно четко наблюдать лишь при сливании концентрированных растворов соли кобальта и роданида (рис. 5.21). А для получения сигнала в реальном анализе приходится экстрагировать комплексное соединение изоамиловым эфиром.



Рис. 5.21. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$



Рис. 5.22. Тенарова синь и изделие с гжельской росписью

Замечательная тенарова синь – алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ (рис. 5.22). Это вещество применяется в живописи как масляная и акварельная краска, используется для окрашивания стекла и керамики.

Именно образование алюмината кобальта при прокаливании CoO (серо-чёрная исходная краска) с алюмосиликатами (полевой шпат и каолин, входящие наряду с кварцем в массу для приготовления гжельской керамики), придает синий цвет гжельской росписи.

Познакомимся еще с двумя красками. Это берлинская лазурь, которую можно получить взаимодействием жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с Fe^{3+} , и турнбулева синь, выпадающая в осадок при взаимодействии красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с Fe^{2+} (рис. 5.23).

Разные названия возникли исторически. Берлинскую лазурь изобрёл в начале XVIII в. красильный мастер Дизбах (угадайте, где он жил?). Производили ее из сухой бычьей крови. Турнбулева синь названа по шотландской фирме «Артур и Турнбуль», производившей краски, она получена в конце XVIII в. Исключительно

интенсивный цвет сделал эти краски конкурентоспособными в сравнении с традиционным ультрамарином: их эффективность была выше в 9 раз.

Раньше считалось, что берлинская лазурь и турнбулева синь – разные вещества, т. е. что в первой реакции образуется $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, а во второй – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Однако проведенные исследования показали, что состав и строение продуктов одинаковы, причем катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} распределены между внутренней и внешней координационными сферами статистически. Обе краски имеют одинаковый состав $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и выглядят одинаково.

Комплексные ферроцианиды калия-железа используются для качественного анализа растворов на присутствие даже очень малых количеств ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} : синее окрашивание можно заметить, даже если в литре раствора содержится всего 0,7 мг железа!

По сравнению с этими веществами соли железа (II) вообще не окрашены! Однако, если хорошенько приглядеться, сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеет слабый голубоватый оттенок (рис. 5.24).

Соли хрома (II) тоже голубые. Их окраска хорошо видна (рис. 5.25). Но получить Cr (II) непросто: на воздухе он тут же окисляется до Cr (III). В этой пробирке провели восстановление CrCl_3 атомарным водородом. Откуда же в простой пробирке атомарный водород? Присмотритесь: на дно насыпан цинк. К цинку приливают соляную кислоту. Водород в момент выделения, не соединяясь в молекулы, восстанавливает Cr^{3+} до

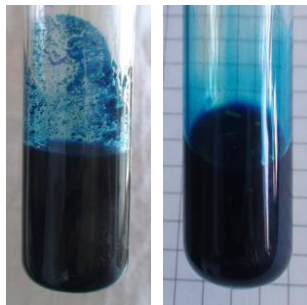


Рис. 5.23. Берлинская лазурь (слева) и турнбулева синь (справа)

Cr^{2+} . Чтобы в пробирку не поступал воздух и не окислял Cr^{2+} обратно, её затыкают пробкой, только не плотной резиновой, а ватной: ведь избытку водорода надо выходить.



Рис. 5.24. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Рис. 5.25. CrCl_2 в растворе

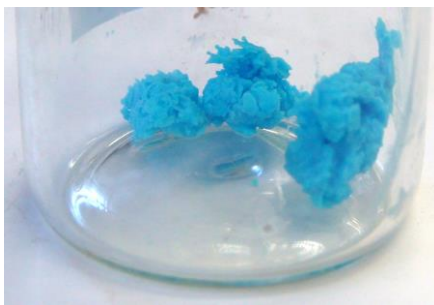


Рис. 5.26. Кристаллогидрат сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (слева) и двойной сульфат калия-ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (справа)

У ванадия наиболее устойчива степень окисления +4, амфотерный оксид ванадия (IV) VO_2 имеет синий цвет. Но соединения ванадия (IV) никогда не образуют катионов V^{4+} в водном растворе, ведь такие многозарядные ионы сразу гидролизуются. Ванадию (IV) отвечают соли ванадил-катиона VO^{2+} голубого цвета (рис. 5.26).

И в заключение – молибденовые сини переменного состава $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и т. п., образующиеся при восстановлении MoO_3 в растворе при pH около 4 (рис. 5.27).



Рис. 5.27. Молибденовая синь

Встречаются ли голубой и синий цвета в задачах? Конечно! Предлагаем вам интересные задачи с химических олимпиад.

Всесоюзная олимпиада 1983 г., г. Тбилиси:

Порошок представляет собой смесь двух веществ, находящихся в молярном отношении 1 : 2. При воздействии на 3,65 г этого порошка избытком соляной кислоты получили окрашенный раствор; при этом выделилось 224 мл газа, плотность которого по воздуху – менее 2. К полученному раствору добавили избыток раствора иодида калия – образовалось 2,54 г иода. При нагревании 3,65 г порошка его масса уменьшилась на 0,62 г. Выделившиеся летучие продукты поглощались известковой водой, образовалось 1,00 г осадка. Когда 3,65 г того же порошка всыпали в избыток концентрированной азотной кислоты, образовался прозрачный жёлто-зелёный раствор и выделилось 1,36 г окрашенного газа. К полученному раствору добавили избыток аммиака – образовался **ярко-синий** раствор и коричневый осадок, который отфильтровали и нагревали при 400 °С до постоянной массы. Получили 1,60 г буро-красного порошка, который растворили в соляной кислоте. Когда к полученному раствору добавили избыток раствора иодида калия, выделилось 2,54 г иода. Каков состав порошка?

Всесоюзная олимпиада 1987 г., г. Ташкент:

В Институте химии АН УзССР было изучено взаимодействие оксида меди (II) с ортофосфорной кислотой и аммиаком. Опыты ставились следующим образом: к оксиду меди приливался большой избыток водного раствора кислоты и затем при перемешивании пропускался ток аммиака до установления определенной кислотно-основной характеристики среды. Оказалось, что при снижении кислотности выпадает **светло-голубой** осадок **А**. Если же реакцию среды доводить до нейтральной, то выпадал **ярко-голубой** осадок **Б**. Прокаливание каждого из осадков приводило к образованию одного и того же продукта **В**.

Назовите вещества **А**, **Б** и **В**, если известны следующие данные:

Вещество	Элементный состав в массовых долях (%)		
	медь	фосфор	азот
А	40,0	19,4	0
Б	32,8	15,9	7,2

Приведите уравнения реакций образования веществ **А**, **Б** и **В**.

Фиолетовый



Начнём, как всегда, с простых веществ. На первый взгляд, фиолетовых простых веществ нет. Но первый взгляд, как мы уже убеждались, например, обращаясь к оранжевому цвету, не всегда верен. Твёрдые темно-серые кристаллы иода при нагревании легко переходят в фиолетовые пары (рис. 6.1), окраска которых столь интенсивна, что при большой плотности они кажутся почти чёрными.



Рис. 6.1. Пробирка с иодом, нагретая тёплой водой



Рис. 6.2. Раствор иода в CCl_4

По-гречески «иод» как раз и означает «фиолетовый». Такую окраску иод имеет не только в пара́х, но и во многих неполярных растворителях, таких как четыреххлористый углерод (рис. 6.2).

Фиолетовые растворы в неполярных растворителях присущи не только иоду, но и еще одному замечательному простому веществу – фуллерену (рис. 6.3).

А пары натрия обладают пурпурной окраской, что тоже очень похоже на фиолетовую.

Фиолетовый оттенок, как мы уже упоминали в разделе о красном цвете, имеет красный фосфор (рис. 6.4). Некоторые даже выделяют отдельную аллотропную модификацию – фиолетовый фосфор. Но между красным и фиолетовым фосфором нет принципиальных структурных

различий, и красный фосфор всегда немножко фиолетовый. В большинстве литературных источников красный и фиолетовый фосфор считают всё-таки одним веществом.

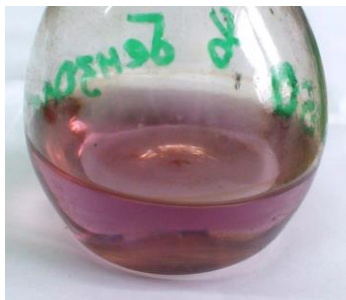


Рис. 6.3. Раствор C_{60} в бензоле



Рис. 6.4. Красный фосфор

Перейдём теперь к сложным веществам. Фиолетовый цвет в растворе имеют аквакомплексы титана (III) (рис. 6.5). Правда, они легко окисляются до соединений титана (IV), и если оставить раствор $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ на воздухе, он потеряет окраску (что и произошло в пробирке слева).



Рис. 6.5. Слева – аквакомплекс $Ti(III)$, справа – результат его окисления на воздухе¹⁷



Рис. 6.6. Аквакомплекс $Cr(III)$

Хром – элемент, для соединений которого характерны все цвета радуги, в том числе фиолетовый. Сине-фиолетовую окраску имеет аквакомплекс хрома (III) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и в растворе (рис. 6.6), и в соединениях, содержащих этот комплексный ион – кристаллогидратах солей хрома (рис. 6.7).

¹⁷ Фото В.В. Загорского.



Рис. 6.7. Кристаллогидраты Cr (III): хромокалиевые квасцы $K_2Cr_2O_7 \cdot 12H_2O$ (слева) и нитрат хрома (III) $Cr(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ (справа)

Если хотя бы одна из молекул воды уходит из координационной сферы хрома, фиолетовая окраска исчезает, и появляется зеленая. Это происходит, если нагреть фиолетовый раствор соли хрома или прокалить кристаллогидрат. Молекулы и ионы в координационной сфере (лиганды) влияют на электронную оболочку центрального атома, своим электрическим полем изменяя его энергетические уровни. А если меняется энергетическая разница между уровнями, то атомы поглощают свет с другой длиной волны. Поэтому окраска соединений хрома (и не только хрома!) чувствительна к ближайшему окружению его атомов.

Еще немного о хrome (III). Его гидроксид с условной формулой $Cr(OH)_3$ растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием фиолетового аммиачного комплекса $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ – гексааммин-хрома (III). Этот фиолетовый оттенок дальше от синего (рис. 6.8).



Рис. 6.8. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (на дне пробирки – не полностью растворившийся гидроксид хрома)



Рис. 6.9. Безводный $CrCl_3$

Очень красив (и совершенно непохож на зеленый кристаллогидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$!) безводный хлорид хрома CrCl_3 (рис. 6.9).

От хрома логично перейти к его собрату по ряду *3d*-элементов и соседу справа – марганцу. Перманганаты – соли марганцевой кислоты HMnO_4 , существующей лишь в растворах – интенсивно окрашены, и как раз в фиолетовый цвет. Перманганат калия (рис. 6.10) – сильный окислитель, участник страшных окислительно-восстановительных реакций, которые так любят задавать уравнивать в школе, всем известная «марганцовка», которую раньше было так легко купить в аптеке.



Рис. 6.10. Перманганат калия (справа – более крупнокристаллический образец, который выглядит почти чёрным)

Перманганатные растворы окрашены столь густо, что для наблюдения классической фиолетовой или розовой окраски, описанной в учебниках, приходится очень сильно их разбавлять (рис. 6.11).



Рис. 6.11. Растворы KMnO_4 : слева – раствор умеренной концентрации, справа – сильно разбавленный

Фиолетовый цвет имеют и другие перманганаты. Например, очень красив перманганат трифенилтетразолия (рис. 6.12). Соли, содержащие катион трифенилтетразолия, используются как реагенты в биохимических анализах.

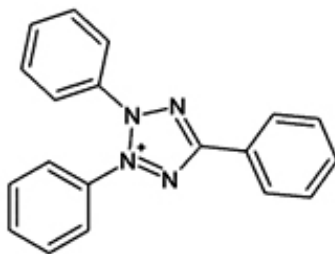


Рис. 6.12. Сохнувший осадок перманганата трифенилтетразоля на фильтре и строение катиона трифенилтетразоля



Рис. 6.13. Чароит



Рис. 6.14. Аметист

Небольшой примеси соединений марганца приписывают фиолетовую окраску минерала чароита — основного силиката $K(Ca,Na)_2Si_4O_{10}(OH,F) \cdot H_2O$ (рис. 6.13). Единственное в мире месторождение чароита находится на стыке Якутии и Иркутской области. Первооткрыватель месторождения Юрий Гаврилович Рогов однажды зашёл в минералогический музей Лувра, который претендовал на наличие полной коллекции всех минералов Земли, и, показав пластинку из сиреневой породы, попросил определить минерал. Сотрудники музея были вынуждены признать, что такого минерала у них нет.

Фиолетовую окраску другого минерала — аметиста, разновидности кварца (рис. 6.14) — ранее объясняли микроскопическими примесями оксидов железа или марганца, теперь же появилось предположение, что аметист включает органическое красящее вещество.

А флюорит, он же плавленый шпат CaF_2 обязан разнообразными окрасками дефектам кристаллической структуры, полученным в результате радиационного облучения и нагревания. Флюорит бывает в том числе и фиолетовым (рис. 6.15).

В разделе про оранжевый цвет мы упоминали, что аквакомплекс железа (III) почти бесцветен. Настало время уточнить: это «почти» – фиолетовое! Окраска очень бледная, однако наблюдается в хорошо сформированных кристаллах (рис. 6.16).

Говоря о фиолетовом цвете, нельзя не упомянуть о розовом. Граница между оттенками этих цветов очень размыта. Очень разбавленные водные растворы перманганата выглядят скорее розовыми, как и разбавленные неполярные растворы иода и фуллерена. Поэтому вспомним, что соли марганца (II) обладают розовой окраской, в растворах почти незаметной, но видной в кристаллическом состоянии (рис. 6.17).



Рис. 6.15. Флюорит



Рис. 6.16. Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (слева) и кристаллогидрат нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (справа)



Рис. 6.17. Слева направо: сульфат $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, хлорид $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Из растворов солей марганца (II) при добавлении сульфида аммония выпадает сульфид марганца MnS телесно-розового цвета, описанного в научных журналах позапрошлого века как «цвет бедра испуганной нимфы» (рис. 6.18). Интересно, что сульфид марганца существует в виде трёх кристаллических модификаций, одна из которых зелёная (α), другая красная (β), а третья – розовая (γ).



Рис. 6.18. MnS



Рис. 6.19. Окисление $Mn(OH)_2$ на воздухе

Гидроксид марганца (II) $Mn(OH)_2$ – еще более бледный осадок, постепенно буреющий на воздухе из-за окисления.

А вот марганцевый минерал – родонит, силикат кальция-марганца $CaMn_4(Si_5O_{15})$ (рис. 6.20). Он назван так из-за ярко-розовой окраски, переходящей в фиолетовую. Родохрозит $(Mn,Fe)CO_3$ тоже получил название по розовому цвету (рис. 6.21).

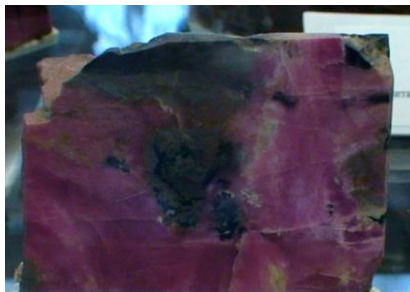


Рис. 6.20. Родонит



Рис. 6.21. Родохрозит

Разнообразная розовая, фиолетовая и розово-фиолетовая окраска характерна для соединений кобальта. Аквакомплекс кобальта $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розовый. Его можно наблюдать в водных растворах солей кобальта (рис. 6.22), а также в многочисленных кристаллогидратах (рис. 6.23).



Рис. 6.22. Аквакомплекс кобальта



Рис. 6.24. Тетрагидрат (сверху) и дигидрат (снизу) хлорида кобальта



Рис. 6.23. Слева направо: сульфат $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ацетат $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и хлорид кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Кристаллогидрат хлорида кобальта может при определённых условиях (например, в сухом воздухе) терять молекулы воды, превращаясь в светло-розовый $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сиреневый $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6.24). И наоборот, во влажном воздухе дигидрат превращается обратно в тетрагидрат. Благодаря этому свойству хлорид кобальта применяют для изготовления индикаторной бумаги, с помощью которой определяют атмосферную влажность.

При добавлении фосфата к раствору соли кобальта выпадает осадок фосфата кобальта $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ приятного глазу оттенка – основа пигмента «кобальт фиолетовый тёмный» (рис. 6.25). А щёлочи осаждают из растворов розовый гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ (рис. 6.26). Напомним, что розовый осадок может получиться не сразу: в недостатке щёлочи вначале образуются синие основные соли кобальта (см. предыдущий раздел).



Рис. 6.25. $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

В розово-фиолетовую гамму попадает и аммиачный комплекс кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (рис. 6.27).

Кобальтовые минералы кобальтин CoAsS и эритрин $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, обычно встречающиеся вместе, образуют красивые фиолетовые прожилки в породе (рис. 6.28).

Фиолетовый цвет характерен для аквакомплексов редкоземельного элемента неодима (рис. 6.29). А кристаллогидраты другого лантаноида – эрбия – розовые (рис. 6.30).

Еще один элемент – родий – получил своё название по тёмно-розовому цвету своих соединений (рис. 6.31).



Рис. 6.26. $\text{Co}(\text{OH})_2$



Рис. 6.27. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$



Рис. 6.28. Кобальтин и эритрин в породе

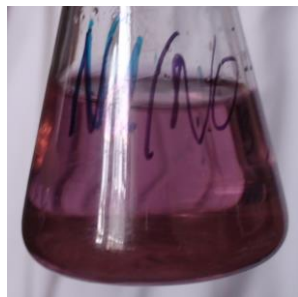


Рис. 6.29. Слева направо: раствор нитрата неодима; кристаллогидраты нитрата $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Рис. 6.30. Нитрат эрбия
 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Рис. 6.31. Раствор $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$

«На закуску» полюбуемся на «фиолетовую кислоту» (рис. 6.32). Что это за фиолетовая окраска, получающаяся, если полоску меди опустить в концентрированную серную кислоту и добавить немного нитрита натрия NaNO_2 ? Никто в этом толком не разобрался! Можете включить фантазию и подумать, какие ионы и комплексы могут образоваться в такой системе. Любопытно, что разную окраску дают в такой ситуации и некоторые другие металлы.

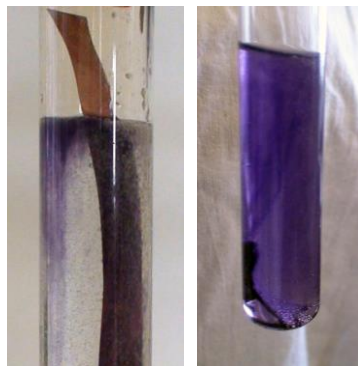


Рис. 6.32. «Фиолетовая кислота»

А теперь решаем задачи. Для разминки – **задача типа ЕГЭ**:

Тёмно-фиолетовые кристаллы (X_1) растворили в воде. В полученный **малиновый раствор** пропустили сернистый газ, при этом окраска исчезла. В бесцветный раствор (X_2) пропустили сероводород – выпал **розовый осадок** (X_3). Укажите молярную массу X_3 .

И, размявшись, приступаем к **задаче Всесоюзной олимпиады по химии 1983 г.**:

В стеклянный U-образный электролизёр с угольными электродами налили раствор хлорида калия, подкрашенный перманганатом калия. При пропускании постоянного электрического тока электролит в одном колене **менял цвет с фиолетового на зелёный**. Затем полярность тока меняли. При этом окраска растворов у катода и анода **менялась на**

обратную. При более продолжительном пропускании тока одной полярности раствор у одного из электродов обесцвечивался и образовывались бурые хлопья.

Объясните эти явления.

Известно, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал перехода от перманганата к соединению, окрашенному в зелёный цвет, составляет $+0,54\text{ В}$, а реакция превращения этого зелёного соединения в бурые хлопья характеризуется стандартным потенциалом $+0,58\text{ В}$. Каков потенциал перехода от перманганата к соединению, выпадающему в виде бурых хлопьев?

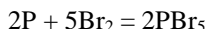
Ответы к задачам

Красный цвет

Задача о простых веществах

При взаимодействии двух простых веществ А и Б **красного** цвета были получены жёлтые кристаллы вещества В, которые взаимодействуют с водой с образованием бесцветного раствора, содержащего соединения Г и Д. Назовите все указанные вещества и напишите уравнения реакций.

Решение: Перебираем простые красные вещества: Br₂, P, Cu, Se. При взаимодействии образуют твёрдое жёлтое вещество только бром и фосфор:



(они могут образовывать и трибромид PBr₃, но это уже бесцветная жидкость).

Пентабромид фосфора, как и многие бинарные соединения неметаллов, гидролизуетея нацело с образованием кислот в соответствующих степенях окисления:

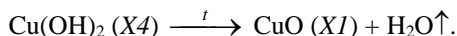
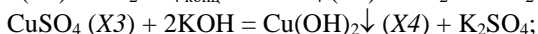
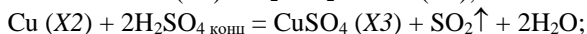
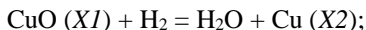


Ответ: А – Р, Б – Br₂, В – PBr₅, Г – H₃PO₄, Д – HBr.

Тренировочный вариант ЕГЭ, часть В

Над разогретым чёрным порошком (X1) пропустили водород. Полученное вещество **красноватого** цвета (X2) растворили в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор вещества голубого цвета (X3) нейтрализовали гидроксидом калия – выпал голубой осадок (X4), который при нагревании превратился в чёрный порошок (X1). Укажите молярную массу исходного и полученного вещества (X1).

Решение: Голубой цвет наводит на мысль о соединениях меди. Тогда вещество красноватого цвета – медь, а чёрный порошок – оксид меди (II).



Молярная масса оксида меди (II) составляет 80 г/моль.

Ответ: 80 г/моль.

XXII Всесоюзная олимпиада по химии (1988 г., Вильнюс)

Имеются растворы двух средних солей А и Б (одна из них соль калия). Массовая доля соли в каждом из растворов составляет 20 %.

При постоянном перемешивании к 32,5 г раствора А медленно прилили 48,4 г раствора Б. При этом выделилось 2,65 г газа, который при давлении 99,0 кПа и температуре 20 °С занял объём 1,49 л. Одновременно образовался осадок В, который отфильтровали, промыли и прокалили. Масса **красного** порошка Г после прокалки 3,19 г. Фильтрат соединили с промывной водой и подкислили азотной кислотой. Выделился тот же газ, что и при сливании А и Б, однако объём его составил 1/6 прежнего. При добавлении к жидкости раствора нитрата серебра выпал белый осадок.

Когда медленно, при перемешивании к 138 г раствора Б прибавили 32,5 г раствора А, то в конечном счёте образовалось столько же порошка Г, как и в первом случае, однако газ не выделялся.

Установите формулы солей А и Б.

Объясните, почему во втором случае газ при сливании растворов не выделялся.

Приведите уравнения всех описанных выше химических реакций.

Как изменятся результаты первого сливания, если производить его быстро, без перемешивания?

Решение: Зная давление и массу выделившегося газа, рассчитаем его молярную массу:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{2,65 \cdot 8,31 \cdot 293}{99,0 \cdot 1,49} = 43,7 \approx 44 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, выделившийся газ – диоксид углерода CO_2 , и одна из солей – карбонат. Количество вещества газа:

$$\nu(\text{CO}_2) = 2,65/44 = 0,06 \text{ моль.}$$

Так как при подкислении фильтрата выделяется ещё 0,01 моль CO_2 , то общее количество вещества равно 0,07 моль. Растворимых в воде карбонатов немного, их можно перебрать, и имеет смысл начать с наиболее распространенных карбонатов калия и натрия. Масса карбоната калия должна быть равна:

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,07 \cdot 138,2 = 9,67 \text{ г.}$$

Массы исходных солей:

$$m(\text{A}) = 32,5 \cdot 0,20 = 6,5 \text{ г;}$$

$$m(\text{Б}) = 48,4 \cdot 0,20 = 9,68 \text{ г.}$$

Итак, соль Б – карбонат калия K_2CO_3 .

Осадок, осаждаемый нитратом серебра, свидетельствует о том, что вторая соль – хлорид. Остается определить катион. Начать можно с логического рассуждения: так, если в результате гидролиза в осадок выпал гидроксид металла В, и красный порошок Г является оксидом металла, то этот металл очень похож на железо. Проверим математически. Вычитая из массы вещества Г массу кислорода, получим массу металла:

$$m(\text{Me}) = 3,19 - 0,12 \cdot 8 = 2,23 \text{ г.}$$

0,06 моль карбоната содержит 0,12 моль однозарядных катионов. Тогда молярная масса одновалентного металла равна:

$$M(\text{Me}) = 2,23/0,12 = 18,6 \text{ г/моль,}$$

другие варианты:

Катион	$M(\text{Me})$, г/моль
Me^+	18,6
Me^{2+}	37,2
Me^{3+}	55,8
Me^{4+}	74,4
Me^{5+}	93,0

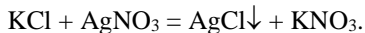
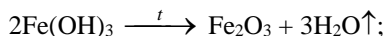
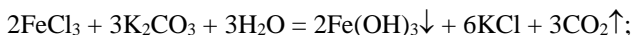
Значение 55,8 г/моль соответствует железу, значение 93,0 г/моль – ниобию, остальные найденные значения физического смысла не несут. Выбор между железом и ниобием однозначно в пользу железа (оксид – красный порошок). Таким образом, соединение А – хлорид железа FeCl_3 .

При достаточном избытке K_2CO_3 и интенсивном перемешивании CO_2 не выделяется, так как образуется гидрокарбонат калия:



В рассмотренном выше варианте избыток K_2CO_3 добавляется после окончания реакции, когда CO_2 уже выделился из раствора. Если раствор K_2CO_3 добавить быстро и без перемешивания, часть CO_2 превратится в KHCO_3 , и объем выделившегося газа будет меньше.

Уравнения реакций:



Ответ: А – FeCl_3 , Б – K_2CO_3 .

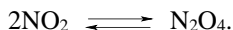
Оранжевый цвет

XXI Всесоюзная олимпиада (1987 г., Ташкент)

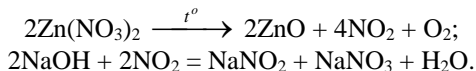
При прокаливании навесок двух солей цинка (**A** и **Б**), содержащих одинаковую массу цинка, в обоих случаях выделялись **бурые пары**, которые пропускали через горячие растворы едкого натра. При этом растворы оставались бесцветными, а над щёлочью собирался бесцветный газ, поддерживающий горение. Прирост массы растворов щёлочи при поглощении паров составил 49 ± 1 % от массы прокаливаемой соли. После нейтрализации щелочных растворов азотной кислотой к ним добавлен раствор нитрата серебра. В обоих случаях выпал желтоватый осадок. Если **бурые пары**, выделяющиеся при разложении **A** и **Б**, охладить до комнатной температуры, то они сгущаются в жидкости. При дальнейшем охлаждении смесью льда с солью продукт разложения соли **A** образует почти бесцветные, а продукт разложения соли **Б** – **бурые кристаллы**.

Установите формулы **A** и **Б**. Какие процессы происходили в этих экспериментах? (Напишите уравнения реакций.) В каком случае после добавления нитрата серебра выпало больше осадка? Где применяется твердый остаток от прокалывания солей **A** и **Б**?

Решение: При прокаливании обеих солей цинка **A** и **Б** образуются следующие продукты: ZnO (цинковые белила) и бесцветный газ, поддерживающий горение – вероятно, O_2 . Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурую окраску, немного – например, NO_2 , Br_2 . При охлаждении NO_2 конденсируется в жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов, которые могут быть слабо окрашены примесью N_2O_4 :



В таком случае **A** – нитрат цинка.

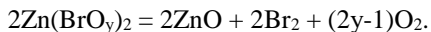


Проверяем это предположение: молярная масса нитрата цинка = 189 г/моль, молярная масса NO_2 = 46 г/моль.

Пусть 2·189 г нитрата – 100 % массы соли,
тогда 4·46 г диоксида азота – x % массы соли.

Отсюда $x = 48,7$ %, что соответствует условию.

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли **Б** – бром, то уравнение реакции такое:

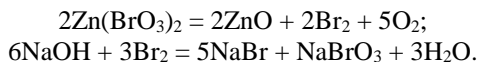


Определим, какая из солей кислородсодержащих кислот брома разлагалась. Пусть молярная масса соли y г/моль, тогда, учитывая, что молярная масса брома 160 г/моль:

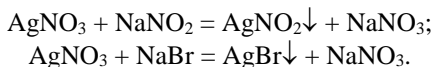
$$\begin{aligned} y \text{ г соли} &= 100 \%, \\ 160 \text{ г брома} &= 40 - 50 \% \end{aligned}$$

(если 48 %, то $y = 333$ г, если 50 %, то 320 г).

Итак, $M(\text{соли}) = 320\text{--}333$ г/моль. Существуют соли трех кислородсодержащих кислот брома: HBrO , HBrO_3 , HBrO_4 , с молярными массами 257, 321, 353 г/моль, соответственно. Подходит только бромат цинка (321 г/моль). Уравнения реакций:



При действии нитрата серебра на продукты взаимодействия диоксида азота и брома со щёлочью выпадают осадки желтоватого цвета:



Из уравнений видно, что из 1 моля нитрата цинка образуется 1 моль нитрита натрия, а из 1 моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бромиды натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более, что нитрит серебра заметно растворим в воде, в отличие от бромида. При недостатке нитрата серебра выделится по массе больше бромида, так как его молярная масса выше.

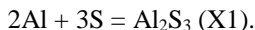
Ответ: А – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Б – $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2$.

Жёлтый цвет

Задача типа ЕГЭ

Вещество X_1 получают взаимодействием алюминия с порошком жёлтого цвета. При действии воды на X_1 выделяется ядовитый газ, который горит, образуя вещество X_2 с резким запахом. Укажите молярную массу вещества X_2 .

Решение: Порошков жёлтого цвета, реагирующих с металлами, не так уж много. Это, видимо, неметалл. Какой? Вряд ли белый фосфор можно назвать порошком. Значит, остается сера.



Сульфид алюминия гидролизруется нацело с образованием ядовитого газа сероводорода:



Сероводород сгорает до оксида серы (IV):



Молярная масса оксида серы (IV) равна 64 г/моль.

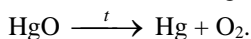
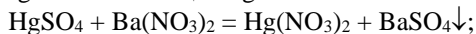
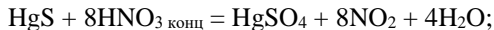
Ответ: 64 г/моль.

I Всероссийская олимпиада (1965 г., Москва)

*Ярко-красное вещество X, нерастворимое в воде, переведено в раствор кипячением с концентрированной азотной кислотой. При действии на полученный кислый раствор азотнокислого бария выпадает белый осадок, а при добавлении к тому же раствору щёлочи образуется **жёлтый** осадок, который разлагается при нагревании. При разложении этого осадка на холодных частях прибора появляются серебристые капли. Установить состав вещества X.*

Решение: Серебристые капли – тонкий намёк на присутствие жидкого металла, т. е. ртути. Значит, речь идет о соединениях ртути. Жёлтый осадок, образующийся при добавлении щёлочи, а после разлагающийся до металла – это оксид ртути (II). Соль бария дает белый осадок, скорее всего, с сульфатом. Судя по всему, ярко-красное вещество – киноварь.

Уравнения реакций:



Ответ: HgS.

XIX Всесоюзная олимпиада (1985 г., Рига)

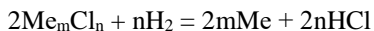
*Высший хлорид тугоплавкого металла представляет собой **ярко-жёлтое** кристаллическое вещество. При прокаливании в запаянной ампуле хлорида с порошком этого же металла образуется другой хлорид. Для определения количественного состава продукта реакции выполнили два анализа:*

1. Навеску массой 0,0703 г прокалили в токе водорода. Получившийся газ поглотили раствором, содержащим 0,01 моль гидроксида натрия; для нейтрализации получившегося раствора потребовалось 89,9 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л.

2. Другую навеску массой 0,1124 г прокалили на воздухе. При этом получили высший оксид белого цвета массой 0,0789 г.

Назовите металл и приведите формулы его хлоридов.

Решение: Прокаливание хлорида металла в водороде:



(при этом может образоваться гидрид, для решения это безразлично). В первом опыте получено 1,01 моль HCl. Значит, 0,0703 г хлорида содержат 0,0358 г хлора и, следовательно, 0,0345 г металла.

Искать металл по данным о составе его хлорида бесполезно, так как при взаимодействии высшего хлорида металла с металлом может образоваться хлорид, в котором молярное соотношение металла и хлора нецелочисленное. Если провести такой расчёт, то с учётом возможной экспериментальной ошибки можно найти, что металл – Ga или Rh. Галлий – легкоплавкий металл, а хлорид родия можно отбросить по данным о цвете высшего галогенида. Это можно также сделать, если использовать данные второго эксперимента.

Если 0,0703 г вещества содержат 0,0345 г металла, то 0,1124 г его содержат 0,0552 г металла. Следовательно, оксид содержит $0,0789 - 0,0552 = 0,0237$ г кислорода. Поэтому молярная масса для одновалентного металла равна 18,6 г/моль. Другие варианты:

Высший оксид	M, г/моль	Me
Me ₂ O	18,6	–
MeO	37,2	K
Me ₂ O ₃	55,8	Mn, Fe
MeO ₂	74,4	Ge
Me ₂ O ₅	93	Nb
MeO ₃	111,6	Ag, Cd
Me ₂ O ₇	130,2	–
MeO ₄	148,8	Nd, Sm

Учитывая возможные составы высших оксидов, из этих металлов можно выбрать Fe, Ge, Nb. Железо отвергается по цвету высшего оксида, германий – по легкоплавкости, цвету и агрегатному состоянию хлорида; остается ниобий. Формула галогенида, полученного при прокаливании NbCl₅ с Nb – NbCl_{2,71}, что соответствует реальному Nb₃Cl₈.

Ответ: ниобий; высший хлорид NbCl₅, другой хлорид Nb₃Cl₈.

Зелёный цвет

Задача типа ЕГЭ

При растворении гидроксида хрома в избытке раствора щёлочи образуется **изумрудно-зелёная** комплексная соль с координационным числом 6. Составьте уравнение реакции и укажите сумму коэффициентов в нем.

Решение: При растворении гидроксида в щелочи получается гидроксокомплекс. Какой? В условии ясно указано: с координационным числом 6, т. е. вокруг атома хрома 6 OH-групп. Заряд такого иона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ будет 3-. Запишем уравнение реакции:



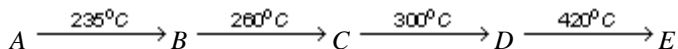
Посчитаем коэффициенты, не забывая, что отсутствие видимого коэффициента подразумевает 1. Получается 5.

Ответ: 5.

Менделеевская олимпиада 1998 г.

Если оранжевое твёрдое вещество **A** насыпать горкой и ее вершину быстро нагреть горячей магниевой лентой, то оно начинает самопроизвольно разлагаться, и этот процесс очень напоминает «извержение вулкана»: образуется кратер, из которого вверх вырываются газовые струи, выносящие раскаленные частицы **тёмно-зелёного** «пепла».

Если вещество **A** нагревать медленно, то оно последовательно превращается в кристаллические вещества **B**, **C**, **D** и **E**:



Кроме твёрдых продуктов, на разных стадиях разложения выделяются и газообразные (при температуре разложения) вещества.

Медленное нагревание до 235°C навески **A** массой 15,13 г дает 12,06 г **B** и газообразные продукты, пропускание которых через колонку с твёрдым гидроксидом калия приводит к увеличению её массы на 2,16 г. Если газ, выходящий из колонки, пропустить через избыток 20%-ного раствора серной кислоты, его объём уменьшается в два раза. При дальнейшем нагревании **B** до 260°C образуется 10,44 г вещества **C**, а пропускание газообразных продуктов разложения через колонку с твёрдой щёлочью также приводит к увеличению ее массы, а объём оставшегося газа уменьшается наполовину при пропускании его через избыток 20 %-го раствора серной кислоты. При нагревании полученного вещества **C** до 300°C образуется только 10,08 г вещества **D** и бесцветная при 20°C жидкость. По данным элементного анализа вещества **C** и **D** содержат соответственно 39,85 % и 38,10 % кислорода по массе.

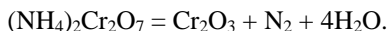
*Приведите формулу и название **A**, а также уравнение реакции, протекающей при «извержении вулкана».*

*Установите формулы веществ **B – E**.*

*Напишите четыре суммарных уравнения превращений, протекающих на каждой из стадий последовательного разложения вещества **A**.*

*Выведите суммарное уравнение термического разложения вещества **A** при его медленном нагревании до 420 °С.*

Решение: Вещество **A** – дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (он же бихромат аммония). Процесс «извержения вулкана» можно приблизительно выразить уравнением:



Для реакции **A** → **B** уменьшение массы навески (т. е. масса газообразных продуктов реакции) составило:

$$\Delta m(\text{A} \rightarrow \text{B}) = 15,13 - 12,06 = 3,07 \text{ г или } 20,29 \text{ \%}.$$

Газообразными продуктами реакции разложения дихромата аммония могут быть: аммиак, азот (в результате окисления аммиака) и пары воды. Таким образом, в колонке с NaOH поглощаются пары воды:

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 2,16 : 18 = 0,12 \text{ моль}.$$

Половина объёма оставшихся газов поглощается раствором серной кислоты, значит, газы содержатся в соотношении 1 : 1 (объёмном и мольном). Масса осушенного газа составляет

$$m(\text{осуш. газов}) = 3,07 - 2,16 = 0,91 \text{ г}.$$

Количества аммиака и азота равны

$$v(\text{N}_2) + v(\text{NH}_3) = 0,91 : (28 + 17) = 0,02 \text{ моль}.$$

Получается мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{N}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$, тогда масса продуктов реакции равна

$$m(\text{газов})_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = 17 + 28 + 108 = 153 \text{ г},$$

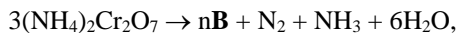
масса исходного дихромата аммония составляет

$$m(\text{дихромата}) = 153 : 0,2029 = 754 \text{ г},$$

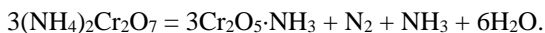
количество:

$$v(\text{дихромата}) = 754 : 252 = 2,99 \text{ моль}.$$

Тогда уравнение разложения на первой стадии может быть записано как:



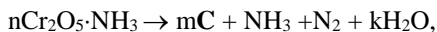
откуда состав **B** – $\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$ ($n = 3$), и уравнение такое:



При превращении **B** → **C** уменьшение массы составляет

$$\Delta m(B \rightarrow C) = 12,06 - 10,42 = 1,64 \text{ г или } 13,60\%.$$

В составе газообразных продуктов аммиак и азот (соотношение 1 : 1) и вода. Т. к. в дальнейших превращениях не происходит выделения ни азота, ни аммиака, то на этой стадии происходит полное удаление азотсодержащих продуктов:

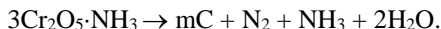


откуда n кратно 3 (1 + 2 – индексы при азотсодержащих продуктах). Тогда масса газообразных продуктов равна

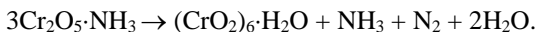
$$m(\text{газов})_{B \rightarrow C} = 3 \cdot (201 + 17 + 28) = 82 \text{ г};$$

масса воды $82 - 17 - 28 = 37$; $k = 37 : 18 = 2,06$.

Подставим в уравнение n и k :

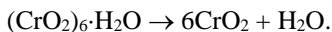


Отсюда состав $m\text{C}$ – $\text{Cr}_6\text{O}_{13}\text{H}_2$ или $(\text{CrO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хотя нельзя однозначно сказать, входит ли в состав продукта вода, или это гидроксогруппы. Уравнение принимает вид:



Содержание кислорода в $(\text{CrO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 39,85 %.

При дальнейшем нагревании происходит уменьшение массы на 3,26 %, что соответствует удалению $522 \cdot 0,0326 = 17 \text{ г}$, т. е. полной дегидратации:

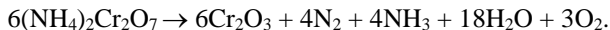


Содержание кислорода в CrO_2 (**D**) составляет 38,10 %.

Дальнейшее нагревание приводит к разложению CrO_2 .



Суммируя все стадии разложения, получаем:



Эти данные были опубликованы в работе: В. Mahieu, D.J. Apers, P.C. Capron. Thermal decomposition of ammonium dichromate. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2857 – 2866.

Ответ: **A** – дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **B** – $\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$, **C** – $(\text{CrO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **D** – CrO_2 , **E** – Cr_2O_3 .

VII Всесоюзная олимпиада (1973 г., Баку)

Установите формулу белого кристаллического вещества *A*, 2,2 г которого при нагревании без доступа воздуха распадается (реакция 1) с образованием 0,52 г простого вещества (I) и 1344 мл газообразного соединения (II) (объём газа приведен к нормальным условиям).

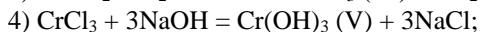
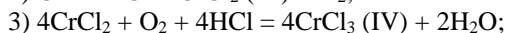
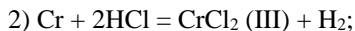
Твёрдое вещество (I) при растворении в избытке разбавленной соляной кислоты (реакция 2) образует синий раствор вещества (III), превращающийся при стоянии на воздухе (реакция 3) в **тёмно-зелёный** раствор соединения (IV). При действии на раствор (IV) водного раствора щёлочи сначала выпадает (реакция 4) **зелёный** осадок (V), который растворяется (реакция 5) в избытке щёлочи с образованием **ярко-зелёного** раствора (VI). Раствор (VI) при действии хлорной воды (реакция 6) переходит в **жёлтый** раствор (VII), который при подкислении (реакция 7) образует **оранжево-красный** раствор (VIII). Раствор (VII) при добавлении концентрированной соляной кислоты (реакция 8) выделяет хлор и даёт раствор (IV), а при действии большого избытка концентрированной серной кислоты (реакция 9) выделяет **красный** осадок (IX). Этот осадок (IX) легко растворяется в воде (реакция 10) с образованием **оранжево-красного** раствора (VIII а), а в избытке щёлочи с образованием раствора (VII) (реакция 11). Раствор (IV) при действии (I) также даёт раствор (III) (реакция 12).

Газообразное вещество (II) при повышении давления и при нагревании способно реагировать (реакция 13) с едким натром. При этом образуется вещество (X), которое растворимо в воде, причем водный раствор (X) даёт реакцию серебряного зеркала (реакция 14), при нагревании раствора (X) с разбавленной серной кислотой (реакция 15) перегоняется легколетучая жидкость (XI), которая при нагревании с концентрированной серной кислотой (реакция 16) выделяет газ (II), а при действии перманганата калия (реакция 17) выделяет газ (XII); при пропускании газа (XII) над раскаленным углём (реакция 18) объём увеличивается вдвое и образуется газ (II).

Напишите уравнения описанных реакций.

Решение: Для начала разберемся с описанием и составим краткие и наглядные схемы (рис. 7.1).

Цветовая гамма в верхней части схемы напоминает хром. Если простое вещество I – хром, то уравнения реакций:



- 5) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (VI)¹⁸;
 6) $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Cl}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (VII) + $6\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 7) $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl} = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (VIII) + $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 8) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3$ (III) + $2\text{NaCl} + 7\text{H}_2\text{O}$;
 9) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CrO}_3$ (IX) + $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 10) $2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (VIIIa);
 11) $\text{CrO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (VII);
 12) $2\text{CrCl}_3 + \text{Cr} = 3\text{CrCl}_2$ (III).

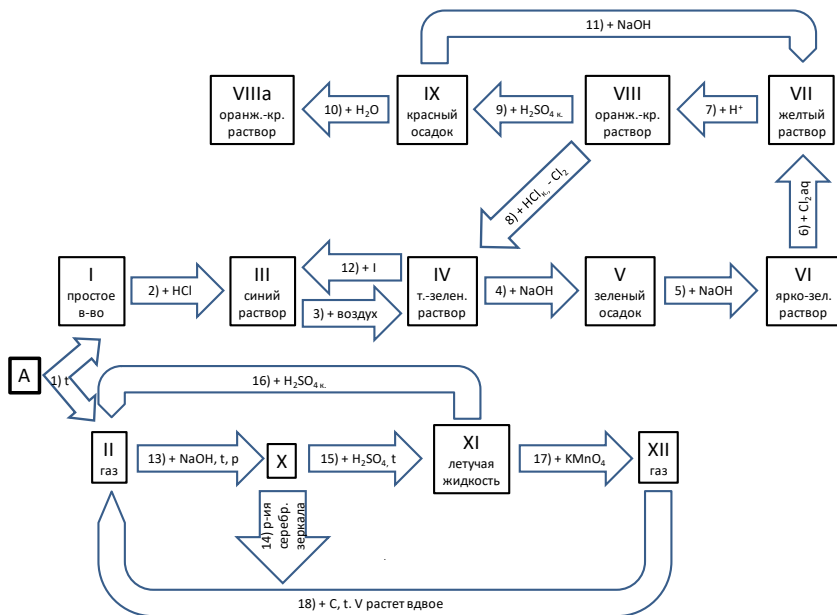


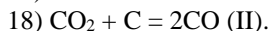
Рис. 7.1. Схема превращений

Теперь обратимся к нижней половине схемы. Соль, дающая реакцию серебряного зеркала – это соль муравьиной кислоты. Тогда газ II будет угарным газом CO, и реакции будут такими:

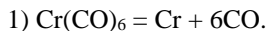
- 13) $\text{CO} + \text{NaOH} = \text{HCOONa}$ (X);
 14) $\text{HCOONa} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = 2\text{Ag} + \text{NaHCO}_3 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 15) $2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCOOH}$ (XI) + Na_2SO_4 ;
 16) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}$ (II) + $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁹;

¹⁸ Написание $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ также допустимо.

¹⁹ Или $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.



Осталось найти вещество А, в реакции 1 дающее одновременно хром (в количестве $0,52/52 = 0,01$ моль) и угарный газ (в количестве $1,344/22,4 = 0,06$ моль). Это карбонил хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$:



Проверим. Молярная масса карбонила хрома 220 г/моль, следовательно, 0,01 моль должны составлять 2,2 г. Такова по условию масса вещества. Задача решена верно.

Ответ: А – $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

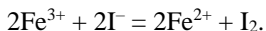
Голубой и синий цвета

XVII Всесоюзная олимпиада (1983 г., г. Тбилиси)

Порошок представляет собой смесь двух веществ, находящихся в молярном отношении 1 : 2. При воздействии на 3,65 г этого порошка избытком соляной кислоты получили окрашенный раствор; при этом выделилось 224 мл газа, плотность которого по воздуху – менее 2. К полученному раствору добавили избыток раствора иодида калия – образовалось 2,54 г иода. При нагревании 3,65 г порошка его масса уменьшилась на 0,62 г. Выделившиеся летучие продукты поглощались известковой водой, образовалось 1,00 г осадка. Когда 3,65 г того же порошка всыпали в избыток концентрированной азотной кислоты, образовался прозрачный жёлто-зелёный раствор и выделилось 1,36 г окрашенного газа. К полученному раствору добавили избыток аммиака – образовался **ярко-синий** раствор и коричневый осадок, который отфильтровали и нагревали при 400°C до постоянной массы. Получили 1,60 г буро-красного порошка, который растворили в соляной кислоте. Когда к полученному раствору добавили избыток раствора иодида калия, выделилось 2,54 г иода. Каков состав порошка?

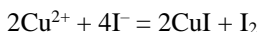
Решение: Белый осадок, образованный в известковой воде – CaCO_3 . В таком случае газ – CO_2 , получившийся при разложении какого-то карбоната. Количество CaCO_3 равно $1,00 : 100 = 0,01$ моль, количество CO_2 такое же, и масса CO_2 – 0,44 г. Масса смеси при нагревании уменьшилась на 0,62 г, причем все летучие продукты были поглощены известковой водой. Разница $0,62 - 0,44 = 0,18$ г может быть водой, количество которой 0,01 моль.

Буро-красный порошок, полученный после прокаливания осадка – оксид железа (III). Количество железа (III) находим по реакции:



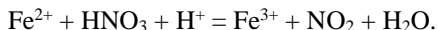
Оно равно $2 \times 2,54 : 254 = 0,02$ моль.

Ярко-синий раствор, образовавшийся при действии аммиака, указывает на присутствие меди (II). Количество меди по реакции:



равно $2 \times 2,54 : 254 = 0,02$ моль.

Выделение окрашенного газа происходит согласно уравнению:



Всего газа 1,36 г. В его состав входит CO_2 (0,01 моль, см. выше) и NO_2 ($1,36 - 0,44 = 0,92$ г или 0,02 моль).

Общее количество Cu(II) и Fe(III) составляет $0,02 + 0,02 = 0,04$ моль, и их общая масса – 2,39 г. Вычитая из начальной массы порошка массу катионов, CO_2 и воды:

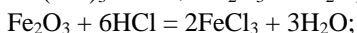
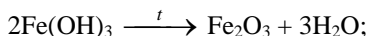
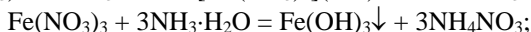
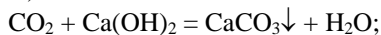
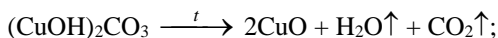
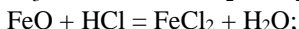
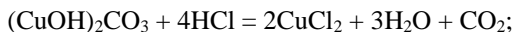
$$3,65 - (2,39 + 0,62) = 0,64 \text{ г},$$

получаем массу кислорода (при прокаливании карбонатов остаются оксиды). Количество атомов кислорода составит $0,64 : 16 = 0,04$ моль.

После прокаливания осталось 0,04 моль атомов кислорода и 0,04 моль Cu(II) и Fe(II) . Этому соответствует 0,02 моль CuO и 0,02 моль FeO . Так как молярное соотношение исходных веществ 1:2, в одном из веществ, составляющих смесь, содержится удвоенное количество атомов металла. Учитывая выделение воды и карбоната при разложении, получаем, что это вещество является основным карбонатом. Этому соответствует FeO и $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Таким образом, исходный порошок состоит из 0,02 моль FeO и 0,01 моль $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Уравнения:



XXI Всесоюзная олимпиада (1987 г., Ташкент)

В Институте химии АН УзССР было изучено взаимодействие оксида меди (II) с ортофосфорной кислотой и аммиаком. Опыты ставились следующим образом: к оксиду меди приливался большой избыток водного раствора кислоты и затем при перемешивании пропускался ток аммиака до установления определенной кислотно-основной характеристики среды. Оказалось, что при снижении кислотности выпадает **светло-голубой** осадок **А**. Если же реакцию среды доводить до нейтральной, то выпадал **ярко-голубой** осадок **Б**. Прокаливание каждого из осадков приводило к образованию одного и того же продукта **В**.

Назовите вещества **А**, **Б** и **В**, если известны следующие данные:

Вещество	Элементный состав в массовых долях (%)		
	медь	фосфор	азот
А	40,0	19,4	0
Б	32,8	15,9	7,2

Приведите уравнения реакций образования веществ **А**, **Б** и **В**.

Решение: По численным данным условия задач найдем молярные отношения химических элементов, образующих эти соли. Массовые доли, выраженные в процентах, принимаются за массы элементов в расчёте на 100 г искомого вещества.

Вещество **А**:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{P}) = (40/64) : (19,4/31) = 0,625 : 0,625 = 1 : 1.$$

Такое отношение характерно для гидрофосфата меди CuHPO_4 . Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega(\text{H}+\text{O}) = (4 \cdot 16 + 1) \cdot \omega(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 65 \cdot 40 / 64 = 0,406 \text{ или } 40,6 \, \%.$$

Поскольку суммарный элементный состав соли составляет:

$$40,0 \, \% \text{ Cu} + 19,4 \, \% \text{ P} + 40,6 \, \% (\text{H}+\text{O}) = 100\%,$$

то формула вещества определена верно.

Вещество **Б**:

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}) : n(\text{P}) : n(\text{N}) &= (32,8/64) : (15,9/31) : (7,2/14) = \\ &= 0,513 : 0,514 : 0,513 = 1 : 1 : 1. \end{aligned}$$

Такое соотношение характерно для фосфата меди-аммония $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Найдем суммарную массовую долю водорода и кислорода в этом веществе:

$$\omega(\text{H}+\text{O}) = (4 \cdot 16 + 4 \cdot 1) \cdot \omega(\text{Cu}) / M(\text{Cu}) = 68 \cdot 32,8 / 64 = 0,349 \text{ или } 34,9 \, \%.$$

Суммарный элементный состав соли составляет:

$$32,8 \% \text{ Cu} + 15,9 \% \text{ P} + 7,2 \% \text{ N} + 34,9 \% (\text{H}+\text{O}) = 90,8 \ \%.$$

Отсюда следует, что в состав осадка входит 9,2 % кристаллизационной воды. На один моль атомов меди число молекул воды составляет

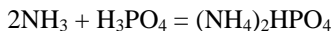
$$[\omega(\text{H}_2\text{O})/\text{M}(\text{H}_2\text{O})]/[\omega(\text{Cu})/\text{M}(\text{Cu})] = 9,2 \cdot 64 / 32,8 \cdot 18 = 1.$$

Таким образом, вещество **Б** – моногидрат фосфата меди-аммония **Cu(NH₄)PO₄·H₂O**.

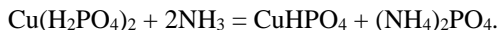
Реакции образования **А**:



(H₃PO₄ в избытке);



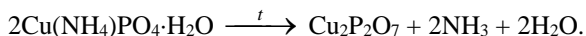
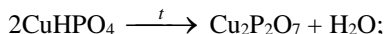
(нейтрализация избытка кислоты);



Реакция образования **Б**: Процесс идет по вышеизложенной схеме, но дополнительное количество аммиака приводит к дальнейшему превращению медной соли:



Реакции образования **В**:



Вещество **В** – пирофосфат меди **Cu₂P₂O₇**.

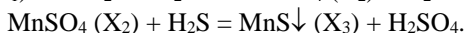
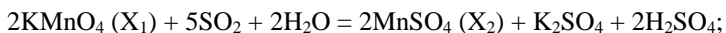
В работе исследовалась возможность получения ценного удобрения – аммофоса, обогащенного добавкой микроэлемента меди.

Фиолетовый цвет

Задача типа ЕГЭ

Тёмно-фиолетовые кристаллы (X₁) растворили в воде. В полученный малиновый раствор пропустили сернистый газ, при этом окраска исчезла. В бесцветный раствор (X₂) пропустили сероводород – выпал розовый осадок (X₃). Укажите молярную массу X₃.

Решение: Судя по цветовым переходам, речь идет о соединениях марганца.



$$\text{M}(\text{MnS}) = 55 + 32 = 87 \text{ г/моль}.$$

Ответ: 87.

XVII Всесоюзная олимпиада (1983 г., г. Тбилиси)

В стеклянный U-образный электролизёр с угольными электродами налили раствор хлорида калия, подкрашенный перманганатом калия. При пропускании постоянного электрического тока электролит в одном колене менял цвет с фиолетового на зелёный. Затем полярность тока меняли. При этом окраска растворов у катода и анода менялась на обратную. При более продолжительном пропускании тока одной полярности раствор у одного из электродов обесцвечивался и образовывались бурые хлопья.

Объясните эти явления.

Известно, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал перехода от перманганата к соединению, окрашенному в зелёный цвет, составляет +0,54 В, а реакция превращения этого зелёного соединения в бурые хлопья характеризуется стандартным потенциалом +0,58 В. Каков потенциал перехода от перманганата к соединению, выпадающему в виде бурых хлопьев?

Решение: При электролизе хлорида калия у катода образуется водород и накапливается щёлочь, а у анода выделяется хлор. Суммарное уравнение процесса:

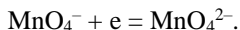


Образуются также кислородные соединения хлора, главным образом, гипохлорит KClO и хлорат KClO_3 .

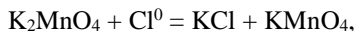
Водород в момент выделения восстанавливает перманганат ионы до манганат-ионов, окрашенных в зелёный цвет:



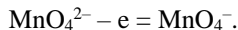
Манганат-ионы могут образоваться и электрохимическим путем:



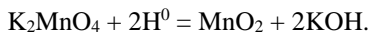
При изменении полярности у анода манганат-ионы окисляются выделяющимся хлором:



или электрохимически:



При продолжительном электролизе у катода происходит дальнейшее восстановление манганата до соединений Mn (IV), например:

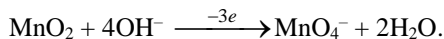


Из условия второй части задачи видно, что потенциал системы $\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{2-}$ равен +0,58 В, а потенциал перехода от MnO_4^{2-} к MnO_4^-

+0,54 В. Эти переходы можно представить в виде двух последовательных реакций:



Суммарная реакция:



Изменение свободной энергии Гиббса процесса можно представить в виде суммы изменения свободных энергий последовательных стадий:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2.$$

$\Delta G = -nFE$, следовательно:

$$-nFE = -n_1FE_1 - n_2FE_2$$

или

$$nE = n_1E_1 + n_2E_2.$$

В данном случае:

$$E = (2 \cdot 0,58 + 1 \cdot 0,54) / 3 = 0,57 \text{ В.}$$

Ответ: 0,57 В.

Чёрный

Есть на свете и такие цвета, которым не нашлось места в радуге. Это, например, белый и чёрный. Вещество выглядит белым, если отражает весь спектр видимого света (при этом, заметьте, оно может поглощать в других диапазонах: ультрафиолетовом, инфракрасном...). А если вещество поглощает весь видимый спектр, то оно – чёрное.

Чёрные вещества черны в разной степени. Наиболее чёрной является сажа – признанный эталон «черноты», она способна поглощать до 99 % падающего на нее света. Распространённая чёрная краска «сажа газовая» делается как раз на основе сажи.

Часто говорят «чёрный, как уголь». Но уголь бывает разный. Самый древний уголь, содержащий наибольшее количество углерода – около 95 % – антрацит. Это вещество, вроде бы чёрное, имеет стальной блеск (рис. 8.1).



Рис. 8.1. Антрацит (слева) и гагат (справа)

Гагат – разновидность каменного угля – выглядит более чёрным, хотя содержит меньше углерода (для каменных углей доля углерода составляет 75 – 95 %). Гагат легко обрабатывается, хорошо полируется, благодаря чему широко применяется для мелких ювелирных поделок.

А название «бурый уголь» говорит само за себя. Это наиболее молодой из углей, содержание углерода в нем 65 – 75 %. Он уже не чёрный, а бурый!

Какое же вещество самое чёрное? В 2004 г. таковым считался фосфид никеля Ni_3P , он был даже занесен в Книгу рекордов Гиннеса. Однако в 2008 г. был установлен новый рекорд. Американские учёные вырастили тонкую плёнку из вертикальных углеродных трубочек, которая практически полностью поглощает свет – на 99,955 % (рис. 8.2)! Диаметр таких

трубочек – от долей нанометра, поэтому их и называют «нанотрубки». А длина нанотрубки составляет от десяти до нескольких сотен микрометров.



Рис. 8.2. Самое чёрное вещество²⁰



Рис. 8.3. Образец графита

Чёрное вещество, менее близкое к идеалу – графит (рис. 8.3). Графит поглощает около 95 % падающего света. Из графита делают не только грифели простых карандашей, но и применяют для изготовления электродов (благодаря хорошей электропроводности), смазочных материалов (благодаря легкому скольжению слоев друг относительно друга), термостойких изделий (понятно благодаря чему) и т. д.

Природный аморфный углерод – шунгит – иногда считают разновидностью графита (рис. 8.4). Однако на самом деле он представляет собой смесь разных аллотропных модификаций углерода, небольшие участки структур которых соединены аморфным углеродом. Шунгит используется, например, в фильтрах для воды и в качестве отделочного материала. На слуху также целебные свойства шунгита.



Рис. 8.4. Шунгит

Что ещё чёрного есть на белом свете, кроме углеродных материалов? Во-первых, оксиды. Со школьной скамьи всем известен чёрный оксид меди (II) CuO (рис. 8.5).

²⁰ https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/46/Vantablack_01.JPG/1280px-Vantablack_01.JPG, автор: Surrey NanoSystems, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=34139562>



Рис. 8.5. Слева – образование CuO при нагревании осадка гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$; справа – CuO , сформованный для удобства использования в маленькие палочки: очень похоже на графитовые грифельки, правда?

Другой оксид из школьной программы – конечно же, пиролюзит MnO_2 , набивший ученикам оскомину как катализатор разложения пероксида водорода (катализаторами того же самого являются чуть ли не все соединения переходных металлов; чем авторам учебников так нравится диоксид марганца?) Пиролюзитом называется соответствующий минерал (рис. 8.6). Видно, что не вся порода однородна. Там, где цвет чернее, находится MnO_2 . В лаборатории, как правило, используют порошок диоксида марганца.



Рис. 8.6. Минерал пиролюзит и порошок диоксида марганца

Не только ферромагнитными свойствами, но и чёрным цветом известен смешанный оксид железа Fe_3O_4 – феррит железа (II) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$, называющийся также магнетит. На фото (рис. 8.7) можно наблюдать и то, и другое свойство – нитевидные кристаллики выросли, повторяя форму магнитных силовых линий.



Рис. 8.7. Магнетит (слева) и гематит (справа)

Гематит Fe_2O_3 – одна из главнейших железных руд. Он бывает разных цветов – от красного (как и надлежит соединениям железа (III)) до чёрно-стального. Из него не только добывают железо, но и делают украшения (см. рис. 8.7).

А вот один из чёрных оксидов, про который вы наверняка не знали – оксид ванадия V_2O_3 (рис. 8.8). Это вещество применяется, например, в терморезисторах (полупроводниковых изделиях, сопротивление которых сильно зависит от температуры).

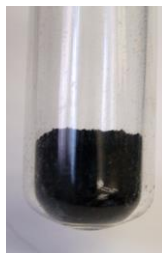


Рис. 8.8. V_2O_3



Рис. 8.9. Мелкодисперсный осадок PbS



Рис. 8.10. «Зеркало» PbS

На очереди – сульфиды. Чёрным цветом обладают сульфиды многих металлов. И, хотя для химического анализа веселее использовать жёлтый

сульфид кадмия, на практике чаще всего доказывают наличие сероводорода с помощью потемнения бумажки, пропитанной раствором соли свинца (II) или меди (II).

Интересно, что эта бумажка скорее буреет, чем чернеет, да и в пробирке со свежеосажденным сульфидом свинца виден коричневый оттенок (рис. 8.9). Дело в том, что кристаллики, составляющие такой осадок, очень мелкие. А крупнокристаллический PbS совершенно чёрен. При аккуратном получении он осаждается на поверхности стакана ровным зеркалом, в которое можно при желании посмотреться и найти свои родные черты (рис. 8.10).

В природе PbS встречается в виде минерала галенит, или свинцовый блеск (рис. 8.11).

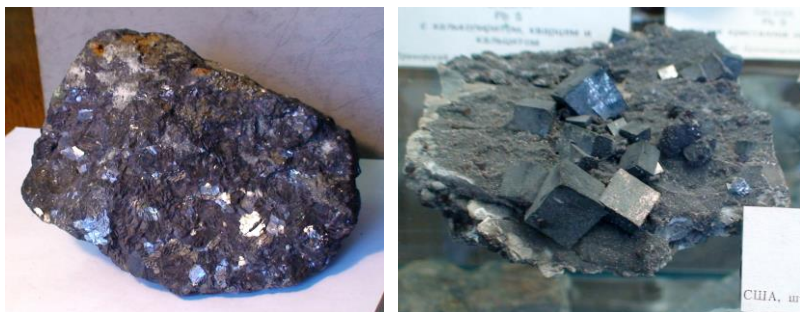


Рис. 8.11. Галенит (справа – крупные кристаллы характерной кубической формы)

Чёрный цвет имеет и сульфид серебра Ag_2S , медленно образующийся при нахождении серебряных изделий на воздухе, содержащем примесь сероводорода. Именно поэтому серебряные изделия со временем темнеют (рис. 8.12).

Кристаллический сульфид сурьмы Sb_2S_3 встречается в виде черного блестящего минерала с названиями стибнит, антимонит, сурьмяный блеск (рис. 8.13). Это основной источник сурьмы. Интересно, что аморфный сульфид сурьмы ярко-оранжевый (вспомните!).



Рис. 8.12. Потемневшая по краям серебряная чашечка



Рис. 8.13. Антимонит



Рис. 8.14. Сульфид меди (I), полученный в лаборатории

У меди два сульфида – CuS и Cu_2S , оба встречаются в природе, и оба чёрные (рис. 8.14).

Как вы уже неоднократно убедились, окраска вещества во многом зависит от его дисперсности (т. е. степени измельчения) и состояния его поверхности. Так, аморфный бор может казаться коричневым или почти чёрным (рис. 8.15).



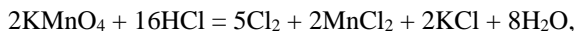
Рис. 8.15. Аморфный бор



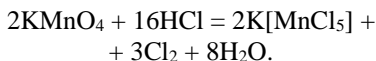
Рис. 8.16. Стальная турка и железный порошок

Большинство металлов кажутся нам тёмно-серыми, или светло-серыми, или даже почти белыми (так мы трактуем в терминах цвета металлический блеск). Чем больше отполирована поверхность поликристаллического образца металла или чем крупнее его кристалл, тем больше он блестит. Но мелкодисперсные порошки металлов, как правило, чёрные. Сравните блестящую стальную турку и тонкий железный порошок (рис. 8.16). Обратите внимание, что частички железа в стакане «встали дыбом». Разгадка проста: стакан стоит на сильном магните, и порошок выстраивается в его поле по силовым линиям.

В заключение, как всегда, немного неведомого. Чёрные кристаллы комплексного гексахлорманганата (VI) калия $K_2[MnCl_6]$ запечатлены на рис. 8.17. Очень похожее и по составу, и по природе, и по виду соединение $K[MnCl_5]$ видели все, кто когда-либо получал хлор с помощью перманганата калия и соляной кислоты. Согласно традиционному уравнению реакции, содержащее колбы для получения хлора должно обесцветиться:



однако в жизни мы получаем чёрную кашу, консистенцией похожую на грязь, одним из компонентов²¹ которой является $K[MnCl_5]$:



В реальной системе большинство хлорид-ионов из соляной кислоты идет не на восстановление перманганата до Mn^{2+} , а на комплексобразование с промежуточным продуктом реакции – марганцем (IV). Такие комплексы достаточно устойчивы, и выход хлора получается меньше ожидаемого (сравните уравнения реакций).

Отношение к чёрному цвету в нашей культуре не слишком положительное. Во многих случаях «чёрный» является синонимом «плохого»: чёрный день, чёрные мысли, чёрные траурные одежды... Но не всё так грустно! Для японцев, например, чёрный цвет – символ благородства, возраста и опыта. И, надеюсь, мы убедили вас, что чёрный цвет бывает очень красивым.



Рис. 8.17. $K_2[MnCl_6]$

²¹ Кроме того, в этой адской смеси содержится, например, MnO_2 .

Белый

Если смешать вместе все цвета радуги, то получится не серо-буромалиновое разноцветье, а... полное отсутствие окраски! Если вещество отражает или излучает весь спектр видимого света, то оно выглядит неокрашенным. Прозрачные неокрашенные растворы или кристаллы мы называем бесцветными, а непрозрачные тела – белыми.

Белых и бесцветных веществ очень много, и нет смысла все их перечислять. Но стоит заметить, что все они поглощают определенные части солнечного излучения, причем различные. Если бы мы были какими-нибудь инопланетянами, видящими в ультрафиолетовом или инфракрасном диапазоне, то белые вещества обрели бы для нас причудливую окраску. Наша беда в том, что переходы электронов с одного подуровня на другой в этих веществах лежат в областях энергий, которые находятся за пределами видимого света.

Несмотря на то, что белизна, строго говоря – это синтез всех цветов, в любом языке существует отдельное понятие «белый цвет». Однако относятся к белому везде по-разному. В европейской традиции белизна ассоциируется с чистотой и невинностью, белый – цвет свадебного платья. Но в культуре некоторых стран Азии и Африки белый – цвет траура. А когда-то давно белый и у нас считался цветом смерти.

Что же бывает идеально белым? Говорят: «белый, как снег». Действительно, снег и иней, особенно только что выпавшие, создают ни с чем несравнимое ощущение белизны и свежести (рис. 9.1).



Рис. 9.1. Иней на стекле²²

²² Фото В.В. Загорского.

Однако, когда великого художника И.Е. Репина спросили: «Какого цвета снег?», – он убежденно ответил: «Только не белый». И правда, на картинах снег часто вовсе не белый, взять хотя бы известный «Мартовский снег»²³ И.Э. Грабаря (рис. 9.2).

Восприятие цвета снега зависит слишком от многих факторов: формы и размеров кристаллов, угла освещения и т. д. Поэтому снег не может являться эталоном белизны.

Говорят еще: «белый, как мел». Что такое мел? Это карбонат кальция CaCO_3 в модификации кальцит. Посмотрим на кальцит разной кристалличности (рис. 9.3) и при разном освещении (рис. 9.4).



Рис. 9.2. «Мартовский снег»



Рис. 9.3. Образцы кальцита

И снова нельзя сказать, что это – совершенно белое вещество. Другая полиморфная модификация карбоната кальция – арагонит (рис. 9.5) – входит в состав перламутрового слоя раковин моллюсков, из арагонита сложен жемчуг.

²³ http://www.art-catalog.ru/data_picture_new/artist_25/picture/big_500/grabar_28.jpg



Рис. 9.4. Кальцит при разном освещении



Рис. 9.5. Разные образцы арагонита

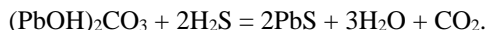
Не будем долго томить читателя: наилучшими эталонами белого являются пигменты, которые так и называются – белила. Свинцовые белила представляют собой основной карбонат свинца $(PbOH)_2CO_3$ (рис. 9.6).

К сожалению, свинцовые белила (и другие свинцовые краски) постепенно темнеют на воздухе, который содержит следы сероводорода, образующегося при

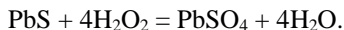


Рис. 9.6. Свинцовые белила

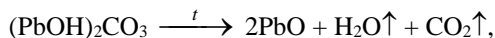
разложении органических остатков. Виновник потемнения – чёрный сульфид свинца:



Но реставраторы умеют с этим бороться – они обрабатывают потемневшие места пероксидом водорода, и сульфид окисляется в белый сульфат свинца:



При нагревании свинцовые белила тоже теряют свою белизну. Однажды на греческом судне, которое в I веке н. э. везло груз свинцовых белил в Александрию, случился сильный пожар. Пожар потушили, но купец, которому предназначался груз, остался недоволен: вместо белил он получил нечто ярко-оранжевое! На самом деле никто не был виноват. При высокой температуре свинцовые белила выделяют воду и углекислый газ и превращаются сначала в жёлтый глёт PbO (рис. 9.7):



а выше 500°C , реагируя с кислородом воздуха – в оранжевый сурик Pb_3O_4 :

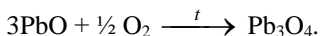


Рис. 9.7. Глёт (слева) и сурик (справа)



Рис. 9.8. ZnO (слева) и BaSO_4 (справа)

Свинцовые белила – не единственная белая краска (и, кстати, из-за содержания свинца – не самая безвредная). Цинковые белила – оксид цинка ZnO – находятся в природе в виде минерала цинкита, а также могут быть получены термическим разложением соединений цинка (рис. 9.8). Баритовые белила – это всем известный сульфат бария $BaSO_4$, который легко получить сливанием растворов соли бария и сульфата.

К очень белым веществам также можно отнести оксид магния, или жженую магнезию MgO (рис. 9.9)²⁴.

Какие еще достойные упоминания минералы мы считаем белыми? Оксид алюминия – корунд Al_2O_3 (рис. 9.10).



Рис. 9.9. MgO на кончиках пинцета



Рис. 9.10. Слева – корунд в породе и тигель из оксида алюминия, справа – порошок Al_2O_3

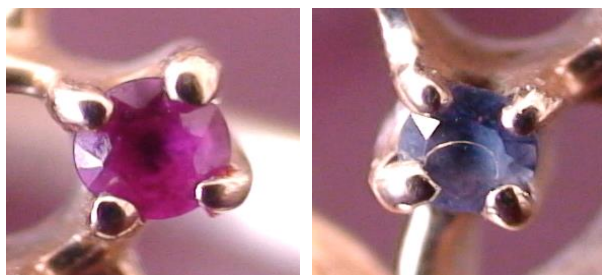


Рис. 9.11. Рубин и сапфир

²⁴ Фото М. Сакович.

К вопросу о белом цвете – на рис. 9.11 тоже корунд! Мельчайшие примеси ионов Cr^{3+} придают бесцветному корунду красную окраску, и он становится рубином, а присутствие малых количеств ионов титана делает его синим сапфиром.

Главный компонент глины – каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.12). Это вещество является основным сырьем для производства разнообразной керамики: фарфора, фаянса, а также наполнителем для бумаги, белой резины и пластмасс.

Кто не видел гипс? Разве что тот, кому повезло избежать посещения травмпункта. Но природные кристаллы гипса вы наверняка не видели (рис. 9.13). Гипс – это дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 9.12. Каолин



Рис. 9.13. Гипс

Однако гипсовую повязку не сделать из кристаллов гипса. Пострадавшую конечность оборачивают тканью с нанесенным на нее другим гидратом сульфата кальция, алебастром $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.14). Конечно, для медицинских целей его тонко размалывают, а потом смачивают. В процессе «схватывания гипса» алебастр присоединяет дополнительную воду и превращается в собственно гипс. При этом выделяется тепло. На том же процессе основано применение алебаstra в строительных смесях.



Рис. 9.14. Алебастр

Природная волокнистая разновидность $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ называется селенит (рис. 9.15). Шелковистый блеск и красивый переливчатый

оптический эффект на полированной поверхности, возникающий благодаря параллельно расположенным и плотно сросшимся между собой тонким волокнам, обуславливает применение селенита как поделочного камня.



Рис. 9.15. Селенит



Рис. 9.16. Тальк (слева) и асбест (справа)

Белые волокнистые гидроксисиликаты магния — тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и асбест $\text{Mg}_5[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ (рис. 9.16). Тальк известен как самый мягкий минерал по шкале Мооса. Он жирный на ощупь и рассыпчатый, является основным компонентом детских присыпок, используют его и спортсмены. Асбест обладает высокой огнестойкостью, из него изготавливают несгораемые ткани, фильтры, строительные материалы.



Рис. 9.17. Образцы галита

А это что такое (рис. 9.17)? Обычная соль, которую мы используем на кухне – NaCl , минерал галит. Однако галит порой выглядит совсем непривычно – не белым, а синим! Удивительную синюю окраску нельзя объяснить ни основным составом, ни примесями: она вызывается радиацией.

Нельзя не упомянуть про кварц, образцы которого могут быть и прозрачными, и непрозрачными (из-за внутренних трещин и других дефектов структуры) (рис. 9.18). Это одно из самых распространенных на Земле веществ (12 % по массе в чистом виде, 60 % – общее содержание, в том числе в составе других минералов).



Рис. 9.18. Образцы кварца

Прочие минералы на основе кварца часто окрашены (рис. 9.20), например, аметист, упомянутый в разделе о фиолетовом цвете.

Из неокрашенных драгоценных камней самое важное место занимает, разумеется, алмаз (рис. 9.19) – простое вещество углерода (хотя примеси, как это обычно для минералов, то и дело окрашивают алмаз в разнообразные цвета). Алмаз – самый твердый минерал по шкале Мооса и благодаря этому широко применяется не только для украшения, но и в технике для изготовления ножей, свёрл, резцов.



Рис. 9.19. Алмаз



Рис. 9.20. Розовый кварц, онкс, огненный опал, агат – все это SiO_2 с разными примесями и особенностями структуры

Алмаз есть алмаз, но и не драгоценные бесцветные кристаллы бывают очень красивыми. Довольно легко вырастить крупные кристаллы алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (они применяются при крашении тканей и в медицине) (рис. 9.21), пиррофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пищевой стабилизатор E450) (рис. 9.22), бромида свинца PbBr_2 (рис. 9.23) и других (рис. 9.24, 9.25). Все кристаллы на фотографиях получены школьниками.

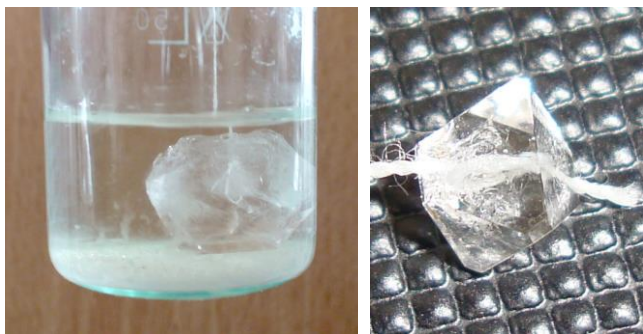


Рис. 9.21. Алюмокалиевые квасцы



Рис. 9.22. Пирофосфат натрия на дне стакана и отдельный кристалл



Рис. 9.23. Кристаллы бромида свинца в пробирке и под микроскопом



Рис. 9.24. Гидросульфат калия KHSO_4 , выросший на стенках колбы для получения хлороводорода



Рис. 9.25. Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 (ценный сегнето- и пьезоэлектрический материал)

Теперь немного о мифах. Миф №1 – о триоксиде серы SO_3 . Из школьного курса у многих создается впечатление, что это – газ (иногда его так и называют: серный газ). Однако вот его белые игольчатые кристаллы при обычных условиях в колбе (рис. 9.26).

На самом деле SO_3 существует в виде нескольких модификаций, различающихся по форме и составу кристаллов – и, конечно же, по температурам плавления и кипения. Газообразный SO_3 представляет собой изолированные молекулы. Жидкая выше $16,8^\circ\text{C}$ α -форма – тример. Другие кристаллические формы – β , γ и δ – при комнатной температуре твёрдые.

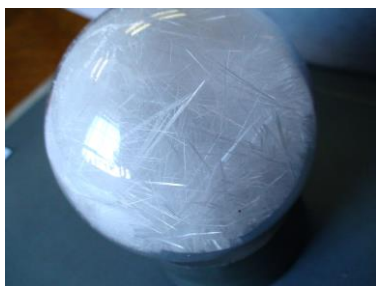


Рис. 9.26. $\gamma\text{-SO}_3$



Рис. 9.27. Осадок AgCl

Миф №2 – о белом творожистом осадке... Любой школьник по описанию узнает хлорид серебра AgCl (рис. 9.27). Увы, миф разбивается о реальность: творожистые осадки дают и многие другие вещества при определенных концентрациях сливаемых растворов – сульфид и гидроксид цинка, например (рис. 9.28). А хлорид серебра, если взять разбавленные растворы соли серебра и хлорида, выпадает кристаллическим. Если же кристаллы AgCl некоторое время постоят, особенно на свету, они перестают быть белыми из-за выделения металлического серебра (рис. 9.29).

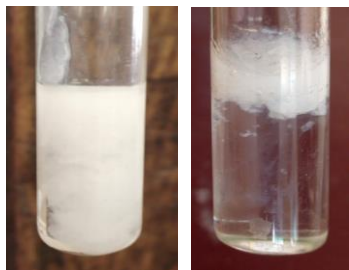


Рис. 9.28. Творожистые осадки ZnS и $\text{Zn}(\text{OH})_2$



Рис. 9.29. Кристаллический AgCl

Миф №3 – о том, что PCl_5 белый. Это вещество в банке никогда не бывает белым, оно всегда с желтизной или зеленцой из-за присутствия комплексного аниона $[\text{Cl}_3]^-$, аналогичного $[\text{I}_3]^-$ (рис. 9.30). Того же плана миф о белом фосфоре (мы обсуждали эту ситуацию в разделе о жёлтом цвете).



Рис. 9.30. PCl_5 с примесью PCl_7
($\text{PCl}_4^+ \text{Cl}_3^-$)



Рис. 9.31. Почти белый $\text{Fe}(\text{OH})_2$
(приготовленный описанным
ниже образом)

Существует подобный миф о белом гидроксиде железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Спору нет, гидроксид железа (II) в вакууме был бы белым, но в реальности из растворов солей железа (II) выпадает зелёная смесь $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и FeOOH , в которой железо уже частично окислено, или даже чёрный Fe_3O_4 . Чтобы получить как можно более чистый $\text{Fe}(\text{OH})_2$, нужно твёрдую соль Мора ополоснуть разбавленной серной кислотой, приготовить свежий раствор на прокипячённой (для удаления кислорода) и охлаждённой в закрытом сосуде воде, а затем добавить очень концентрированный раствор щёлочи. Тогда небольшое количество примеси $\text{Fe}(\text{III})$ практически полностью перейдёт в раствор в виде $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, и осадок почти не будет содержать $\text{Fe}(\text{III})$ (рис. 9.31).

И в заключение – как обычно, чуть-чуть экзотики, на сей раз неокрашенной. Оксид осмия OsO_4 (рис. 9.32) используется в электронной микроскопии как контрастное вещество. Он знаменит своим ужасным запахом, который настолько впечатлил исследователей, что элемент осмий так и называли – «пахучий» по-древнегречески.

Прозрачные кристаллы теллуровой кислоты H_6TeO_6 , любопытной тем, что представляет собой полный гидроксид теллура $\text{Te}(\text{OH})_6$ (рис. 9.33).

И так называемый «белый графит», одна из модификаций нитрида бора BN (рис. 9.34). Состав B-N изоэлектронен составу C-C (т. е. содержит то же самое количество электронов при одинаковом количестве атомов). Поэтому нитрид бора образует вещества, похожие на аллотропные

модификации углерода. Боразон имеет структуру алмаза, а «белый графит»... вы уже поняли. И свойства у них соответствующие: если боразон – твёрдые кристаллы, применяющиеся как абразив, то «белый графит» – жирный на ощупь, легко отслаивается чешуйками, полупроводник.



Рис. 9.32. OsO_4



Рис. 9.33. H_6TeO_6



Рис. 9.34. «Белый графит»

За пределами радуги

Человеку, в отличие от большинства животных, дана способность различать не только интенсивность, но и длину волны излучения: цветное зрение.

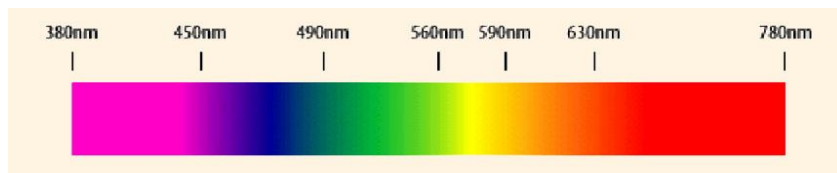


Рис. 10.1. Оптический спектр

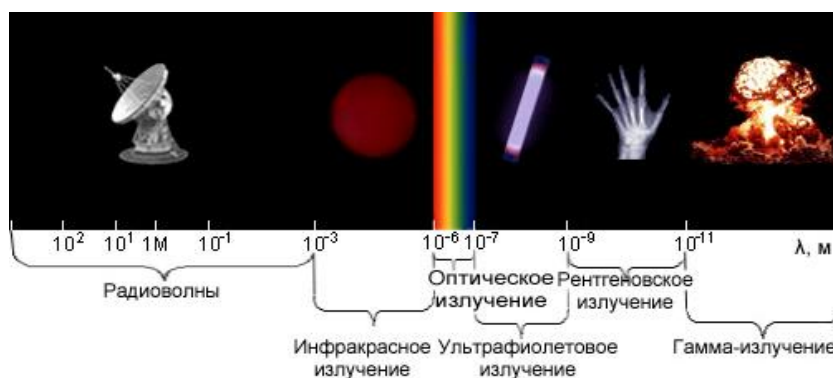


Рис. 10.2. Электромагнитный спектр²⁵

Сколько цветов мы можем видеть? Семь цветов радуги известны даже ребёнку, средний взрослый различает несколько десятков оттенков, хотя и не всегда в состоянии их назвать. Способность различать цвета можно тренировать – люди, имеющие дело, например, с красителями, видят три-пять разных оттенков там, где другой человек скажет: цвет одинаков. Глазу художника подвластно до тысячи оттенков. Много это или мало?

С одной стороны, много. Но, с другой – сколько бы оттенков мы ни различали в видимом свете (рис. 10.1), всё это – лишь узкий диапазон

электромагнитного излучения (рис. 10.2). То, что мы называем ультрафиолетом, занимает на шкале длин волн столько же, сколько весь видимый свет. А мы не только не различаем его оттенки, но и вообще не видим! Что уж тут говорить, к примеру, об инфракрасных лучах, занимающих в 500 раз больший интервал длин волн электромагнитного излучения...

Радуга продолжается и за своим красным краем, и за фиолетовым, а мы этого не видим. Но как обычно поступает человек, когда осознает, что чего-то не может? Правильно: он создаёт прибор, который делает это за него.

Луч электромагнитного излучения, попадая в приёмное устройство прибора, преобразуется в электрический сигнал. Для любого диапазона можно подобрать подходящее приёмное устройство, фиксирующее излучение. Это и позволяет нам «увидеть» невидимое.

Но прибор не только раздвигает для учёных границы радуги. Он даёт возможность от расплывчатой характеристики «цвет» перейти к количественно измеряемому параметру «длина волны» (или «частота»). Поэтому приборы широко используют и для исследований в видимом свете. Кроме того, электрические сигналы можно усиливать и накапливать, а значит, появляется возможность «разглядеть» очень слабое излучение.

Измеряя с помощью прибора интенсивность (яркость) излучения при разных длинах волн, получают *спектр* – зависимость интенсивности (или связанной с ней величины) от длины волны в определённом диапазоне. Разнообразные методы, использующие эту схему, объединяют под общим названием *спектроскопия*. Спектр удобно представлять в графическом виде (рис. 10.3), современные приборы сами строят эти графики.

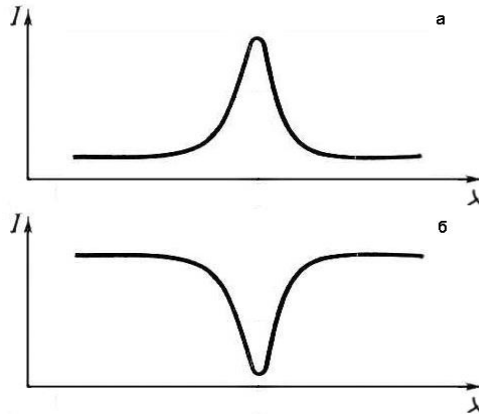


Рис. 10.3. Спектр испускания (а) и поглощения (б) для одного и того же вещества

Если мы измеряем интенсивность излучения, прошедшего, скажем, через раствор, то получаем *спектр поглощения*. Так как вещества поглощают не всё излучение без разбору, а выборочно, при определённых длинах волн будут наблюдаться «провалы» – снижение интенсивности. Если же измеряется излучение, испущенное, например, нагретым газом, то получается *спектр испускания*. Вместо «провалов» на нем будут «горки», «пики» – их так и называют пиками. Для одного и того же вещества спектр поглощения будет зеркальной копией спектра испускания.

Зачем химику спектры

То, что мы имеем возможность «усовершенствовать» наше зрение, замечательно. Но какая польза в этом для химика?

Для многих веществ характерна определённая окраска. Почему растворы хроматов жёлтые? Потому что они поглощают свет в фиолетовой области видимого излучения, окрашиваясь при этом в дополнительный к фиолетовому цвет. Спектр поглощения раствора хромата содержит «провал» в фиолетовой области (на рис. 10.4 мы видим пик, а не провал, потому что по оси ординат отложена не сама интенсивность, а другая, связанная с ней величина).

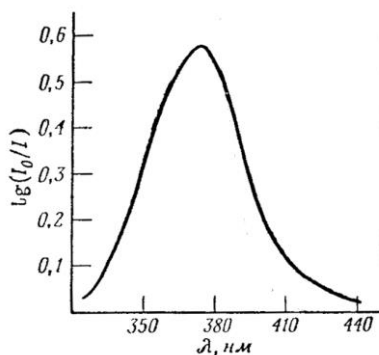


Рис. 10.4. Спектр раствора хромата калия

Вещества, которые мы считаем белыми или бесцветными, тоже поглощают излучение, только в невидимой области. Сняв на приборе их спектр, мы получаем совокупность пиков, характерных именно для этого вещества. Зная положения пиков в спектре и их относительные интенсивности, можно сказать, каким веществам они соответствуют, подобно тому как по отпечаткам пальцев можно определить, кому они принадлежат. Иначе говоря, спектр даёт возможность провести качественный анализ без химических реактивов!

Разбавленный раствор перманганата калия розовый, более концентрированный имеет густую тёмно-малиновую окраску. А если раствор очень сильно разбавить, он будет почти бесцветным. Интенсивность окраски меняется с изменением концентрации. Имея спектр, мы можем

измерить интенсивность пиков интересующего нас вещества и на основании этого определить его содержание в образце. Вот и пример количественного анализа.

Однако этим возможности спектроскопии не ограничиваются. Из спектров можно извлечь информацию о строении молекул, о скоростях и механизмах различных процессов. Для этого надо знать, откуда берутся спектры.

Почему атомы и молекулы так «привередливы» в отношении излучения: поглощают не все подряд, а только определённые длины волн? Дело в законе сохранения энергии. Фотон с длиной волны λ (или частотой ν) несёт энергию

$$E = hc/\lambda = h\nu,$$

где h – постоянная Планка. Когда он поглощается, энергия не может исчезнуть, она передается атому или молекуле, которые при этом увеличивают свою энергию.

Но атомы и молекулы могут иметь лишь определенные значения энергии, зависящие от их состава и строения. Иначе говоря, у атомов и молекул существует набор энергетических уровней, между которыми могут совершаться переходы. Если молекула переходит с более высокого уровня на нижний, она излучает квант с энергией, равной разнице энергий этих уровней. И поглотить она может лишь такие кванты, энергия которых соответствует разнице между её энергетическими уровнями. Поэтому положения пиков в спектрах могут поведать о многом.

Электронные состояния

Видимое и ультрафиолетовое излучение имеет энергию, достаточную для возбуждения электронов в атомах и молекулах. Все многообразие красок, которые мы видим, существует благодаря электронным переходам. Что может дать нам такой «электронный» спектр? Конечно, информацию о состоянии электронов.

Рассмотрим органические вещества. Если в молекуле нет ни кратных связей, ни неподелённых электронных пар, наблюдается лишь один тип поглощения в области дальнего ультрафиолета (УФ). Например, УФ-спектр метана представляет собой пик с максимумом (т. е. длиной волны, при которой поглощение максимально) около 125 нм, этан имеет максимум поглощения при 135 нм. Этот тип поглощения соответствует перескоку электронов σ -связей на более высокий энергетический уровень (разрыхляющую орбиталь).

Электроны неподелённых пар возбуждаются меньшей порцией энергии, значит, спектры молекул, содержащих неподелённые электронные пары, будут иметь еще один пик в более длинноволновой области. Он соответствует переходу электрона с несвязывающей орбитали, занятой неподелённой парой, на π -разрыхляющую орбиталь. Так, триэтиламин $N(CH_3CH_2)_3$ поглощает ультрафиолет при 199 нм (связывающие электроны) и 227 нм (неподелённая пара на атоме азота).

В более длинноволновой области лежат и пики, соответствующие кратным связям (точнее, π -связям). Если кратные связи чередуются с одинарными, возникает сопряжённая система, для возбуждения которой требуется ещё меньшая энергия. Чем сопряжённая система длиннее, тем больше длина волны поглощаемого излучения, она может «забраться» и в область видимого света, и тогда вещество будет окрашенным. Так, бутен-1 поглощает около 130 нм, в то время как бутадиен-1,3 при 217 нм, а β -каротин (жёлто-оранжевое вещество с 11 сопряжёнными двойными связями, рис. 10.5) – в районе 430 нм.

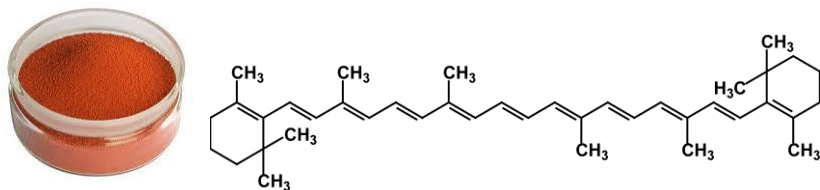


Рис. 10.5. β -каротин и его строение²⁶

Атомы и группы – «соседи» кратной связи или атома с неподелённой парой – могут влиять на положение пиков и относительную интенсивность поглощения. Например, у этилена $CH_2=CH_2$ максимум поглощения находится при 165 нм, а у хлорэтена $CH_2=CHCl$ при 185 нм. Влияет на спектры и растворитель, ведь его молекулы взаимодействуют с растворённым веществом. Влияние полярных растворителей проявляется сильнее – как вы думаете, почему?

Известно, что многие соединения переходных металлов окрашены. Чаще всего их окраска обусловлена тем, что d -орбитали атома или иона взаимодействуют с окружающими атомами или ионами по-разному. В результате этого взаимодействия d -подуровень расщепляется по энергии, и если он частично заполнен электронами, то возможны электронные переходы между новыми подуровнями. Из спектров можно найти величину расщепления (рис. 10.6), на основании которой делаются

²⁶ Фото порошка каротина с <http://german.alibaba.com/product-tp-img/beta-carotene-132481736.html>

выводы о степени окисления атома, его окружении, нюансах его взаимодействия с растворителем и др.

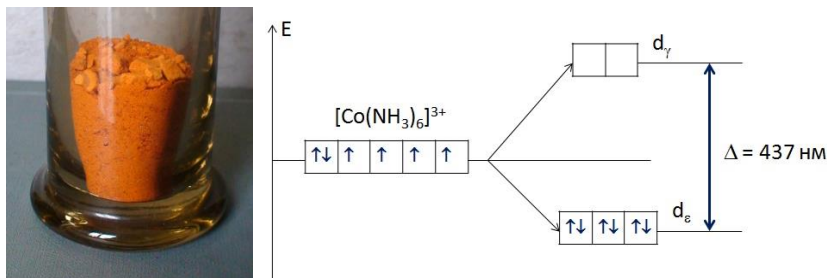


Рис. 10.7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (слева) и расщепление d -подуровня в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (справа)

Длина волны, соответствующая $d - d$ переходам, обычно попадает в видимую область спектра, и такие вещества радуют наш глаз. Но по сути это такие же переходы между электронными состояниями, как и те, что проявляются в УФ-спектрах. Если бы мы могли видеть в ультрафиолетовой области, то мир вокруг нас обрел бы непривычные краски, а скучные бесцветные вещества заиграли бы неведомыми оттенками.

С помощью УФ- и оптических (видимых) спектров изучают химический состав и состояние вещества звёзд, состав горных пород и минералов, промышленных продуктов.

Колебания и вращения

Если снимать УФ-спектры с высоким разрешением, то широкие пики в определенных случаях превращаются в «гребёнку» более узких линий, каждая из которых, в свою очередь, может состоять из совсем тонюсеньких. Эти «гребёнки» называются тонкой структурой спектра. Отчего они появляются? Дело в том, что каждому электронному энергетическому уровню могут соответствовать состояния молекулы с разной энергией колебаний и вращения. Поэтому электронный уровень при более пристальном рассмотрении состоит из нескольких колебательных «подуровней», а те, в свою очередь – из вращательных (рис. 10.8).

Колебательные спектры, не наложенные на электронные, получают, используя излучение с энергией, соответствующей переходам между колебательными уровнями – инфракрасное (ИК) излучение. «Чистые» вращательные переходы получают в микроволновом и радиодиапазоне.

Колебательные и вращательные спектры имеют не все молекулы. Для того, чтобы колебание или вращение проявлялось в ИК-спектре, при

поглощении излучения должен меняться дипольный момент молекулы (его величина или направление). Поэтому неполярные молекулы выпадают.

Разница по энергии между колебательными уровнями (а следовательно, частота поглощаемого излучения) тем больше, чем прочнее связь, которая выступает в роли «пружинки». Так, тройной связи в органических соединениях соответствует частота примерно в 1,4 раза выше (а длина волны в 1,4 раза ниже), чем одинарной. Колебания по двойной связи попадают в интервал длин волн 5000 – 6500 нм, а по тройной – 4000 – 5000 нм. Частота зависит и от массы атомов, составляющих молекулу – точнее, от ее приведенной массы, которая для двухатомной молекулы АВ равна $m_A m_B / (m_A + m_B)$. Если, например, в молекуле HCl водород заменить на дейтерий, то приведенная масса возрастет вдвое, и частота уменьшится в 1,4 раза.

Почти все органические соединения имеют полосы поглощения в ИК-спектрах около 3300 нм, обусловленные валентными колебаниями связи С–Н. (Кстати, подумайте: какие органические соединения не имеют этих полос?) Валентные колебания происходят вдоль связи, без изменения валентного угла (рис. 10.9).

На рис. 10.11 левая группа пиков соответствует валентным колебаниям связи С–Н в *n*-гексане C₆H₁₄. Пики справа отвечают разным деформационным колебаниям, происходящим с изменением валентного угла.

Обратите внимание на величину, отложенную на спектре по оси *x*. Волновое число довольно часто используется в спектроскопии, оно представляет собой величину, обратную длине волны: $1/\lambda$.

На рис. 10.10 изображены примеры деформационных колебаний (есть и другие их типы).

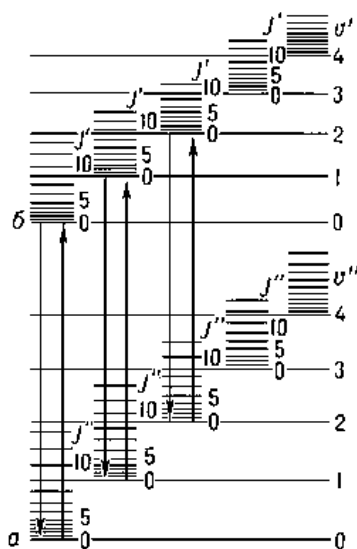


Рис. 10.8. Схема уровней энергии двухатомной молекулы:
а и б – электронные уровни;
 v' и v'' – номера колебательных уровней для каждого электронного уровня; J' и J'' – номера вращательных уровней для каждого колебательного уровня

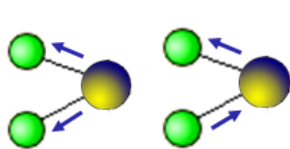


Рис. 10.9. Валентные колебания молекул: симметричное (слева), асимметричное (справа)

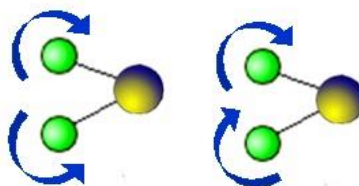


Рис. 10.10. Деформационные колебания молекул: ножничное (слева), маятниковое (справа)

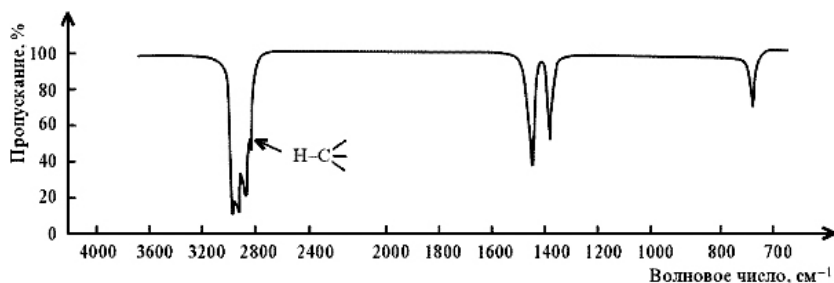


Рис. 10.11. ИК-спектр н-гексана²⁷

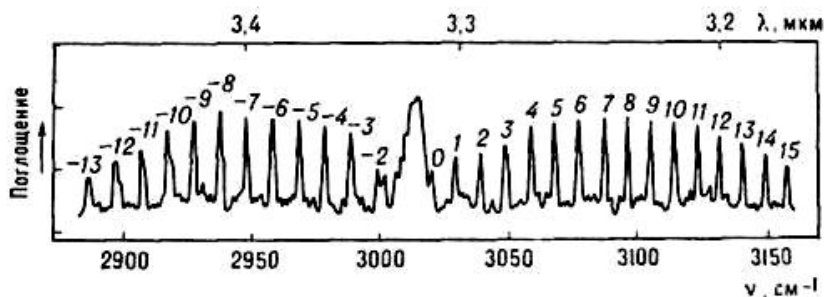


Рис. 10.12. Фрагмент ИК-спектра поглощения газообразного метана²⁸

Если колебательные спектры измеряются для веществ в любом агрегатном состоянии, то вращательные спектры можно снять только у газов при низких давлениях, так как в жидкостях и твердых телах с вращением у молекул «туго». На рис. 10.12 видно, что колебательная полоса метана

²⁷ http://him.1september.ru/2002/21/no21_18.gif

²⁸ http://dic.academic.ru/pictures/enc_physics/009-60.jpg

состоит из множества вращательных. С увеличением давления вращательные полосы уширяются и сливаются.

Из вращательных и колебательных спектров можно определить геометрию молекулы (длины связей, валентные углы), в определённых случаях – дипольный момент. Сравнивая ИК-спектры растворов с разными концентрациями, изучают межмолекулярное взаимодействие.

Но главное применение ИК-спектроскопии – идентификация веществ. Если УФ-спектры многих молекул похожи, и на их основании можно говорить лишь о наличии в молекуле тех или иных групп атомов, то ИК-спектры индивидуальны, как отпечатки пальцев, и по ним можно точно «опознать» вещество. Область «отпечатков пальцев» находится в интервале 7700 – 16000 нм (в волновых числах 1300 – 625 см⁻¹). В эту область попадают полосы поглощения, отвечающие, например, валентным колебаниям групп C–C, C–O, C–N, различным деформационным колебаниям. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям невозможно. Однако весь набор полос поглощения в этой области индивидуален для каждого вещества. Ещё в 1905 г. американский физик Кобленц опубликовал обширный обзор ИК-спектров многих органических и неорганических соединений, и с тех пор «галерея портретов» веществ, написанных в ИК-диапазоне, неуклонно пополняется.

Самые дальние пределы

Инфракрасная и ультрафиолетовая область – вовсе не края спектра электромагнитного излучения. С увеличением длины волны ИК-излучение переходит в микроволновое, а далее в радиоизлучение. Если уменьшать длину волны, из ультрафиолета мы перейдем в рентген, а потом в гамма-область. Что интересного там скрывается?

Мы уже упоминали, что переходы между вращательными состояниями молекул соответствуют микроволновому и радиодиапазону. Значит, с помощью таких спектров можно изучать эти состояния. Также говорилось, что вращательные линии четко проявляются лишь в спектрах разреженных газов. Отсюда и поле применения спектроскопии радиоизлучения – это исследование космических объектов, например, межзвёздного газа. Но это не единственная причина активного использования радиоспектроскопии для изучения космоса. Так, удалённые объекты мы можем видеть практически только в радиодиапазоне: ведь пока их излучение шло к нам миллиарды лет, за счет расширения Вселенной оно потеряло в частоте. А в микроволновом диапазоне регистрируется реликтовое излучение – след

Большого взрыва. По его неоднородностям пытаются проверять правильность космологических теорий.

Рентгеновские лучи возникают, когда разогнанные электроны сталкиваются с мишенью – обычно твёрдым телом. Энергия снарядов-электронов так велика, что при столкновении выбиваются не внешние электроны атомов мишени, а электроны внутренних, ближних к ядру оболочек. На их место «падают» электроны следующих оболочек, испуская рентгеновский квант, длина волны которого определяется энергетической разницей между электронными оболочками. А она, в свою очередь, зависит от природы самого химического элемента. В рентгеновском спектре появляются пики, соответствующие переходам с разных оболочек на самую нижнюю, первую (так называемые К-линии), в более длинноволновой области – на вторую (L-линии), на третью (M-линии)... Эти пики называются характеристическими, потому что они однозначно характеризуют элемент. Таким образом исследуют, например, состав сплавов, используя сплав в качестве мишени. Метод особенно чувствителен к тяжёлым элементам – так, интенсивность пиков свинца в 200 раз выше, чем такого же количества углерода. С помощью спектров рентгеновского излучения определяют количественное содержание примесей тяжёлых элементов, в том числе свинца и брома, в авиационном бензине.

Энергия гамма-квантов слишком велика для переходов между электронными оболочками, но она в самый раз для переходов между состояниями ядра. С помощью гамма-спектроскопии изучают структуру и свойства атомных ядер. По положению линий в спектрах можно установить схемы энергетических уровней ядер, а по ширинам этих линий – времена жизни состояний ядра и вероятности их распада. По характеристикам гамма-переходов возможно определение и других параметров, например, электрических квадрупольных и магнитных дипольных моментов ядер, т. е. распределений зарядов и токов в ядрах в различных состояниях. Как ни странно, гамма-спектроскопия может многое сказать и о химическом состоянии атома: например, о степени окисления атома и его окружении. Ведь эти факторы коррелируют с электронной плотностью на ядре и симметрией её распределения, что проявляется в ядерных спектрах, чрезвычайно чувствительных к изменению энергии переходов благодаря очень малой ширине линии излучения.

На этом мы заканчиваем обзор разноцветных веществ. Но химия не кончается! Вы можете самостоятельно узнать многое о разноцветных веществах и минералах, используя как практику, так и различные источники:

Н.Я. Турова. Неорганическая химия в таблицах. Это гигантский труд, систематизирующий множество сведений о неорганических веществах, большинство которых школьнику даже не известно. Таблицы имеют формат А3 и содержат ссылки на оригинальные статьи, в которых сообщается о свойствах веществ.

Б.Ф. Куликов. Словарь камней-самоецветов. Краткие сведения о минералах с названиями и формулами, есть цветные картинки.

Камни мира (Издательство «Аванта+»). Большое и дорогое, но очень красивое издание с фотографиями и интересными рассказами о драгоценных камнях.

Сидоров Е.П. Химический справочник школьника и абитуриента, <https://www.twirpx.com/file/341055/>. В книге систематизируются знания по химии, в том числе на основании цветов веществ.

<http://periodictable.ru> – сайт о простых веществах с потрясающими фотографиями и комментариями создателя. Изюминка – видеофайлы, показывающие кручение образца вокруг своей оси, что позволяет разглядеть его со всех сторон и в динамике.

<https://periodictable.com> – англоязычный сайт о простых веществах с замечательными видео, в которых проводятся и комментируются эксперименты.

<https://www.thoughtco.com/chemistry-4133594> – все про химию, фото, видео, методики – тоже на английском языке.

<https://catalogmineralov.ru> – замечательная коллекция фотографий минералов.

<https://seilnacht.com> – сайт Томаса Зайльнахта. Особенно полезен он будет для тех, кто владеет немецким языком. Но красивые фотографии веществ, минералов, химических опытов можно просматривать, и не зная языка.

А также многое-многое другое. Красота бесконечна и неисчерпаема. Посмотрите внимательнее на пробирку в ваших руках, и вам откроются новые грани прекрасного и удивительного. Желаем успехов в дальнейшем постижении красоты неорганического мира!

Оглавление

I	КРАСНЫЙ	4
II	ОРАНЖЕВЫЙ	15
III	ЖЁЛТЫЙ	25
IV	ЗЕЛЁНЫЙ	39
V	ГОЛУБОЙ И СИНИЙ	52
VI	ФИОЛЕТОВЫЙ	63
VII	ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ	74
	Красный цвет	74
	Оранжевый цвет	77
	Жёлтый цвет	78
	Зелёный цвет	81
	Голубой и синий цвета	86
	Фиолетовый цвет	89
VIII	ЧЁРНЫЙ	92
IX	БЕЛЫЙ	99
X	ЗА ПРЕДЕЛАМИ РАДУГИ	112
	Зачем химику спектры	114
	Электронные состояния	115
	Колебания и вращения	117
	Самые дальние пределы	120
	ОГЛАВЛЕНИЕ	123

МОРОЗОВА Наталья Игоревна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ РАДУГА

Научно-популярное издание

Издательство АКФ «Политоп»
Россия, 248016, Калуга,
Ул. К.Либкнехта, 16, офис 424
Тел.: 8 (4842) 75-95-30, +7 (901) 995-95-30
email: polytope@kaluga.net
<http://www.politop.net>

Гарнитура Times New Roman

Подписано к печати 03 августа 2020 года.

Формат 60х90/16, объем 7,75 п.л., тираж 400 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru

