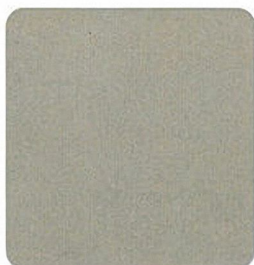
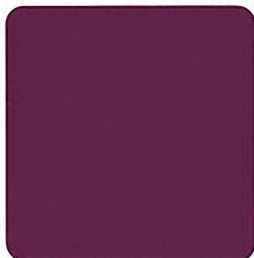
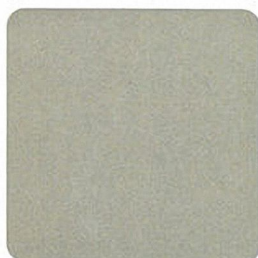


Учебно-методическое
объединение рекомендует

Учебное пособие

Общая и неорганическая ХИМИЯ

Лабораторный практикум



ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ БАКАЛАВРОВ
И СПЕЦИАЛИСТОВ**

*Рекомендовано Федеральным государственным
образовательным бюджетным учреждением
высшего профессионального образования
«Российский химико–технологический университет
Д. И. Менделеева» в качестве учебного пособия для
студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению подготовки «Химическая технология»*

УДК 54
ББК 24.1я73
О28

Авторы:

Бабкина Софья Сауловна — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии им. Н. Л. Глиники МГОУ им. В. С. Черномырдина, почетный работник ВПО РФ;

Росин Игорь Владимирович — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, профессор;

Томина Людмила Дмитриевна — кандидат химических наук, профессор, почетный работник ВПО РФ;

Мясоедов Евгений Михайлович — кандидат химических наук, профессор;

Елфимов Валерий Иванович — кандидат химических наук, профессор;

Аликина Ирина Борисовна — кандидат химических наук, профессор;

Белова Людмила Николаевна — кандидат химических наук, профессор;

Ярошнский Александр Игоревич — кандидат химических наук, профессор.

Рецензенты:

Соловьев С. Н. — заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, доктор химических наук, профессор;

Кожевников В. А. — ректор Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, доктор химических наук, профессор.

О28 **Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум** : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина, И. В. Росин, Л. Д. Томина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 477 с. — Серия : Бакалавр. Базовый курс.

ISBN 978-5-9916-1868-7

Данная книга является лабораторным практикумом к учебному пособию «Общая и неорганическая химия. Современный курс» И. В. Росина и Л. Д. Томиной. Применен интегрированный системный подход к отбору и изложению учебного материала по курсу общей и неорганической химии на основании Федерального государственного общеобразовательного стандарта высшего профессионального образования третьего поколения. В пособии предпринята одна из первых в нашей стране попыток представить теоретический материал по курсу общей и неорганической химии на основе 18-группового варианта Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, принятого и рекомендованного к применению Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC).

Для студентов, аспирантов, преподавателей химико-технологических, инженерно-технических, естественно-научных, медицинских, биохимических, биологических, педагогических и других направлений, профилей и специальностей вузов.

УДК 54
ББК 24.1я73

ISBN 978-5-9916-1868-7

© Коллектив авторов, 2012

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение. Техника лабораторных работ	13
В.1. Общие правила работы в химической лаборатории	13
В.2. Весы и взвешивание	15
В.3. Лабораторная химическая посуда	16
В.4. Основные приемы работы в лаборатории	27
В.5. Техника безопасности и оказание первой помощи	38

Раздел I. ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

1. Основные законы и понятия стехиометрии	42
1.1. Теоретическая часть	42
1.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	48
1.3. Лабораторные работы	49
2. Основные закономерности протекания химических реакций	62
2.1. Термохимия	62
2.1.1. Теоретическая часть	62
2.1.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	70
2.1.3. Лабораторные работы	72
2.2. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие и его смещение	80
2.2.1. Теоретическая часть	80
2.2.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	89
2.2.3. Лабораторные работы	90
3. Растворы	105
3.1. Теоретическая часть	105
3.1.1. Общие положения	105
3.1.2. Способы выражения концентрации растворов	107
3.1.3. Теория электролитической диссоциации растворов	109
3.1.4. Ионное произведение воды, pH раствора	114
3.1.5. Произведение растворимости	116
3.1.6. Гидролиз солей	120
3.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	125
3.3. Лабораторные работы	127
4. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)	142
4.1. Теоретическая часть	142
4.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	154
4.3. Лабораторные работы	155
5. Основы электрохимии	161
5.1. Теоретическая часть	161
5.1.1. Понятие об электродном потенциале	161

5.1.2. Гальванический элемент	171
5.1.3. Электролиз и законы Фарадея	175
5.1.4. Коррозия металлов	179
5.1.5. Способы защиты металлов от коррозии	186
5.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	191
5.3. Лабораторные работы	193
6. Комплексные соединения	201
6.1. Теоретическая часть	201
6.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	209
6.3. Лабораторные работы	211
 Раздел II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
7. Группа 1. Водород и щелочные металлы	216
7.1. Теоретическая часть	216
7.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	219
7.3. Лабораторные работы	221
8. Группа 2. Бериллий, магний и щелочноземельные металлы	227
8.1. Теоретическая часть	227
8.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	234
8.3. Лабораторные работы	235
9. Группа 3. Редкоземельные элементы	243
9.1. Теоретическая часть	243
9.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	248
9.3. Лабораторные работы	249
10. Группа 4. Титан, цирконий	254
10.1. Теоретическая часть	254
10.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	258
10.3. Лабораторные работы	260
11. Группа 5. Ванадий, ниобий, тантал	264
11.1. Теоретическая часть	264
11.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	267
11.3. Лабораторные работы	269
12. Группа 6. Хром, молибден, вольфрам	276
12.1. Теоретическая часть	276
12.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	281
12.3. Лабораторные работы	283
13. Группа 7. Марганец	293
13.1. Теоретическая часть	293
13.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	300
13.3. Лабораторные работы	302

14. Группы 8—10. Железо, кобальт, никель и палладиево-платиновые элементы	307
14.1. Теоретическая часть	307
14.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	313
14.3. Лабораторные работы к химическим элементам: железо, кобальт, никель.....	315
14.4. Лабораторные работы к химическим элементам палладиево-платиновой подгруппы	325
15. Группа 11. Медь, серебро, золото	328
15.1. Теоретическая часть	328
15.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	332
15.3. Лабораторные работы	334
16. Группа 12. Цинк, кадмий, ртуть	343
16.1. Теоретическая часть	343
16.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	348
16.3. Лабораторные работы	349
17. Группа 13. Бор, алюминий	355
17.1. Теоретическая часть	355
17.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	361
17.3. Лабораторные работы	362
18. Группа 14. Углерод, кремний, олово, свинец	368
18.1. Теоретическая часть	368
18.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	378
18.3. Лабораторные работы	380
19. Группа 15. Азот, фосфор, мышьяк и его подгруппа ...	391
19.1. Теоретическая часть	391
19.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	405
19.3. Лабораторные работы	407
20. Группа 16. Халькогены	420
20.1. Теоретическая часть	420
20.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	433
20.3. Лабораторные работы	435
21. Группа 17. Галогены	444
21.1. Теоретическая часть	444
21.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	459
21.3. Лабораторные работы	461
22. Группа 18. Благородные газы	467
22.1. Теоретическая часть	467
22.2. Примеры поверочных вопросов и тестов	471
22.3. Лабораторная работа	472
Сводная таблица ответов на вопросы поверочных тестов	474
Список рекомендуемой литературы	476

Посвящается памяти
выдающегося ученого и педагога
Николая Леонидовича Глинки

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении химических дисциплин большое значение имеет лабораторный практикум, так как в процессе лабораторных занятий складываются навыки проведения химического эксперимента, проверяются и закрепляются теоретические знания. Правильно поставленный эксперимент позволяет проследить закономерности химических процессов, исследовать влияние различных факторов на то или другое явление, понять изученный ранее теоретический материал, а также способствует выработке методологии химического мышления.

Учебное пособие «Лабораторный практикум по общей и неорганической химии с примерами поверочных вопросов и тестов» подготовлено коллективом преподавателей кафедры общей и неорганической химии им. Н. Л. Глинки Московского государственного открытого университета им. В. С. Черномырдина (МГОУ) на основании программ курсов «Химия» и «Общая и неорганическая химия», утвержденных Министерством образования Российской Федерации. Практикум предназначен для обучения студентов химико-технологических, инженерно-технических, а также естественнонаучных, медицинских, биохимических, биологических, педагогических и других направлений, профилей и специальностей вузов. Свойства неорганических соединений рассмотрены на основе 18-группового варианта Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (далее – Периодическая система химических элементов), принятого и рекомендованного к применению в 2005 г. Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC – International Union of

Pure and Applied Chemistry), представляющим 49 национальных организаций.

При составлении лабораторного практикума был использован личный опыт авторов по преподаванию дисциплин «Химия» и «Общая и неорганическая химия» для 44 направлений и специальностей МГОУ с учетом государственных образовательных стандартов, а также опыт других вузов, в первую очередь химико-технологического профиля.

Работы практикума скомпонованы с применением системного подхода по основным темам курса, предлагается несколько дублирующих по смыслу опытов, что позволит преподавателю выбрать наиболее подходящий вариант. Особое внимание в практикуме уделено темам: растворы, окислительно-восстановительные реакции, электрохимические процессы, коррозия металлов и методы защиты от коррозии. Введены некоторые лабораторные работы, которые могут оказаться полезными с учетом специфики обучения студентов различных направлений и специальностей.

Учебное пособие состоит из введения, знакомящего с техникой лабораторных работ, и двух разделов: «Основы общей химии» и «Неорганическая химия».

Во введении изложены основные приемы техники лабораторных работ, в том числе безопасной работы в химической лаборатории, правила обращения с химическими реактивами и их взвешивания, способы приготовления растворов, приемы нагревания и охлаждения реакционных сосудов, фильтрования, очистки веществ с использованием методов перекристаллизации, дистилляции и сублимации. Особое внимание уделено способам получения газообразных веществ. Рассмотрены правила техники безопасности и способы оказания первой медицинской помощи в случаях чрезвычайных происшествий.

В раздел I «Основы общей химии» включены серии лабораторных опытов, иллюстрирующих основные теоретические положения химии, в том числе вопросы, связанные с определением молярной массы и молярной массы эквивалентов вещества, тепловых эффектов и скоростей химических реакций, способов смещения химического равновесия. Приведены эксперименты, характеризующие общие свойства растворов, включая явления электролитической диссоциации и гидролиза солей. Представлены примеры окислительно-восстановительных реакций и процессов, протекающих в гальванических элементах, а также

при электролизе некоторых водных растворов, при коррозии металлов в атмосферных условиях и водных средах, способы защиты от коррозии.

В разделе II «Неорганическая химия» изложены сведения о свойствах и реакционной способности химических элементов и их соединений, каждой группы 18-группового варианта Периодической системы химических элементов. Приведены конкретные примеры наиболее практически важных опытов, иллюстрирующих основные химические свойства изучаемых элементов и групп в целом.

Актуальность и новизна настоящего лабораторного практикума с методической точки зрения состоят в следующем:

- отражении системного подхода к преподаванию в высшей школе естественнонаучных фундаментальных дисциплин «Химия» и «Общая и неорганическая химия»;
- введении в каждый раздел лабораторного практикума примеров поверочных вопросов и тестов, что позволит студентам лучше подготовиться к проведению лабораторных работ и сдаче зачетов и экзаменов по дисциплине;
- последовательном рассмотрении химических свойств элементов и их соединений согласно их положению в 18-групповой Периодической системе химических элементов.

Авторами учебного пособия предложено 270 поверочных вопросов и 25 поверочных тестов (с правильными ответами, приведенными в конце лабораторного практикума). При этом авторы учитывали два фактора, способствующих индивидуализации обучения и развитию химического мышления:

- необходимость кратко, но в соответствии с имеющимися программами охватить весь объем учебной информации;
- потребность в формировании у обучаемых определенного мышления, которое позволит им в дальнейшем самостоятельно применять полученные знания и приобретать новые.

Для достижения поставленной цели используются логические приемы развития мышления, в частности последовательное усложнение заданий.

При составлении лабораторного практикума предпринята одна из первых попыток представить теоретический материал лабораторных работ по неорганической химии на основе 18-группового варианта Периодической системы элементов.

Периодическая система химических элементов создана 17 февраля 1869 г. в виде таблицы, озаглавленной «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Через 5 дней, 22 февраля Д. И. Менделеев закончил статью с изложением принятого им принципа систематизации химических элементов. Эта статья была представлена от имени автора секретарем Русского химического общества Н. А. Меншуткиным на заседании, проходившем 6 марта 1869 г., и опубликована в майском номере журнала указанного общества под названием «Соотношение свойств с атомным весом элементов».

В 1871 г. Д. И. Менделеев опубликовал статью «Периодическая законность химических элементов», в которой впервые была приведена формулировка Периодического закона: *«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*.

В дальнейшем этот основополагающий закон химии получил подтверждение на базе современной квантово-механической теории на основе трудов Г. Мозли, Э. Резерфорда и Д. Чедвика, показавших, что *заряд ядра элемента (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента* в Периодической системе химических элементов.

Поэтому современная формулировка Периодического закона химических элементов имеет следующий вид: ***«Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов»***.

В указанной выше статье Д. И. Менделеев впервые применил горизонтальную форму таблицы Периодической системы, в которой элементы располагались в порядке возрастания атомного веса слева направо (периоды) и сверху вниз (группы) и которая содержала 18 химических элементов.

Рассматривая в порядке увеличения атомного веса хорошо известные к 1871 г. «типические элементы», Д. И. Менделеев уверенно выделил два периода, подразделенных на семь групп, начинающихся со щелочных металлов и заканчивающихся галогенами. Восьмая группа в сокращенном варианте таблицы появилась в связи с необходимостью размещения в таблице *d*-элементов.

Как известно, при каждом главном квантовом числе $n \geq 4$ имеется 10 d -элементов. Семь из них можно расположить в виде дополнительного ряда в четвертом и последующих периодах, а оставшиеся три разместить в восьмой группе (Fe, Co, Ni — для $3d$ -элементов). В таком виде — с разделением на восемь групп (главные и побочные группы) таблица химических элементов была издана в 1906 г.

Тем не менее появившаяся 8-групповая таблица химических элементов с различными вариациями (иногда благородные газы выделяли в «нулевую группу») просуществовала вплоть до наших дней и только с начала 1980-х гг. по рекомендации ИЮПАК начался повсеместный переход к так называемой полудлинной форме таблицы, содержащей семь периодов и 18 групп.

Современная полудлинная форма таблицы, с точки зрения квантовой химии, — это графическое изображение последовательности, в которой выявлена периодическая повторяемость структуры атомов и свойств элементов (каждый период начинается с s -элемента). В таблице s -, p -, d - и f -элементы сгруппированы в компактные блоки. Следуя порядку чередования этих блоков, данную таблицу можно охарактеризовать как $sfdp$ -таблицу, вид которой приведен далее.

Итак, на смену 8-групповой Периодической таблице химических элементов, в которой элементы размещались по группам на основе их максимальной валентности (например, хлор и марганец попадали в одну, седьмую, группу, поэтому группы подразделялись на подгруппы А и В), пришла 18-групповая квантово-химическая $sfdp$ -таблица, в которой в одну группу попадают элементы, имеющие одинаковый nl^k -подуровень с наибольшей энергией. Например, у первой группы $sfdp$ -таблицы все элементы характеризуются подуровнем ns^1 , у 18-й группы — ns^2np^6 . Таким образом, и в этом варианте Периодической системы элементов каждый период начинается с s -элемента (щелочного металла), а заканчивается p -элементом (благородным газом). s -Элементы расположены в группах 1 и 2, далее следуют d -элементы — групп 3–12 и, наконец, p -элементы групп 13–18. Лантаниды и актиниды (по 14 элементов), относящиеся к f -элементам, ввиду близости их химических свойств, размещены в отдельном блоке внизу Периодической системы элементов без подразделения их на отдельные подгруппы.

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
^1_1H																	
^3_3Li	^4_2Be											^5_5B	^6_6C	^7_7N	^8_8O	^9_9F	$^{10}_{10}\text{Ne}$
$^{11}_{11}\text{Na}$	$^{12}_{12}\text{Mg}$											$^{13}_{13}\text{Al}$	$^{14}_{14}\text{Si}$	$^{15}_{15}\text{P}$	$^{16}_{16}\text{S}$	$^{17}_{17}\text{Cl}$	$^{18}_{18}\text{Ar}$
$^{19}_{19}\text{K}$	$^{20}_{20}\text{Ca}$	$^{21}_{21}\text{Sc}$	$^{22}_{22}\text{Ti}$	$^{23}_{23}\text{V}$	$^{24}_{24}\text{Cr}$	$^{25}_{25}\text{Mn}$	$^{26}_{26}\text{Fe}$	$^{27}_{27}\text{Co}$	$^{28}_{28}\text{Ni}$	$^{29}_{29}\text{Cu}$	$^{30}_{30}\text{Zn}$	$^{31}_{31}\text{Ga}$	$^{32}_{32}\text{Ge}$	$^{33}_{33}\text{As}$	$^{34}_{34}\text{Se}$	$^{35}_{35}\text{Br}$	$^{36}_{36}\text{Kr}$
$^{37}_{37}\text{Rb}$	$^{38}_{38}\text{Sr}$	$^{39}_{39}\text{Y}$	$^{40}_{40}\text{Zr}$	$^{41}_{41}\text{Nb}$	$^{42}_{42}\text{Mo}$	$^{43}_{43}\text{Tc}$	$^{44}_{44}\text{Ru}$	$^{45}_{45}\text{Rh}$	$^{46}_{46}\text{Pd}$	$^{47}_{47}\text{Ag}$	$^{48}_{48}\text{Cd}$	$^{49}_{49}\text{In}$	$^{50}_{50}\text{Sn}$	$^{51}_{51}\text{Sb}$	$^{52}_{52}\text{Te}$	$^{53}_{53}\text{I}$	$^{54}_{54}\text{Xe}$
$^{55}_{55}\text{Cs}$	$^{56}_{56}\text{Ba}$	$^{57}_{57}\text{La}$	$^{72}_{72}\text{Hf}$	$^{73}_{73}\text{Ta}$	$^{74}_{74}\text{W}$	$^{75}_{75}\text{Re}$	$^{76}_{76}\text{Os}$	$^{77}_{77}\text{Ir}$	$^{78}_{78}\text{Pt}$	$^{79}_{79}\text{Au}$	$^{80}_{80}\text{Hg}$	$^{81}_{81}\text{Tl}$	$^{82}_{82}\text{Pb}$	$^{83}_{83}\text{Bi}$	$^{84}_{84}\text{Po}$	$^{85}_{85}\text{At}$	$^{86}_{86}\text{Rn}$
$^{87}_{87}\text{Fr}$	$^{88}_{88}\text{Ra}$	$^{89}_{89}\text{Ac}$	$^{104}_{104}\text{Rf}$	$^{105}_{105}\text{Db}$	$^{106}_{106}\text{Sg}$	$^{107}_{107}\text{Bh}$	$^{108}_{108}\text{Hs}$	$^{109}_{109}\text{Mt}$	$^{110}_{110}\text{Ds}$	$^{111}_{111}\text{Rg}$							
$^{58}_{58}\text{Ce}$	$^{59}_{59}\text{Pr}$	$^{60}_{60}\text{Nd}$	$^{61}_{61}\text{Pm}$	$^{62}_{62}\text{Sm}$	$^{63}_{63}\text{Eu}$	$^{64}_{64}\text{Gd}$	$^{65}_{65}\text{Tb}$	$^{66}_{66}\text{Dy}$	$^{67}_{67}\text{Ho}$	$^{68}_{68}\text{Er}$	$^{69}_{69}\text{Tm}$	$^{70}_{70}\text{Yb}$	$^{71}_{71}\text{Lu}$				
$^{90}_{90}\text{Th}$	$^{91}_{91}\text{Pa}$	$^{92}_{92}\text{U}$	$^{93}_{93}\text{Np}$	$^{94}_{94}\text{Pu}$	$^{95}_{95}\text{Am}$	$^{96}_{96}\text{Cm}$	$^{97}_{97}\text{Bk}$	$^{98}_{98}\text{Cf}$	$^{99}_{99}\text{Es}$	$^{100}_{100}\text{Fm}$	$^{101}_{101}\text{Md}$	$^{102}_{102}\text{No}$	$^{103}_{103}\text{Lr}$				

Особенностью учебного пособия «Лабораторный практикум по общей и неорганической химии с примерами поверочных вопросов и тестов» является наличие небольшой вводной теоретической части к каждому разделу общей химии и к группам элементов, включая их наиболее важные свойства. При этом авторы стремились использовать и развивать лучшие традиции преподавания химии в высшей школе, вырабатывать навыки самостоятельной работы студентов, включая навыки наблюдений и точной формулировки выводов, исходя из выполненного эксперимента, а также практического применения знаний.

Настоящий лабораторный практикум предусматривает индивидуальное выполнение опытов каждым студентом. Лишь в отдельных случаях работы могут быть групповыми, например, если в практикуме ограничено число приборов (рН-метров, фотоколориметров и др.).

Будем благодарны за замечания и пожелания для улучшения учебного пособия. Просим сообщить свое мнение о книге по адресу: 107996, Москва, ул. П. Корчагина, д. 22, МГОУ, кафедра общей и неорганической химии им. Н. Л. Глинки.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Освоение изложенного материала позволит:

знать правила работы и техники безопасной работы в химической лаборатории, особенности обращения и применения технического арсенала лабораторных средств в зависимости от тематики лабораторного практикума, определяемой направлением обучения в высшей школе;

уметь подготовить необходимые для выполнения лабораторного практикума приборы, посуду, реактивы, оформить в лабораторном журнале план работы;

владеть методикой эксперимента, соблюдая все правила техники безопасности в химической лаборатории.

В.1. Общие правила работы в химической лаборатории

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, изучить принцип действия приборов и установок, понять цель работы. Подготовку к занятию рекомендуется начинать с изучения теоретического материала, относящегося к данной работе.

Лабораторные работы проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Работать разрешается только после ознакомления с правилами по технике безопасности и с правилами работы в химической лаборатории, которые необходимо строго соблюдать.

Лабораторные работы проводятся в специальной одежде — халате. В помещение лаборатории запрещается входить в верхней одежде, принимать пищу, курить. Запрещается без разрешения преподавателя включать и выключать электропитание на рабочих столах, газовые и водяные краны, приборы. Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождая его лишними предметами. На рабочем столе должно находиться только то, что нужно для выполнения текущей работы.

Реактивы для выполнения работ размещаются на полках, столах или в вытяжных шкафах. Реактивы общего пользования нельзя уносить из вытяжных шкафов на рабочие столы. Их следует расходовать экономно и в соответствии с прописью эксперимента. Сухие реактивы берут шпателем или специальной ложечкой, жидкие отмеряют с помощью цилиндров (мензурок) или пипеток. Избыток реактивов не следует класть обратно в банки или склянки, которые закрываются пробками. Нельзя допускать попадания химических реактивов на кожу и одежду, брать реактивы руками и пробовать на вкус. Запрещается пользоваться реактивами, если этикетки к ним отсутствуют или они вызывают сомнение. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с ядовитыми и вредными веществами, концентрированными кислотами и щелочами. Работать с ними следует в вытяжном шкафу.

При нагревании жидкости в пробирке необходимо держать ее так, чтобы в случае разбрызгивания жидкость не попала на экспериментатора и работающих рядом, т.е. отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от проводящего опыты и находящихся рядом людей. При этом необходимо пользоваться держателем для пробирок.

После опытов остатки реактивов нельзя сливать в раковину. Для этого используются специальные емкости, которые должен указать лаборант. Остатки агрессивных и дорогостоящих реактивов также собирают в специальные склянки.

По окончании работы необходимо привести в порядок свое рабочее место, выключить приборы, которые использовались, вымыть посуду, закрыть краны с водой и газом, сдать рабочее место дежурным студентам, которые по окончании работы группы сдают рабочие места лаборантам. Кроме того, дежурный должен получить у лаборанта все необходимое для проведения лабораторной работы, а по окончании занятия сдать.

После выполнения лабораторной работы студент должен оформить отчет и сдать его преподавателю. Отчет должен содержать следующие сведения:

- 1) название работы и дату ее выполнения;
- 2) цель работы;
- 3) номер и название опыта;
- 4) краткое описание хода работы с указанием условий проведения опыта;

- 5) рисунки и схемы используемых приборов;
- 6) наблюдения и уравнения реакций;
- 7) расчеты, таблицы, графики;
- 8) выводы.

Запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе, без разрешения преподавателя. При возникновении нестандартной ситуации следует немедленно сообщить о ней преподавателю и покинуть лабораторию.

В.2. Весы и взвешивание

При выполнении многих работ часто требуется взвешивание исходных веществ и продуктов реакции. Взвешиванием называют сравнение массы данного тела с массой, условно принятой за единицу. Весы являются важнейшим прибором в химической лаборатории. Наиболее часто в практикуме по общей и неорганической химии используют аптекарские или технохимические весы (рис. В.1, *а*), позволяющие определять массу с точностью до 0,01 г. В аналитических лабораториях при выполнении различных анализов исследуемого вещества применяют преимущественно аналитические весы (рис. В.1, *б*), которые позволяют производить взвешивание с точностью до 0,0002 г.

Весы — точный измерительный прибор, поэтому необходимы аккуратное обращение с ними и хороший уход. Все весы размещают только на ровной поверхности и обязательно проверяют по уровню горизонтальность их установки. Неправильное положение устраняется с помощью



Рис. В.1. Общий вид технохимических (*а*) и аналитических (*б*) весов

установочных винтов. При взвешивании не должно быть превышения допустимой нагрузки.

Взвешиваемые сыпучие вещества нельзя помещать непосредственно на чашки весов. Твердые вещества взвешивают на часовых стеклах, в бюксах (рис. В.2), тиглях или на листочках чистой кальки.

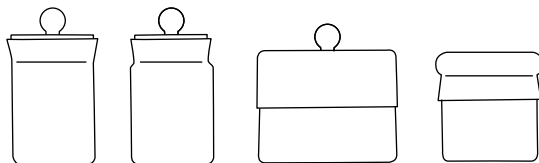


Рис. В.2. Бюксы для взвешивания веществ

Жидкости взвешивают в бюксах или химических стаканах. Нельзя ставить на чашки весов горячие, мокрые и грязные предметы. При взвешивании необходимо следить, чтобы взвешиваемый предмет имел температуру окружающей среды. Для этого его выдерживают 30—40 мин в эксикаторе.

В.3. Лабораторная химическая посуда

В химической лаборатории очень часто приходится работать с посудой из стекла и фарфора. Лабораторная посуда бывает следующих видов:

- общего назначения;
- специального назначения;
- мерная посуда;
- фарфоровая посуда.

Подробнее рассмотрим некоторые виды посуды, чаще всего используемой в лаборатории.

Посуда общего назначения

Пробирки (рис. В.3) используют для проведения химических опытов с небольшим количеством веществ. Пробирки бывают цилиндрическими и коническими, изготавливаются из специального лабораторного стекла (пирекс, симакс и др.) либо кварца. Делают пробирки и из пластика (с помощью технологии литья под давлением). Хранят пробирки в штативах. Перемешивание веществ в них проводят

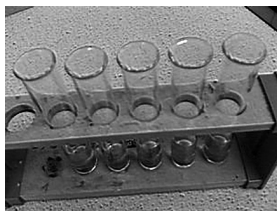


Рис. В.3. Общий вид круглодонных пробирок в штативе

встряхиванием пробирки, нанося небольшой удар пальцем по ее нижней части. Моют пробирки с помощью ершика.

Химические стаканы (рис. В.4) бывают разной вместимости (от 5 мл до 2 л), формы, высоты и ширины, термостойкие и нетермостойкие. Как правило, по форме они представляют собой строгий цилиндр, хотя иногда могут иметь форму



Рис. В.4. Химические стаканы

расширяющегося кверху усеченного конуса. Обязательным атрибутом химического стакана является носик для удобного сливания жидкости. Дно химического стакана — плоское, что необходимо для его устойчивости и удобства использования магнитной мешалки. Изготавливаются химические стаканы обычно из термостойкого стекла, но могут быть пластиковыми. На стакан может быть нанесена шкала объема, однако она приближительна и служит только для ориентировки. Сосуды с точными шкалами, служащие для измерения объема жидкости, называют *мензурками*. Химические стаканы используются обычно для приготовления растворов сложного состава, когда необходимо при перемешивании растворять несколько твердых веществ.

Колбы (нем. *Kolben*) (рис. В.5) — это стеклянные сосуды с круглым или плоским дном, обычно с узким длинным гор-

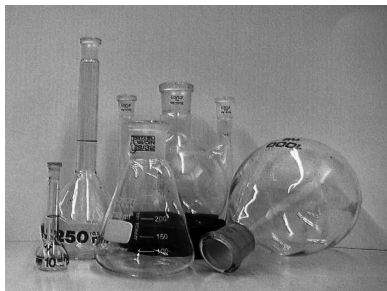


Рис. В.5. Колбы

лышком. По форме колбы бывают круглодонные, плоскодонные, плоскодонные конические (колбы Эрленмейера); по типу горла — с коническими шлифами, цилиндрическими шлифами, с простым горлом под резиновую пробку; по емкости — от 50 мл до 50 000 мл (50 л); по виду материала — стеклянные, кварцевые, металлические.

Воронки бывают разных форм и размеров и в зависимости от этого имеют разное назначение. Конические воронки применяют для переливания жидкостей и для фильтрования (рис. В.6).



Рис. В.6. Химическая стеклянная воронка

Воронки имеют наибольший диаметр конической части от 25 до 150 мм, диаметр цилиндрической части — от 6 до 16 мм и высоту — от 38 до 230 мм.

При переливании жидкостей необходимо соблюдать следующие правила:

- вставлять воронку в горло сосуда так, чтобы остался зазор между воронкой и горлом сосуда для воздуха, вытесняемого при заполнении емкости жидкостью;
- не заполнять воронку до краев.

Делительные воронки применяют для разделения несмешивающихся жидкостей. Для добавления реактива в процессе опыта небольшими порциями используют капельные воронки.

Посуда специального назначения

Эксикаторы (рис. В.7) применяют для хранения веществ, легко поглощающих влагу, и высушивания веществ. В нижнюю часть эксикатора (чашку) помещают вещества, которые способны поглощать воду: CaCl_2 (безводный), H_2SO_4 (концентрированную), P_2O_5 и т.д. Над водоотнимающим веществом кладут фарфоровую вставку, на которую ставят бюксы или тигли с веществом, подлежащим хранению или высушиванию. Края эксикатора и крышки пришлифованы и смазаны вазелином для плотного прилегания друг к другу. Закрывая эксикатор, крышку надвигают скользящим движением на его края; открывая, крышку сдвигают в сторону.

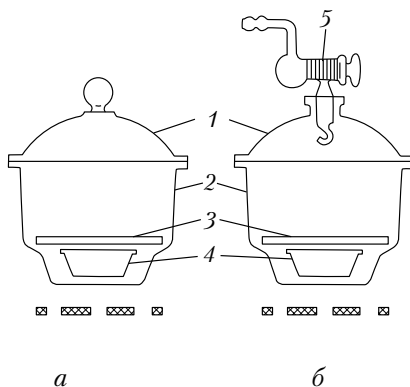


Рис. В.7. Эксикаторы без крана (а)
и с краном — вакуумные (б):

1 — крышка; 2 — корпус; 3 — вставка; 4 — чашка;
5 — вакуумный кран

Колбы для фильтрования в вакууме (колбы Бунзена) (рис. В.8) имеют коническую форму с впаянным штуцером для откачки газа. Колбы Бунзена изготавливают из термостойкого стекла марки ТС. Они должны выдерживать предельное остаточное давление не менее 13,33 гПа (10 мм рт. ст.).



Рис. В.8. Колбы
Бунзена

Перед началом работы необходимо проверить, чтобы на колбах Бунзена не было царапин, трещин и т.п., так как при создании вакуума они могут лопнуть.

Промывные склянки (склянки Тищенко) (рис. В.9) используют для промывания, очистки и высушивания газов. Применяют их и в качестве предохранителей при работе с вакуум-насосом. В качестве твердых поглотителей применяют прокаленный хлорид кальция, жидких — концентрированную серную кислоту.

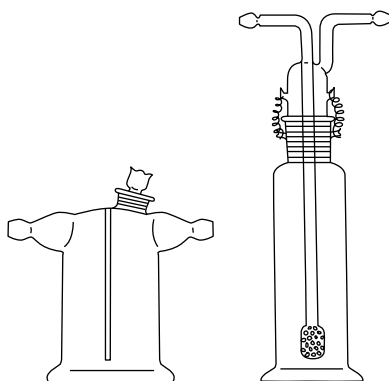


Рис. В.9. Склянки Тищенко

Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости с разной точностью. Для измерения объема с небольшой точностью применяют мерные цилиндры и мензурки.

Цилиндры и мензурки — градуированные стеклянные сосуды с нанесенными снаружи делениями, указывающими объем в миллилитрах. Вместимость цилиндров может быть от 10 до 2000 мл, мензурок — от 100 до 1000 мл.

Мерные цилиндры представляют собой цилиндрические сосуды (рис. В.10, а). Чтобы отмерить необходимый объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления. Мерные цилиндры обычно калибруют на наливание (за ноль принимается дно), объем слитой жидкости

из таких цилиндров будет несколько меньше номинального за счет смачивания жидкостью поверхности стекла.

Цилиндры изготавливают из стекла и прозрачных полиэтилена или полипропилена. Стеклянные цилиндры могут иметь пластмассовую подставку. Объемы летучих кислот, органических растворителей или едких растворов газов обычно измеряют при помощи мерных цилиндров с притертой стеклянной пробкой, пробкой из фторопласта или полиэтилена. Такие цилиндры удобны и для оценки объемов жидких гетерофазных систем. Погрешность при определении объемов жидкостей с помощью мерных цилиндров — в пределах 1–10%.

Мензурки (от лат. *mensura* — мера, мерка) — сосуды конической формы, у которых, как и у мерных цилиндров, снаружи нанесены деления для измерения объемов жидкости в миллилитрах (рис. В.10, б). Мензурки применяют для измерения объема осадков, образующихся при отстаивании суспензий. Осадок собирается в нижней части мензурки. Их используют также для определения объемов двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых, большей плотности, присутствует в малом количестве. Мензурки калибруют на сливание.

Для точного измерения объема жидкости используют пипетки, бюретки и мерные колбы. Мерная посуда бывает разной вместимости. В зависимости от объема, который должен быть измерен, подбирается соответствующая посуда.

При измерении объема жидкости мерный сосуд необходимо держать в вертикальном положении, а отсчет вести

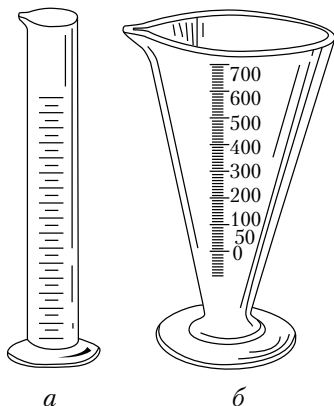


Рис. В.10. Мерная посуда: цилиндр (а) и мензурка (б)

по нижней части вогнутой поверхности мениска жидкости. При этом глаз наблюдателя должен находиться на одной горизонтальной линии с нижним краем мениска.

Пипетки используют для отмеривания и переноса точно определенного объема жидкости. Обыкновенная пипетка представляет собой стеклянную трубку небольшого диаметра с расширением посередине или без него, если пипетка небольшой вместимости (от 0,1 до 2—5 мл). Нижний конец пипетки оттянут в капилляр, а на верхнем имеется метка, до которой набирают жидкость.

Традиционные стеклянные пипетки выпускают двух типов:

- мерные пипетки Мора (неградуированные) (рис. В.11) рассчитаны на заданный объем: 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 мл и др. Такие пипетки обычно обеспечивают меньшую погрешность измерения, чем градуированные. Погреш-



Рис. В.11. Пипетки Мора

ность зависит от измеряемого объема. Так, пипетка вместимостью 25 мл имеет допустимую погрешность измерения $25 \pm 0,06$ мл. Пипетки Мора с одной меткой иногда называют аликвотными пипетками;

- градуированные пипетки В (рис. В.12) обычно цилиндрические, рассчитаны на 1, 2, 10 мл и др. Пипетки на 5 мл в основном градуируют через 0,5 мл. Градуированные пипетки, как правило, позволяют измерять объем с точностью $\pm 0,1$ или 0,2 мл.

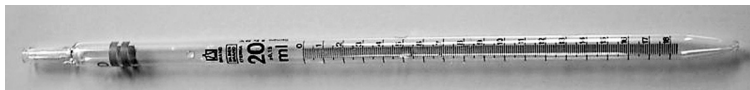


Рис. В.12. Градуированная пипетка

Для отмеривания необходимого объема жидкости нижний конец пипетки соответствующей вместимости опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью резиновой «груши» набирают жидкость, следя за тем, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают выше метки на 2—3 см, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая пипетку большим

и средним пальцами. Слегка ослабив нажим указательного пальца, дают жидкости медленно вытекать из пипетки. Как только нижний мениск жидкости дойдет до метки, палец снова плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки. Таким образом, с помощью пипетки отбирается необходимый объем жидкости. Затем пипетку вводят в колбу (или стакан), в которую нужно перенести жидкость, отнимают указательный палец от верхнего отверстия пипетки и дают жидкости стечь по стенке колбы. Оставшуюся при этом в пипетке жидкость не выдувают, так как объем пипетки рассчитан на свободное истечение жидкости.

В настоящее время все большее распространение находят микропипетки (рис. В.13) — наиболее точные и качественные инструменты для измерения малых объемов жидкости (1–1000 мкл).



Рис. В.13. Микропипетка

При использовании современных пипеток простой конструкции с уплотнениями сухого типа после непродолжительного дозирования концентрированных кислот или агрессивных растворов достаточно разобрать пипетку, осмотреть и промыть узлы (поршень, трубку и уплотнения поршня) дистиллированной водой, тщательно высушить все детали и собрать пипетку. Однако длительное воздействие паров агрессивных веществ может привести к преждевременному износу уплотнений и повреждению поршня. Воздействие агрессивных паров на внутренние элементы дозатора снижается в случае применения наконечников с противоаэрозольными фильтрами. Конструкции пипеток ряда производителей предусматривают предохранительный фильтр в месте соединения с наконечником.

Бюретки (фр. *burette*) (рис. В.14) применяют при титровании или для отмеривания объема жидкости с точностью до 0,05 мл. Бюретка — стеклянная градуированная трубка, нижний конец которой оттянут и на него надета резиновая трубка со стеклянным шариком («бусинкой»). Могут быть бюретки с притертым стеклянным краном. Крупные деле-

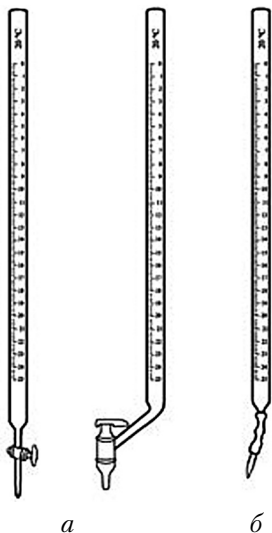


Рис. В.14. Бюретки
с краном (а)
и «бусинкой» (б)

ния на шкале бюретки нанесены через каждый миллилитр, а мелкие — через 0,1 мл. Обычно используют бюретки вместимостью 25 и 50 мл.

Перед началом работы бюретки закрепляют в штативе. Заполняют бюретку жидкостью сверху через воронку так, чтобы внутри находился раствор без пузырьков воздуха. Для удаления пузырьков воздуха резиновую трубку изгибают таким образом, чтобы кончик капилляра был направлен вверх, и вытесняют жидкостью весь воздух. Затем бюретку заполняют до нулевой отметки.

Мерные колбы (рис. В.15), изобретенные французским химиком-технологом Ф. А. Декруазилем в 1809 г., исполь-

зуют для приготовления растворов точной концентрации. Они представляют собой плоскодонные колбы с длинным и узким горлом, на которое нанесена тонкая черта — метка, показывающая границу, до которой следует наливать жидкость, чтобы ее объем при определенной температуре соответствовал объему, указанному на колбе. Мерные колбы могут иметь пришлифованные стеклянные пробки. Колбы с ровной горловиной закрывают резиновыми, фторопластовыми или полиэтиленовыми пробками. Емкость мерных колб колеблется от 1 до 5000 мл. Колбы малого размера обычно имеют коническую форму, большие — грушевидную. Широкое основание нужно для того, чтобы колба могла стоять вертикально без покачивания или вращения. Пустые колбы емкостью 25 мл и выше не должны падать, если они помещены на поверхность, наклоненную на угол 15° к горизонтали, а колбы емкостью менее 25 мл — 10° к горизонтали.

Ошибка в определении объема жидкости зависит от емкости колбы, ее класса и ширины горловины. Максимально допустимые ошибки для колб емкостью 5 и 1000 мл составляют соответственно $\pm 0,025$ и $\pm 0,400$ мл.



Рис. В.15. Комплект мерных колб

Для приготовления раствора нужной концентрации в мерную колбу сначала насыпают или наливают через воронку растворяемое вещество, а затем наполняют колбу до половины растворителем и осторожно встряхивают круговыми движениями, придерживая колбу за дно. Перемешивание продолжают до полного растворения вещества. Через 5–10 мин (после того, как температура раствора сравняется с комнатной) содержимое колбы доводят до метки, доливая растворитель. Если температура в помещении отличается от 20 °С, для создания нужной температуры используют термостат. Наполненную колбу закрывают пробкой и осторожно перемешивают содержимое, раз 15 переворачивая колбу. Держать ее следует при этом двумя руками: одной рукой за основание, а другой — за горловину, придерживая пробку.

Фарфоровая посуда

К фарфоровой посуде относят тигли, чашки, ступки, кружки, стаканы, воронки Бюхнера и т.д.

Тигли фарфоровые (рис. В.16) используют для нагревания и прокаливания твердых веществ при высокой температуре. Это небольшие конические сосуды, как правило, снабженные крышками, емкостью от 2 до 100 мл. Нагревают тигли либо в тигельных и муфельных печах, либо на газовых горелках без асбестированных сеток, размещая тигель в фарфоровом треугольнике. Фарфоровые тигли выдерживают нагрев до 1200 °С.

Чашки фарфоровые (рис. В.17) для выпаривания жидкостей могут быть плоскодонными и круглодонными, внутри покрыты глазурью. В настоящее время изготавливаются фарфоровые чашки емкостью от 25 до 4000 мл. Круглодонные чашки легче очищать от остатков выпаренного вещества. Кроме того, в таких чашках к концу упаривания



Рис. В.16. Тигли фарфоровые



Рис. В.17. Чашки для выпаривания жидкостей

раствора осадок собирается в центре, а не размазывается по всему дну, как в плоскодонных. Последние следует применять для упаривания растворов до начала кристаллизации вещества. Такая чашка при охлаждении упаренного раствора превращается в кристаллизатор. В фарфоровых чашках растворы упаривают либо на жидкостных, либо на воздушных или песчаных банях. Они выдерживают температуру выше 1000 °С.

Для тонкого измельчения твердых веществ и тщательного их перемешивания используют фарфоровые *ступки с пестиком* (рис. В.18). Измельчение производится вручную с помощью пестика. Для эффективности измельчения и растирания внутренняя поверхность ступки не покрыва-



Рис. В.18. Фарфоровые ступки с пестиками

ется глазурью, а остается шероховатой. Наружная сторона ступки, за исключением дна и части стенок, покрыта глазурью. Рабочая часть пестика также не покрывается глазурью. Ступки изготавливаются диаметром от 50 до 240 мм и высотой от 35 до 110 мм.

Воронки Бюхнера (рис. В.19) с фарфоровой сеткой применяют для фильтрования жидкостей через слой филь-



Рис. В.19. Воронки Бюхнера

трующего материала (фильтровальная бумага, вата и т.п.) под вакуумом. Воронки изготавливаются на объем пробы от 50 до 200 мл. Для фильтрования воронку Бюхнера вставляют в колбу Бунзена на резиновой пробке. Внутри и снаружи, за исключением верхней кромки, воронка покрыта глазурью.

В.4. Основные приемы работы в лаборатории

Осаждение

Осаждение обычно проводят в конических пробирках. В пробирку наливают необходимый объем исследуемого раствора и пипеткой по каплям добавляют соответствующий реактив до полного осаждения. Осаждение считается полным, если после непродолжительного отстаивания или центрифугирования от прибавления капли реактива не происходит помутнения прозрачного раствора над осадком. Если в результате осаждения образуется коллоидный раствор, то для коагуляции осадка надо прибавить немного электролита и пробирку с содержимым нагреть на водяной бане.

Перемешивание

Перемешивание раствора производят стеклянной палочкой, если химическая реакция проводится в открытом сосуде, если же в пробирке, то перемешивание осуществляется встряхиванием пробирки с содержимым. Кроме того, перемешивание реакционных смесей можно проводить с использованием механических или магнитных мешалок.

Фильтрация

Фильтрация используется для отделения твердых веществ от жидких с целью выделения твердого осадка. Его широко применяют при работе макрометодом, когда объем раствора больше $0,1 \text{ см}^3$.

Сущность фильтрации состоит в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества пропускают через пористую перегородку, называемую фильтром, которая задерживает твердые частицы. В качестве фильтрующих материалов в лаборатории используют различные органические и неорганические вещества. Фильтрующие материалы могут быть:

- волокнистыми (вата, шерсть, различные ткани, синтетические волокна);
- зернистыми (кварцевый песок);
- пористыми (бумага, керамика, прессованное стекло).

Выбор фильтрующего материала зависит от требований к чистоте раствора, а также от его свойств. Необходимо помнить, что для фильтрации нельзя использовать материалы, каким-либо образом взаимодействующие с фильтруемой жидкостью. Например, щелочи, особенно концентрированные, нельзя фильтровать через фильтр из прессованного стекла и других материалов, содержащих диоксид кремния, так как SiO_2 растворяется в щелочах.

Фильтрация можно проводить различными способами: в обычных условиях, при нагревании, под вакуумом. При обычных условиях для фильтрации применяют стеклянные воронки. Внутрь воронки помещают какой-либо фильтрующий материал, например вату или фильтровальную бумагу. Из фильтровальной бумаги делают простые или складчатые фильтры.

Для изготовления простого фильтра берут лист фильтровальной бумаги, складывают сначала вдвое, затем еще раз вдвое, как показано на рис. В.20, а. Сложенный фильтр обрезают ножницами по дуге до нужного размера. Верхний край фильтра не должен доходить до края воронки на 3–4 мм. Отделяют пальцем один слой бумаги от трех остальных, расправляют и укладывают в воронку. Правильно уложенный в воронку фильтр смачивают дистиллированной водой и плотно прижимают верхний край фильтра к воронке, чтобы не было воздушных «пузырей».

Если в результате фильтрации необходимо получить прозрачный фильтрат, освобожденный от механических

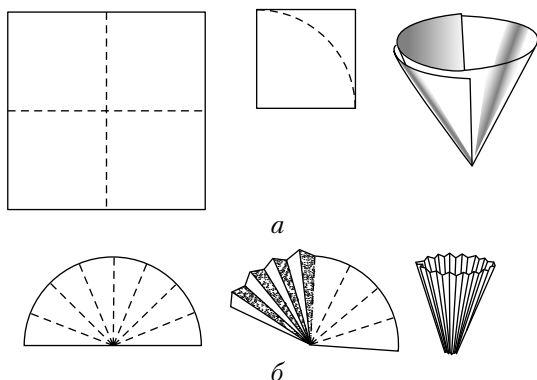


Рис. В.20. Схема изготовления простого (а) и складчатого (б) фильтров

примесей или осадка, то применяют складчатый фильтр (рис. В.20, б). При изготовлении складчатого фильтра лист фильтровальной бумаги складывают сначала так же, как и для простого фильтра. Затем сложенный в два или четыре раза фильтр сгибают несколько раз в одну и другую сторону (подобно гармошке). Фильтр расправляют, получая конус с 8—16 гранями, касающимися стенок воронки. Такие фильтры делают из одного слоя бумаги. Фильтрующая поверхность у них больше, чем у гладких фильтров. Складчатые фильтры применяют для более быстрого фильтрования.

При фильтровании воронку укрепляют на кольце штатива. Кончик воронки должен касаться стенки сосуда для сбора фильтрата (рис. В.21). Жидкость сливают по стеклянной палочке, которую прижимают к стенке воронки. Для ускорения фильтрования на фильтре следует поддерживать высокий уровень жидкости, подливая ее небольшими порциями по стеклянной палочке.

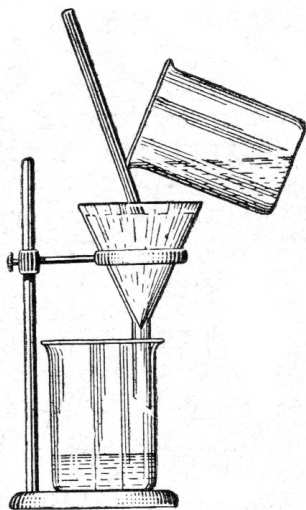
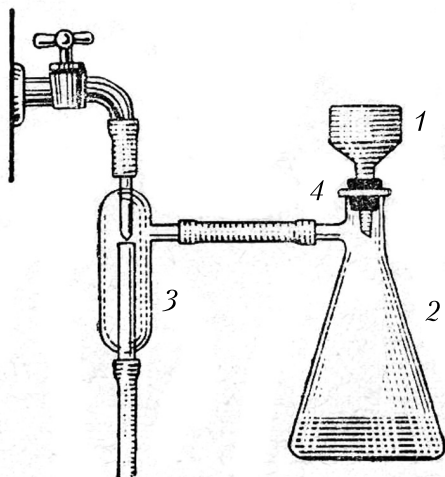


Рис. В.21. Прием приливания «по палочке»



*Рис. В. 22. Прибор для фильтрования с отсасыванием
фильтрата под вакуумом:*

1 — воронка Бюхнера; 2 — колба Бунзена; 3 — водоструйный насос; 4 — боковой «отросток» колбы

Большое влияние на скорость фильтрования оказывает температура. Если требуется отфильтровать горячий раствор, то применяют специальную воронку для горячего фильтрования с электрическим или водяным обогревом.

Другим фактором, влияющим на скорость фильтрования, является давление, под которым жидкость проходит через фильтр. Чем выше разность давлений, тем быстрее фильтруется жидкость. Фильтрование при пониженном давлении (под вакуумом) позволяет достичь более полного отделения твердого вещества от жидкости и увеличить скорость процесса. Для этого собирают прибор, состоящий из устройства для фильтрования (воронка Бюхнера, соединенная с колбой Бунзена) и водоструйного насоса (рис. В.22).

Размер воронки Бюхнера должен соответствовать массе осадка, а не объему жидкости. На сетчатое дно воронки Бюхнера кладут два кружочка фильтровальной бумаги, смачивают их дистиллированной водой, присоединяют прибор к насосу. Добившись плотного прилегания фильтра ко дну воронки, начинают процесс фильтрования. Сначала сливают большую часть жидкости на фильтр, а оставшуюся часть взбалтывают с осадком и выливают смесь в воронку. При фильтровании осадок не должен переполнять воронку, а фильтрат в колбе

Бунзена не должен доходить до отростка, соединяющего колбу с водяным насосом. По окончании фильтрования сначала отключают колбу Бунзена от предохранительной склянки, а затем выключают насос. Воронку с осадком отсоединяют от колбы. Отфильтрованный осадок с помощью шпателя переносят в бюкс или на лист фильтровальной бумаги.

Большое влияние на процесс фильтрования оказывает величина частиц твердого вещества, находящегося в жидкости. Если размер частиц превышает размер пор фильтра, то фильтрование проходит легко. Если же размер частиц твердого вещества меньше размера пор фильтра, то отфильтровать раствор не удастся. Для этого следует поменять фильтр.

Воронками с пористым стеклянным дном (фильтры Шота) обычно пользуются для фильтрования жидкостей, разрушающих бумажные фильтры (например, концентрированных кислот), и при проведении весового анализа. Эти воронки присоединяют вместо воронки Бюхнера к колбе отсасывания и подключаются к водоструйному насосу.

Центрифугирование

При работе с небольшими объемами растворов для отделения жидкости от осадка фильтрование обычно заменяют центрифугированием. Эту операцию применяют и в том случае, если фильтруют мелкодисперсные вещества, забивающие поры фильтра или разрушающиеся при соприкосновении с фильтрующим материалом. Для промывания и отделения студенистых осадков (например гидроксидов, сульфидов) прибегают также к *центрифугированию*. Для центрифугирования применяют аппараты, называемые центрифугами. Растворы с осадком помещают в специальные пробирки (конические), которые располагают в центрифуге попарно и симметрично одна против другой. Для предотвращения вибрации центрифуги необходимо, чтобы пробирки имели одинаковую массу. При вращении ротора центрифуги с большой скоростью взвешенные твердые частицы (с большей плотностью, чем плотность жидкости) под действием центробежных сил отбрасываются от центра и собираются на дне пробирки.

Промывание осадка

Осадок на фильтре промывают холодной дистиллированной водой, используя для этих целей «промывалку».

Для промывания осадка можно использовать и метод декантации. При этом, не взмучивая осадок на дне стакана, сливают по палочке в воронку отстоявшийся раствор. Когда весь раствор будет слит, добавляют в стакан с осадком 5–10 мл дистиллированной воды, перемешивают круговым движением стакана или стеклянной палочкой, дают осадку отстояться. Через две-три минуты осторожно переносят отстоявшуюся промывную воду по палочке в ту же воронку, оставляя осадок в стакане. Во время третьей промывки следует взмутить осадок и перенести его на фильтр вместе с промывной водой.

Для промывания осадка, полученного в результате центрифугирования, жидкость над осадком сливают, к осадку добавляют 15–20 капель дистиллированной воды. Осадок перемешивают, вновь центрифугируют и сливают жидкость над осадком. Операцию повторяют два-три раза.

Выпаривание

Выпаривание — это удаление растворителя из раствора. Этот процесс применяют для выделения вещества из раствора, а также для повышения концентрации раствора. Эту операцию проводят в фарфоровых чашках и тиглях на водяных или песчаных банях. Наливают в чашку раствор не более чем на $\frac{2}{3}$ чашки по высоте. При выпаривании перемешивают выпариваемую жидкость, разбивая корочку кристаллов на ее поверхности. Следует избегать сильного перегрева, особенно под конец выпаривания, так как это может привести к разбрызгиванию вещества и его термическому разложению. После того как выпариваемое вещество превратится в кашицу, выпаривание прекращают и вещество сушат в сушильном шкафу.

Для нагревания чаще всего используют газовую горелку Бунзена. Открыв газовый кран, подносят горящую спичку к верхнему краю горелки, при этом появляется светящееся и коптящее пламя. Регулируют приток воздуха отверстием в горелке Бунзена. Слишком большой приток воздуха гасит пламя вверху горелки, и огонь «проскакивает» внутрь горелки. В этом случае следует отключить подачу газа, затушив пламя, охладить горелку и снова правильно зажечь.

В пламени горелок различают три зоны. В средней, слегка святающейся восстановительной зоне, происходит неполное сгорание газа. Внутри — темная зона. Наружная зона пламени — несветящаяся; в ней полностью сгорает газ в избытке воздуха. Она обладает окислительными свойствами. Макси-

мальная температура пламени в самом верху факела достигает 1540–1560 °С. Нагрев осуществляют либо открытым огнем, либо посредством водяных, масляных или песчаных бань. Перепад температуры между содержимым нагретой бани и нагреваемым веществом обычно составляет 10–15 °С. Иногда вместо воды теплоносителем являются глицерин или силиконовые масла, а также концентрированные растворы солей или металлический сплав Вуда.

Высушивание

Высушивание — это освобождение вещества от воды или ее паров. При высушивании веществ в химической лаборатории необходимо учитывать их реакционную способность, стойкость к повышенной температуре, окислению, гигроскопичность и т.д.

Высушивание твердых веществ на открытом воздухе при комнатной температуре используют лишь в том случае, если продукт негигроскопичен. Для этого на чистый лист фильтровальной бумаги тонким слоем насыпают влажное твердое вещество. Для ускорения высушивания сырое вещество можно несколько раз отжать между листами фильтровальной бумаги.

Для более полного удаления влаги и сушки гигроскопических веществ используют эксикаторы. Когда процесс сушки довольно длителен, применяют вакуум-эксикаторы, в которых скорость испарения влаги выше.

Если высушиваемое вещество устойчиво на воздухе и не разлагается при нагревании в интервале 100–130 °С, для более полного и быстрого высушивания его помещают в сушильный шкаф, в котором поддерживается определенная температура. При выборе температуры следует учитывать возможность возгонки, разложения или окисления вещества. Вещество во время сушки следует время от времени перемешивать, измельчать образовавшуюся корку, комки.

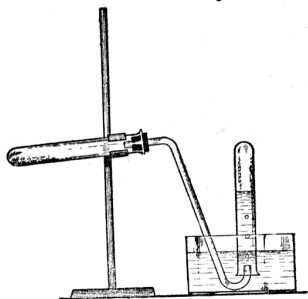
Высушивание газов — освобождение газов от содержащихся в них паров воды. Для сушки газы пропускают через концентрированную серную кислоту или слой твердого осушителя, при этом осушаемый газ должен быть инертен по отношению к осушаемому веществу.

Прокаливание

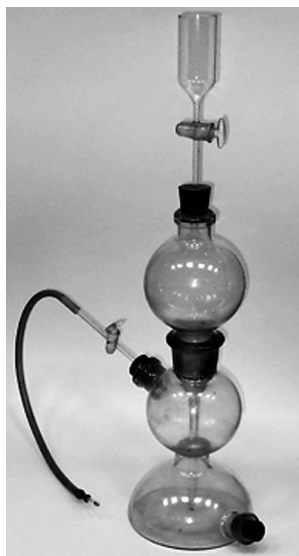
Для полного удаления летучих веществ, получаемых в результате термического разложения, применяют прока-

ливание, которое проводят при помощи пламени горелки, в муфельных или тигельных печах. Процесс прокаливания проводят в вытяжном шкафу. Муфельные печи применяют для прокаливания при повышенных температурах. Раскаленные тигли извлекают из муфельной печи длинными тигельными щипцами.

Получение газообразных веществ



**Рис. В.23. Прием
собираения газа
под водой**



**Рис. В.24. Аппарат
Киппа для получения
газов**

Часто в химической лаборатории приходится получать газообразные вещества: водород, кислород, оксид углерода(IV) CO_2 , сероводород H_2S . Небольшое количество газа получают в простейшем приборе — пробирке с газоотводной трубкой (рис. В.23).

Для получения больших количеств газообразных веществ применяют аппарат Киппа (рис. В.24) — универсальный прибор для получения газов действием растворов кислот на твердые вещества. Прибор изобрел голландский аптекарь П.-Я. Кипп в 1853 г.

Аппарат Киппа изготавливается из стекла и состоит из нескольких частей: колбы-реактора с резервуаром; воронки с длинной трубкой; газоотводной трубки; ловушки для улавливания паров кислоты.

Нижний резервуар прибора служит для того, чтобы газ не выделялся через воронку во время опыта, он имеет тубулус, закрытый притертой стеклянной пробкой, необходимый для слива жидкости после использования прибора. Нижний резервуар и колба-реактор разделены резиновой прокладкой с отверстиями, через них проходит в нижний резервуар длинная трубка воронки, на прокладку насыпают твердые вещества (мрамор, цинк,

сульфид натрия, сульфит натрия и т.п.). Колба-реактор также имеет тубулус, в который вставляется газоотводная трубка, снабженная краном или зажимом Мора. В колбу-реактор с резервуаром вставлена воронка с длинной трубкой, доходящей до дна нижнего резервуара.

Порядок проведения работ с аппаратом Киппа следующий. Проверяют герметичность всех соединений, отсутствие трещин. В нижний тубулус вставляют пробку и закрепляют ее с помощью скобы или резинки. Воронку с длинной трубкой плотно вставляют в колбу-реактор. Прибор наклоняют и через средний тубулус засыпают твердое вещество, затем средний тубулус закрывают пробкой с газоотводной трубкой, кран на трубке закрывают. Далее в воронку заливают раствор кислоты (HCl) и вставляют ловушку, заполненную водой. При открытии крана кислота поступает по трубке в нижний резервуар, затем в колбу-реактор, где происходит реакция взаимодействия с твердым веществом с выделением газа. Время заполнения колбы-реактора газом составляет около 5 мин. Затем кран закрывают, выделяющийся газ из-за повышения давления в колбе-реакторе вытесняет кислоту в воронку, реакция прекращается. Прибор готов к работе, для чего необходимо открыть кран на газоотводной трубке.

Основные методы очистки и разделения веществ

Методы очистки веществ различны и зависят от свойств веществ и их применения. В химической практике наиболее распространены следующие методы: фильтрование, центрифугирование, перекристаллизация, дистилляция и возгонка. Первые два метода были подробно рассмотрены ранее. Очистка газов обычно осуществляется поглощением газообразных примесей веществами, реагирующими с этими примесями.

Перекристаллизация

Очистка твердых веществ перекристаллизацией основана на различной растворимости вещества в данном растворителе в зависимости от температуры. Зависимость растворимости веществ от температуры выражается кривыми растворимости. Если соль содержала малые количества других растворимых в воде веществ, насыщение относительно последних не будет достигнуто при понижении температуры, поэтому они не выпадут в осадок

вместе с кристаллами очищаемой соли. Процесс перекристаллизации состоит из нескольких этапов: приготовления раствора, фильтрования горячего раствора, охлаждения, кристаллизации, отделения кристаллов от маточного раствора.

Чтобы перекристаллизовать вещество, его растворяют в дистиллированной воде или органическом растворителе при определенной температуре. В горячий растворитель небольшими порциями вводят кристаллическое вещество до тех пор, пока оно перестанет растворяться, т.е. образуется насыщенный при данной температуре раствор. Горячий раствор отфильтровывают на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в стакан, поставленный в кристаллизатор с холодной водой, льдом или охлаждающей смесью. При охлаждении из отфильтрованного насыщенного раствора выпадают мелкие кристаллы, так как раствор при более низкой температуре становится пересыщенным. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем переносят их на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Стеклой палочкой или шпателем распределяют кристаллы ровным слоем, накрывают другим листом фильтровальной бумаги и отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги. Операцию повторяют несколько раз. Затем кристаллы переносят в бюкс. До постоянной массы вещество доводят в электрическом сушильном шкафу, постепенно повышая в нем температуру до 100–105 °С.

Для получения очень чистого вещества перекристаллизацию повторяют несколько раз.

Возгонка (сублимация)

Процесс непосредственного превращения твердого вещества в пар без образования жидкости называют возгонкой (сублимацией).

От перекристаллизации возгонка отличается более высоким выходом чистого продукта. Она происходит при более низкой температуре, чем температура плавления вещества, и применяется тогда, когда нельзя очистить вещество перекристаллизацией, так как оно разлагается при температуре плавления. Возгоняемое вещество нагревают. Достигнув температуры возгонки, твердое вещество без плавления переходит в пар, который конденсируется в кристаллы на поверхности охлажденных предметов. С помощью воз-

гонки можно получить в чистом виде, например, бензойную кислоту, нафталин, хлорид аммония или натрия и некоторые другие вещества при условии, что примеси не возгоняются. Однако этот метод очистки веществ ограничен, так как немногие твердые вещества способны сублимироваться.

Перегонка (дистилляция)

Перегонка (дистилляция) — это процесс отделения жидкости от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. Предполагают, что дистилляция была изобретена арабами до X в., в трудах Авиценны она упоминается как метод получения эфирных масел.

Перегонка основана на превращении жидкости в пар с последующей конденсацией пара в жидкость. По сравнению с перекристаллизацией перегонка при меньших затратах времени дает, как правило, больший выход чистого продукта. Перегонкой пользуются тогда, когда перегоняемые вещества при нагревании не претерпевают каких-либо изменений или когда очищаемые жидкости имеют определенную разницу температур, но не слишком высокую температуру кипения.

Различают три способа перегонки жидкостей:

- при атмосферном давлении (простая перегонка);
- при уменьшенном давлении (вакуум-перегонка);
- перегонка с водяным паром.

Простая перегонка применяется в случае, если нужно отделить целевой продукт от практически нелетучих примесей, например для очистки воды от нелетучих солей. Для этого собирают перегонный аппарат (рис. В.25).

Перегонную колбу заполняют перегоняемой жидкостью не более чем на $\frac{2}{3}$ ее объема, но и не менее чем на $\frac{1}{2}$ объема колбы.

Когда весь прибор собран, тщательно проверяют, хорошо ли подобраны пробки, правильно ли установлен термометр. Включают воду для охлаждения водяного холодильника. Подставляют приемник для сбора перегоняемой жидкости и начинают нагревать раствор, имеющийся в колбе Вюрца, до кипения. Колбу нагревают на водяной (песчаной или масляной) бане, реже — на пламени горелки через асбестовую сетку. Температуру паров отгоняемого вещества измеряют термометром, установленным на 1 см ниже отводной трубки колбы Вюрца. Для предотвращения внезапного вскипания перегоняемой жидкости и попада-

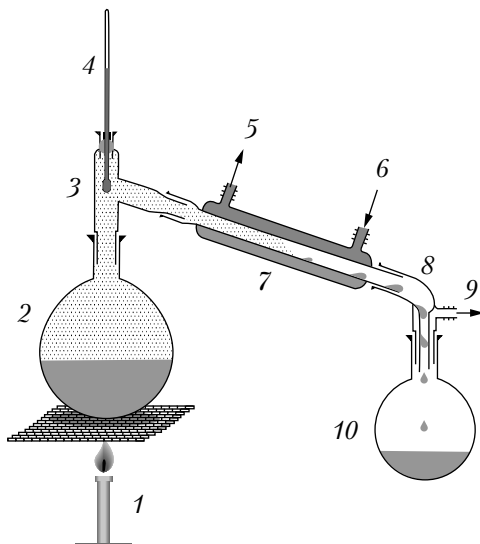


Рис. В.25. Устройство простейшего перегонного аппарата:

- 1 — горелка Бунзена; 2 — перегонная колба (колба Вюрца); 3 — отводная трубка; 4 — термометр; 5 — вывод охлаждающей воды; 6 — ввод охлаждающей воды; 7 — обратный холодильник; 8 — специальный аллонж; 9 — патрубок для присоединения вакуумного насоса; 10 — сборник дистиллята

ния ее в холодильник в колбу кладут длинные капилляры, запаянные с одного конца, или небольшие кусочки фарфора («кипелки»).

Перегонку при низком давлении (вакуум-перегонку) применяют, если жидкость, подлежащая перегонке в обычных условиях, не выдерживает нагревания до температуры ее кипения и может в этих условиях разлагаться. Установка для такой перегонки более сложная. Для отгонки веществ, нерастворимых в воде, но имеющих водородные связи, используют перегонку с водяным паром.

В.5. Техника безопасности и оказание первой помощи

Работать с водными растворами кислот и щелочей следует очень осторожно, особенно с концентрированными растворами. Работы с ними и с веществами с резким раздража-

ющим запахом (хлор, бром, сернистый газ SO_2 , сероводород H_2S , оксиды азота, особенно NO_2 и NO) необходимо проводить в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть, при включенной вытяжной вентиляции. В случае прекращения работы вентиляционных установок все опыты в вытяжных шкафах должны быть прекращены.

При разбавлении концентрированной серной кислоты водой необходимо осторожно небольшими порциями прибавлять серную кислоту по палочке к воде при постоянном перемешивании раствора. Приливать воду к концентрированной серной кислоте нельзя: плотность серной кислоты — 1,84 г/мл, а воды — 1 г/мл. Вода, попав на поверхность более тяжелой жидкости, останется сверху, при этом сразу начнется бурно протекающая реакция образования гидратов серной кислоты с большим тепловым эффектом вплоть до сильного вскипания и выброса реагентов, что может вызвать химический ожог кожи, глаз и т.д. Если случайно на кожу попала кислота, надо смыть ее обильной струей воды и нейтрализовать 2–3%-ным водным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 (стиральная сода) или водным раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (питьевая сода), либо водным раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нашатырным спиртом). Для оказания первой помощи в лаборатории должна иметься аптечка. При растворении в воде твердой щелочи предварительно надевают на лицо защитную маску или очки либо растворение организуют за защитным экраном. При попадании щелочи на одежду и кожу ее следует также смыть большим количеством воды и нейтрализовать 5%-ным водным раствором уксусной (этановой) кислоты CH_3COOH и снова промыть водой. При сильных ожогах после оказания первой помощи необходимо обратиться к врачу. При попадании раствора любого реактива в глаз немедленно промывают его большим количеством воды, после чего следует сразу обратиться к врачу.

Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводят в малых количествах (не более 2 мл) и вдали от открытого огня. При нагревании растворов и веществ в пробирке используют держатель. Нельзя направлять отверстие пробирки в сторону работающих, наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости, во избежание попадания брызг в лицо. При нагревании органических жидкостей в них предварительно добавляют кусочки пористых веществ («кипелки») или капилляры,

в которых содержится воздух, иначе возможен перегрев жидкости с выбросом ее в атмосферу.

Если склянка с легковоспламеняющейся жидкостью опрокинулась или разбилась, следует немедленно выключить все находящиеся вблизи источники открытого огня, засыпать разлитую жидкость песком, собрать его и перенести в предназначенный для этого железный ящик.

При термическом ожоге необходимо охладить пораженное место струей холодной воды. После охлаждения обожженное место обрабатывают свежеприготовленным раствором перманганата калия, просушивают и смазывают мазью от ожогов, винилином (бальзам Шостаковского) или вазелином. Можно присыпать ожог содой и забинтовать. Очень хорошо при небольших ожогах смочить вату этиловым спиртом и приложить ее к месту ожога на 2—3 мин.

При необходимости определить запах паров (выделяющегося газа) легким движением ладони направляют струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдыхают. При отравлении газообразными веществами (сероводородом, хлором, парами брома) следует выйти (вывести пострадавшего) на свежий воздух, а затем обратиться к врачу.

Не сливайте отработанные растворы в раковину, не проливайте их. Остатки реактивов сливают в специальные емкости по указанию лаборанта.

После окончания работы необходимо вымыть использованную лабораторную посуду, а затем тщательно вымыть руки, так как большая часть неорганических и органических веществ, которые используются в лабораторном практикуме, ядовиты.

Раздел I

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Освоение изложенного в данном разделе материала позволит:

знать основные законы химии: закон сохранения массы вещества, закон эквивалентов, закон Авогадро и др.; основные положения химической термодинамики, кинетики, свойства растворов электролитов и неэлектролитов, электрохимические процессы, способы защиты от коррозии;

уметь определять и рассчитывать молярные массы и массу эквивалентов вещества, применять основные законы химии, сравнивать теоретические расчеты с практическими выводами;

владеть техникой экспериментальной работы, методиками определения состава и основных свойств неорганических веществ, методикой смещения химического равновесия с целью повышения выхода определенного (целевого) вещества; методикой составления и применения окислительно-восстановительных реакций и электрохимических процессов, методами защиты от коррозии.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ СТЕХИОМЕТРИИ

1.1. Теоретическая часть

Химия — одна из естественных наук о веществах, закономерностях их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры, а также об энергетике и кинетике этих процессов.

Существующие представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе химических и физических явлений базируются на атомно-молекулярном учении, основные положения которого были впервые изложены М. В. Ломоносовым в 1741 г.

Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома.

Молекула (новолат. название — уменьшительное от лат. *moles* — масса) — это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, сложных — из разных атомов, взаимодействующих между собой.

Атом — наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства, входящая в состав молекул простых и сложных веществ. Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов. Сущность химических явлений состоит в перегруппировке атомов (без изменения состава их ядер), сопровождающейся разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых химических связей в продуктах реакций.

Согласно современным представлениям из молекул состоят вещества в газообразном и парообразном состоянии. В твердом состоянии из молекул состоят лишь вещества, кристаллическая решетка которых имеет молекулярную структуру. Большинство же твердых неорганических веществ не имеют молекулярной структуры: их решетка состоит не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов); они существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, кусок меди и др.). Не имеют молекулярной структуры соли, оксиды металлов, алмаз, кремний, металлы.

С точки зрения атомно-молекулярного учения *химическим элементом* (Э) называется совокупность атомов с одинаковым положительным зарядом ядра и строением электронных оболочек. Каждый элемент имеет определенный символ, обозначаемый латинскими буквами.

Атомное ядро — центральная часть атома, состоящая из Z протонов (1_1p) и N нейтронов (1_0n), в которой сосредоточена его основная масса. Относительные массы протона и нейтрона практически одинаковы и близки к 1 (индекс слева вверху), а элементарные электрические заряды — разные, соответственно +1 и 0 (индекс слева внизу).

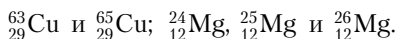
Заряд ядра — положительный, по величине равен количеству протонов в ядре и соответствует порядковому номеру элемента в Периодической системе химических элементов. Сумма чисел протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом (A):

$$A = Z + N.$$

Изотопы — разновидности одного и того же химического элемента с одинаковым числом протонов (зарядом ядер), но с различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Они обозначаются следующим образом:

$${}^A_Z\text{Э}.$$

Нижний индекс характеризует количество протонов в ядре атома элемента, а верхний — массовое число, т.е. суммарное количество протонов и нейтронов, например:



Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:

- протий ${}^1_1\text{H}$ (ядро состоит из одного протона);
- дейтерий ${}^2_1\text{D}$ (ядро состоит из одного протона и одного нейтрона);
- тритий ${}^3_1\text{T}$ (ядро состоит из одного протона и двух нейтронов).

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы.

Химическая формула — это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложены Й. Берцелиусом в 1814 г.) и индексов (цифра, стоящая справа внизу от символа, обозначающая число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле.

По составу все вещества подразделяются на простые и сложные.

Простые вещества состоят из атомов одного элемента, например: H_2 — водород, Cl_2 — хлор, P_4 — фосфор, S_8 — сера и т.д.

Сложные вещества состоят из молекул, включающих атомы различных химических элементов (H_2O — вода, HCl — хлороводородная (соляная) кислота, H_2SO_4 — серная кислота, Na_2O — оксид натрия, NaOH — гидроксид натрия и т.д.).

Химическая реакция — это превращение веществ, сопровождающееся изменением их состава и (или) строения. Химические реакции записывают с помощью химических уравнений и схем.

Химическое уравнение — запись химической реакции с помощью формул реагентов и продуктов реакции с указанием их относительных количеств (в молях). Числа перед химическими формулами указывают относительные количества веществ, их называют стехиометрическими коэффициентами. В химическом уравнении число атомов каждого элемента в левой и в правой частях одинаково, что отражает закон сохранения массы веществ. Уравнения реакций позволяют рассчитать массы веществ, вступивших во взаимодействие, с помощью стехиометрических соотношений.

Стехиометрические соотношения — соотношения между количествами, массами или объемами (для газов) реагирующих веществ, рассчитанные на основе уравнения реакции. В основе расчетов по уравнениям реакций лежит основной закон стехиометрии: отношение количеств реагирующих

веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

В истории химии стехиометрические соотношения были сформулированы в двух законах:

- *законе кратных отношений* (Дж. Дальтон, 1803 г.), согласно которому если два элемента могут образовывать между собой несколько соединений, то массовые доли любого из элементов в этих соединениях относятся друг к другу как небольшие целые числа;

- *законе объемных отношений* (Ж. Гей-Люссак, 1808 г.), который установил, что объемы газов, вступающих в реакцию, а также объемы газообразных продуктов реакции относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому их принято измерять в относительных единицах. В настоящее время в химии международной атомной единицей массы (а.е.м.), рекомендованной к применению ИЮПАК в 1961 г., принята $1/_{12}$ массы нуклида углерода-12 (^{12}C) — основного изотопа природного углерода:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/_{12} \cdot m_{^{12}\text{C}} = (1/_{12}) \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная атомная масса (A_r) химического элемента — безразмерная величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности к $1/_{12}$ массы атома нуклида углерода ^{12}C . Поэтому относительные атомные массы элементов, приводимые в Периодической системе химических элементов, отличаются от целочисленных значений:

$$A_r = m_{\text{э}} / m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/_{12},$$

где $m_{\text{э}}$ — среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе; $m_{^{12}\text{C}}$ — масса атома нуклида углерода ^{12}C .

Абсолютная масса атома элемента ($m_{\text{э}}$) равна его относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.:

$$m_{\text{э}} = A_{r(\text{э})} \cdot 1 \text{ а.е.м.} = A_{r(\text{э})} \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса (M_r) — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/_{12}$ массы нуклида углерода ^{12}C :

$$M_r = m_{\text{в-ва}} / m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/_{12},$$

где $m_{\text{в-ва}}$ — масса молекулы данного вещества.

Относительная молекулярная масса химического соединения равна сумме относительных атомных масс составляющих его атомов.

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.:

$$m_{\text{мол}} = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = M_r \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Количество вещества — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль (n) — количество вещества, содержащее столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г нуклида ^{12}C .

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ — число или постоянная Авогадро, N_A . Постоянная Авогадро имеет размерность — моль $^{-1}$.

Масса 1 моля вещества называется его *молярной массой* (обозначается M , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества ($m_{\text{в-ва}}$) к соответствующему количеству вещества (n):

$$M = m_{\text{в-ва}} / n.$$

Зная молярную массу вещества, можно вычислить количество молей вещества:

$$n = m_{\text{в-ва}} / M.$$

Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая — безразмерная.

$$M = N_A \cdot m_{1 \text{ мол в-ва}} = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r.$$

Если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса 1 моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на граммы). Например, уравнение реакции: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора с образованием двух молекул хлорида натрия или, что одно и то же, 2 моля натрия реагируют с 1 молем хлора с образованием 2 молей хлорида натрия.

Из *закона постоянства состава* (И. Рихтер, 1809 г.) следует, что химические элементы соединяются друг с другом

в строго определенных количественных и массовых соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента, количества вещества эквивалентов и его молярной массы.

Химическим эквивалентом вещества называется реальная или условная частица вещества, которая способна замещать, присоединять, высвобождать или просто быть равноценной одному иону водорода в кислотно-основных и ионно-обменных реакциях или одному электрону в данной окислительно-восстановительной (ОВР) или обменной реакции. Без указания конкретной реакции понятие «эквивалент» теряет смысл.

Масса 1 моля эквивалентов вещества называется *молярной массой вещества эквивалентов* ($M_{\text{Э}}$, г/моль). Она показывает, сколько граммов вещества при химических превращениях соответствует (прямо или косвенно) 1 г водорода (H_2) или 8 г кислорода (O_2).

Таким образом, молярная масса эквивалентов водорода (H_2) равна 1 г/моль, а кислорода (O_2) — 8 г/моль. В молекуле воды H_2O на один атом кислорода приходится два атома водорода. Поэтому $M_{\text{Э O}} = 16 : 2 = 8$ г/моль.

Многие элементы способны образовывать несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент одного и того же элемента и его молярная масса эквивалентов в зависимости от состава образующихся веществ имеют различные значения. Молярная масса вещества эквивалентов для различных веществ (оснований, кислот, солей) может быть рассчитана по следующим формулам:

$$M_{\text{Э осн}} = M_{\text{осн}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп},$$

$$M_{\text{Э кисл}} = M_{\text{кисл}} / \text{число замещаемых в реакции ионов водорода},$$

$$M_{\text{Э соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на их заряды},$$

$$M_{\text{Э ок/восст}} = M_{\text{ок/восст}} / \text{количество принятых (отданных) электронов},$$

где M — молярная масса соответствующего вещества.

Молярную массу эквивалентов вещества можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

Следует различать два понятия — количество вещества и масса вещества, в том числе и для эквивалентов. Понятие молярной массы эквивалентов было рассмотрено выше. Второе понятие может быть сформулировано следующим образом.

Количество вещества эквивалентов ($n_{\text{Э}}$, моль) есть отношение массы вещества ($m_{\text{в-ва}}$, г) к молярной массе эквивалентов ($M_{\text{Э}}$):

$$n_{\text{Э}} = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{Э}}.$$

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам. При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой: массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{в-ва}_1}}{m_{\text{в-ва}_2}} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}} \text{ или } \frac{m_{\text{в-ва}_1}}{m_{\text{в-ва}_2}} = \frac{V_{\text{Э}_1}}{V_{\text{Э}_2}}.$$

1.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Зависит ли число частиц, из которых состоит моль вещества, от его природы, агрегатного состояния и температуры?
2. Почему объемы, занимаемые молями различных веществ в газообразном состоянии, одинаковы?
3. Как наиболее просто определить, во сколько раз один газ легче или тяжелее другого?
4. Что нужно знать, чтобы предвидеть, во сколько раз общий объем реагентов в газовой фазе изменится после реакции?
5. Какие практические измерения нужно провести, чтобы рассчитать молярную массу вещества?
6. Как используют стехиометрические коэффициенты при расчетах масс веществ, участвующих в химической реакции?
7. Почему молярная масса вещества постоянна, а эквивалентная масса может изменяться?
8. Может ли эквивалентная масса вещества быть больше или меньше его молярной массы?
9. Почему при расчетах количества реагентов по их эквивалентным массам не нужно знать значения стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции?

Тесты

1. Какое количество вещества (в моль) содержится в образце чистого магния массой 6 г?

Выберите правильный ответ: 1) 0,247 моль; 2) 2,43 моль; 3) 1,48 моль; 4) 1,66 моль; 5) 0,4 моль.

2. Определите массу 0,2 моль гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Выберите правильный ответ: 1) 32,0 г; 2) 16,0 г; 3) 27,6 г; 4) 14,8 г; 5) 37 г.

3. Определите число атомов кислорода в 0,2 моль нитрата аммония NH_4NO_3 .

Выберите правильный ответ: 1) $3,61 \cdot 10^{23}$; 2) $4,82 \cdot 10^{23}$; 3) $2,41 \cdot 10^{23}$; 4) $6,02 \cdot 10^{23}$; 5) $1,2 \cdot 10^{23}$.

4. Определите массовую долю водорода в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 .

Выберите правильный ответ: 1) 1,3%; 2) 1,6%; 3) 0,98%; 4) 3,1%; 5) 0,34%.

5. Какую массу оксида калия K_2O необходимо взять для получения 1,5 моля гидроксида калия KOH ?

Выберите правильный ответ: 1) 94 г; 2) 141 г; 3) 47 г; 4) 131 г; 5) 34 г.

6. Какой объем при нормальных условиях занимают 38,2 г аммиака NH_3 ?

Выберите правильный ответ: 1) 17,1 л; 2) 16,2 л; 3) 34,2 л; 4) 49,3 л; 5) 73,9 л.

7. Какой объем при нормальных условиях занимает 1 моль эквивалентов водорода?

Выберите правильный ответ: 1) 16,8 л; 2) 22,4 л; 3) 11,2 л; 4) 44,8 л; 5) 39,2 л.

8. Определите молярную массу вещества эквивалентов магния, если при сгорании 9,2 г магния в кислороде образуется 15,2 г оксида магния MgO .

Выберите правильный ответ: 1) 6,8 г/моль; 2) 8,4 г/моль; 3) 12,3 г/моль; 4) 4,8 г/моль; 5) 9,2 г/моль.

9. Определите количество и молярную массу эквивалентов в молекулах гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, если в реакции участвуют две гидроксидные группы.

Выберите правильный ответ: 1) 2 и 37 г/моль; 2) 2 и 74 г/моль; 3) 1 и 37 г/моль; 4) 3 и 4 г/моль; 5) 1 и 74 г/моль.

10. Какую массу цинка растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при нормальных условиях равен 1,7 л?

Выберите правильный ответ: 1) 10,1 г; 2) 1,3 г; 3) 2,7 г; 4) 1,4 г; 5) 4,2 г.

1.3. Лабораторные работы

1. Определение качественного состава малахита и процентного содержания в нем оксида меди(II) CuO

Малахит — минерал, основной карбонат меди (гидрокарбонат меди(II)), состав которого выражается химической формулой $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Оксида меди CuO в малахите содержится до 72%. Малахит часто содержит примеси

Zn, SiO_2 , P_2O_5 , CaO, Fe_2O_3 и др. Цвет малахита варьирует от сочного темно-зеленого до светлого бирюзово-зеленого. Окраска его объясняется присутствием иона меди.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Малахит;
- безводный сульфат меди(II) CuSO_4 ;
- свежеприготовленная известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- прибор для разложения соли (рис. 1.1);
- теххимические весы с разновесами;
- химический стакан на 250 мл;
- штатив;
- горелка Бунзена.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента соберите прибор, представленный на рис. 1.1.

Взвесьте на теххимических весах сухую пробирку с точностью до 0,02 г. Насыпьте в пробирку примерно 0,4 г малахита и взвесьте ее с веществом с точностью до 0,02 г. Запишите результаты взвешивания в журнал.

Пробирку закрепите горизонтально в штативе и закройте пробкой с отводной трубкой, в горизонтальную часть которой заранее поместите ровным тонким слоем прокаленный порошкообразный безводный сульфат меди(II) CuSO_4 . Конец трубки опустите в стакан с известковой водой $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

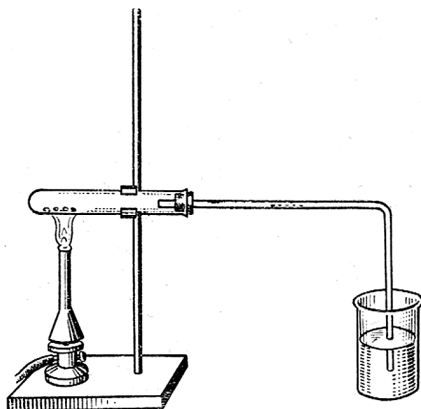


Рис. 1.1. Прибор для разложения малахита

Сначала слабым пламенем горелки нагрейте всю пробирку, а затем прокалите малахит до тех пор, пока он весь не изменит цвет (10–15 мин), после чего выньте трубку из стакана и оставьте горелку.

Отметьте цвет вещества в пробирке после прокаливания малахита. Как изменился цвет безводного сульфата меди CuSO_4 в трубке при переходе в кристаллогидрат? Какой продукт разложения малахита вызывает образование малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 в стакане с известковой водой Ca(OH)_2 ? Какие вещества получились в результате прокаливания малахита? Напишите уравнение реакции.

Когда пробирка остынет, отделите ее от трубки, взвесьте и запишите найденную массу. Проведите повторное прокаливание пробирки (не закрывая ее пробкой) в течение 5 мин, охладите и взвесьте. Результаты взвешивания не должны различаться более чем на 0,02 г, в противном случае произведите прокаливание и взвешивание в третий раз. Полученные данные запишите по форме, приведенной в табл. 1.1.

Таблица 1.1

№ п/п	Название величины	Обозначение	Значение, г
1	Масса пустой пробирки	m_1	
2	Масса пробирки с малахитом	m_2	
3	Масса малахита	$m_3 = m_2 - m_1$	
4	Масса пробирки с веществом после прокаливания	m_4	
5	Масса оксида меди CuO	$m_5 = m_4 - m_1$	

По полученным данным рассчитайте содержание (в процентах) оксида меди CuO в малахите:

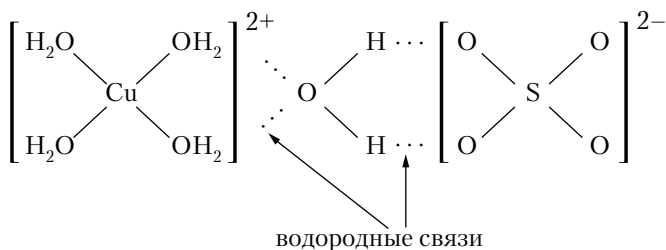
$$\text{CuO} = \frac{m_5 \cdot 100}{m_3} \%.$$

По формуле малахита (гидрокарбоната меди(II)) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ вычислите теоретическое содержание в нем оксида меди (в процентах) и сравните с экспериментально полученным результатом. Определите процент относительной ошибки и объясните ее возможные причины.

2. Определение содержания воды в кристаллогидрате сульфата меди(II) (медном купоросе)

Многие соли кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов, в составе которых находится химически связанная (кристаллизационная) вода.

Кристаллогидрат сульфата меди(II) относят к комплексным соединениям, в которых ион меди(II) (d -элемент) является комплексообразователем с координационным числом 4, а молекулы воды служат лигандами. Медный купорос имеет строение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$, хотя обычно его обозначают формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Как очевидно из схемы, одна из молекул воды связывает между собой ион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и сульфат-ион SO_4^{2-} посредством четырех водородных связей (показаны пунктиром).

Процесс частичной потери воды медным купоросом начинается уже при 100°C . Полностью вода удаляется при 250°C и выше. При высокой температуре (более 650°C) разлагается сам CuSO_4 . При прокаливании голубой кристаллогидрат сульфата меди теряет кристаллизационную воду и превращается в безводный сульфат меди CuSO_4 белого цвета.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кристаллогидрат сульфата меди(II) (кристаллический медный купорос);
- теххимические весы с разновесами;
- эксикатор с концентрированной серной кислотой;
- щипцы тигельные;
- треугольник фарфоровый;
- тигель;
- термометр;
- ступка с пестиком;
- шпатель;
- песчаная баня.

Экспериментальная часть

Для определения содержания кристаллизационной воды в медном купоросе взвесьте пустой фарфоровый тигель на технoхимических весах с точностью до 0,01 г. Во взвешенный тигель насыпьте 0,5–1 г мелкокристаллического или растертого в порошок медного купороса. Тигель с навеской кристаллогидрата снова взвесьте. Затем поместите тигель в нагретую песчаную баню на 20–30 мин до тех пор, пока вся соль не превратится в порошок белого цвета. Перенесите щипцами тигель в эксикатор и охладите. Взвесьте охлажденный до комнатной температуры тигель с солью с точностью до 0,01 г на технoхимических весах и определите потерю массы содержимого тигля.

С целью проверки полноты удаления кристаллизационной воды повторите процедуру прокаливания и нового взвешивания охлажденного тигля. Если масса тигля изменилась менее чем на 0,01 г, прокаливание прекратите. Если же масса тигля изменилась больше чем на 0,01 г, повторите нагревание до достижения постоянной массы. По данным последнего взвешивания заполните таблицу результатов опыта (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Масса пустого тигля m , г	Масса тигля с кристаллогидратом m_1 , г	Масса кристаллогидрата $m_{\text{кр}} = (m_1 - m)$, г	Масса тигля с веществом после прокаливания m_2 , г	Масса безводной соли $m_{\text{бв}} = (m_2 - m)$, г	Масса воды $m_{\text{в}} = (m_1 - m_2)$, г

Пользуясь полученными результатами, определите, сколько молей воды приходится на 1 моль молекул безводного сульфата меди(II) CuSO_4 (для этого предварительно следует рассчитать молярные массы воды и CuSO_4). Напишите формулу исследованного кристаллогидрата, найденную опытным путем, и определите относительную погрешность опыта (процент полученного в работе отклонения от теоретического расчета массы кристаллогидрата сульфата меди(II)).

3. Определение молярной массы оксида углерода(IV) CO_2

Молярную массу оксида углерода(IV) CO_2 можно рассчитать тремя способами:

1) по закону Авогадро, согласно которому 1 моль газообразного вещества при 0°C и давлении 10^5 Па (760 мм рт. ст.) занимает объем 22,4 л:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{22,4 \cdot m_{\text{CO}_2}}{V_0};$$

2) по относительной плотности по водороду или воздуху:

$$M_{\text{CO}_2} = 2D_{\text{H}} \text{ или } M_{\text{CO}_2} = 29D_{\text{возд}},$$

где D_{H} — относительная плотность по водороду; $D_{\text{возд}}$ — относительная плотность по воздуху;

3) по формуле Клапейрона — Менделеева:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot RT}{pV},$$

где p — давление газа (мм рт. ст.), равное барометрическому; V — объем газа, л; R — универсальная газовая постоянная ($0,82 \text{ л} \cdot \text{атм}/\text{К}$); T — абсолютная термодинамическая температура, К.

Для получения оксида углерода(IV) (углекислого газа CO_2) собирают установку, представленную на рис. 1.2.

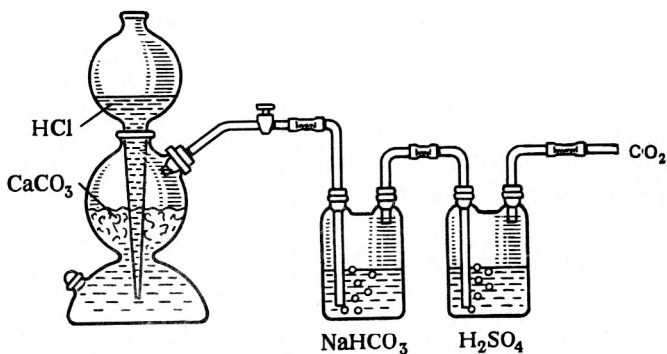


Рис. 1.2. Прибор для определения молярной массы оксида углерода(IV) CO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- Мрамор кусковой CaCO_3 ;
- водный раствор (1 : 1) хлороводородной (соляной) кислоты, плотностью $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$;
- концентрированная серная кислота, плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$;
- теххимические весы;
- мерный цилиндр на 1000 мл;
- термометр;
- барометр;
- пробка к плоскодонной колбе;
- аппарат Киппа с двумя промывными склянками Тищенко с водными растворами гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и концентрированной серной кислоты;
- плоскодонная приемная колба на 300–500 мл;
- шланги;
- восковой карандаш;
- лучинка;
- спички.

Экспериментальная часть

До начала опыта сделайте отметку на плоскодонной колбе восковым карандашом, отметив уровень вхождения пробки в плоскодонную колбу, взвесьте колбу вместе с пробкой на теххимических весах с точностью до 0,01 г. Запишите значения атмосферного давления и температуры, при которых проводится опыт, а также уравнение получения оксида углерода(IV) CO_2 при взаимодействии мрамора CaCO_3 с хлороводородной (соляной) кислотой в аппарате Киппа. Газ последовательно барботирует и промывается от следов HCl в склянке с гидрокарбонатом натрия NaHCO_3 , затем осушается, «пробулькивая» через склянку с концентрированной серной кислотой, и наполняет плоскодонную колбу, поскольку он значительно тяжелее воздуха ($M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ г/моль}$, $M_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}$). Быстрый процесс пропускания оксида углерода(IV) CO_2 может вызвать его унос из плоскодонной колбы. Пузырьки через склянки Тищенко должны проходить с такой скоростью, чтобы их можно было сосчитать. Опыт длится примерно 15–20 мин.

Перед окончанием эксперимента убедитесь в полноте вытеснения воздуха из приемной плоскодонной колбы, поднеся горящую лучинку к ее горлу. Лучинка должна погаснуть в атмосфере оксида углерода(IV) CO_2 . Затем, не закрывая аппарат Киппа, выньте отводную трубку

из колбы и тут же закройте колбу пробкой, держа колбу в вертикальном положении. После этого закройте кран в аппарате Киппа. Запишите результаты взвешивания плоскодонной колбы, наполненной оксидом углерода(IV) CO_2 , с точностью до 0,01 г.

Измерьте объем колбы (V , мл), заполнив ее водой комнатной температуры, налив ее до метки на горле колбы. Определите объем воды с помощью мерного цилиндра.

Зарисуйте схему установки, укажите назначение каждой из частей.

Напишите уравнение проведенной реакции. Запишите полученные экспериментальные данные в лабораторный журнал (по форме, приведенной в табл. 1.3).

Исходя из полученных данных вычислите молярную массу M_{CO_2} тремя способами, описанными в начале данной работы. Определите абсолютную и относительную ошибки эксперимента, сравнивая среднее опытное значение с теоретической величиной (44,0 г/моль).

Таблица 1.3

№ п/п	Название величины	Обозначение	Единица измерения	Значение
1	Масса колбы, наполненной воздухом	m_1	г	
2	Масса колбы, наполненной CO_2	m_2	г	
3	Объем газа в колбе	V	мл	
4	Температура	t	°C	
5	Температура	T	К	
6	Атмосферное давление	p	мм рт. ст.	
7	Объем газа в колбе (вычисляется (при нормальных условиях) по уравнению: $V_0 = pVT_0/p_0T$)	V_0	мл	
8	Масса воздуха в обычной плоскодонной колбе вычисляется с учетом того, что при нормальных условиях масса 1 л воздуха составляет 1,293 г	m_3	г	
9	Масса колбы с пробкой без воздуха	$m_4 = m_1 - m_3$	г	
10	Масса оксида углерода(IV) CO_2	$m_5 = m_2 - m_4$	г	

Окончание табл. 1.3

№ п/п	Название величины	Обозначение	Единица измерения	Значение
11	Масса водорода в объеме колбы вычисляется с учетом того, что масса 1 л водорода при нормальных условиях составляет 0,089 г	m_6	г	
12	Относительная плотность оксида углерода(IV) CO ₂ по воздуху	$D_{\text{возд}} = m_5 / m_3$	г/см ³	
13	Относительная плотность оксида углерода(IV) CO ₂ по водороду	$D_{\text{H}} = m_5 / m_6$	г/см ³	

4. Определение молярной массы вещества эквивалентов металла методом вытеснения водорода

В качестве металла, используемого в опыте, можно выбрать: порошок железа Fe (0,1 г), куски магниевой ленты Mg, кусочки алюминия Al, цинка Zn или другого активного металла в количестве до 0,1 г, что позволяет получить 30–40 мл водорода H₂.

Сущность работы заключается в определении эквивалентной массы металла по водороду H₂, который выделяется при взаимодействии этого металла с серной кислотой. Для проведения экспериментов собирается схема, представленная на рис. 1.3. Зарисуйте схему.

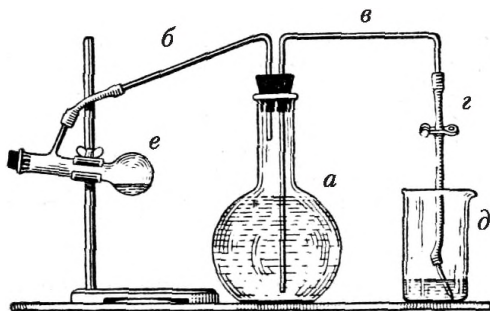


Рис. 1.3. Прибор для определения молярной массы вещества эквивалентов металла методом вытеснения водорода:

a — плоскодонная колба; *б* — приемник воды; *в* и *д* — два угловых стеклянных переходника; *г* — резиновый шланг и шланг с зажимом; *е* — плоскодонная колба Вюрца

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кусочек металла (х.ч.);
- 15%-ный раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- аналитические весы;
- термометр;
- барометр;
- стаканчик химический на 50 мл;
- пробка к плоскодонной колбе;
- резиновая «груша»;
- прибор для определения молярной массы вещества эквивалентов металла (см. рис. 1.3).

Экспериментальная часть

Как следует из рис. 1.3, прибор для определения молярной массы эквивалентов металла методом вытеснения водорода состоит из нескольких частей. Плоскодонная колба (а) закрыта резиновой пробкой с двумя трубками. Короткая трубка заканчивается сразу под пробкой, а длинная доходит почти до дна колбы, в которую наливают воду. Перед началом работы заполните длинную трубку прибора водой. Для этого откройте зажим (з) и через горло плоскодонной колбы (а) вдуйте воздух с помощью резиновой «груши». При заполнении водой трубки, опущенной в химический стаканчик, закройте зажим. Трубка является сифоном, который может действовать только тогда, когда в колбу Вюрца (е) свободно проникает воздух или газ. Закрыв колбу Вюрца (е) резиновой пробкой и открыв зажим (з), проверьте герметичность собранного прибора. При этом вода из емкости (а) не должна вытекать в стакан.

В колбу Вюрца (е) налейте 10–15 мл 15%-ный хлороводородной (соляной) кислоты. Взвесьте кусочек металла на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и опустите его в круглодонную колбу Вюрца (е), быстро закройте ее пробкой и откройте зажим (з). Выделяющийся водород вытесняет воду из плоскодонного сосуда в приемник. Реакцию проводят до окончания полного растворения металла в кислоте и до прекращения выделения пузырьков водорода. Дайте прибору остыть в течение 5–10 мин. Создайте внутри прибора давление, равное давлению наружного воздуха. Для этого осторожно, не вынимая трубки из воды, приподнимите приемник так, чтобы уровни воды в нем и в плоскодонной колбе (а) сравнялись. Закройте зажим (з).

Осторожно выньте из приемника трубку так, чтобы из нее не вылилась вода. Измерьте мензуркой или цилиндром объем вытесненной в стаканчик воды, который равен объему выделившегося водорода при взаимодействии металла с кислотой. Приведите его объем к нормальным условиям. Запишите результаты эксперимента по определению молярной массы эквивалента металла по форме, приведенной в табл. 1.4.

Таблица 1.4

№ п/п	Название величины	Обозначение	Единица измерения	Значение
1	Масса металла	m	г	
2	Объем водорода	V_{H_2}	мл	
3	Температура воздуха в лаборатории	t	°C	
4	Температура воздуха в лаборатории по абсолютной шкале	T	К	
5	Атмосферное давление по барометру	p	мм рт. ст.	
6	Давление водяного пара	p_{H_2O}	мм рт. ст.	
7	Давление водорода	p_{H_2}	мм рт. ст.	

При вычислении массы водорода необходимо иметь в виду, что в реакции выделяется влажный водород, поэтому его давление равно общему давлению по барометру за вычетом давления водяного пара. Давление водяного пара при различных температурах приведено в табл. 1.5:

$$p_{H_2} = p - p_{H_2O}.$$

Таблица 1.5

$T, ^\circ C$	$p_{H_2O},$ кПа	$p_{H_2O},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$p_{H_2O},$ кПа	$p_{H_2O},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$p_{H_2O},$ кПа	$p_{H_2O},$ мм рт. ст.
10	1,226	9,2	15	1,706	12,8	20	2,333	17,5
11	1,306	9,8	16	1,813	13,6	21	2,479	18,0
12	1,399	10,5	17	1,933	14,5	22	2,639	19,8
13	1,493	11,2	18	2,066	15,5	23	2,813	21,1

$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ кПа	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ кПа	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ кПа	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ мм рт. ст.
14	1,599	12,0	19	2,199	16,5	24	2,986	22,4

На основании полученных данных вычислите молярную массу вещества эквивалентов взятого металла ($M_{\text{Э}}$ опыта). Определите в процентах величину ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(M_{\text{Этеор}} - M_{\text{Эопыт}}) \cdot 100}{M_{\text{Этеор}}}.$$

В лабораторном журнале сделайте схематичный рисунок применявшегося прибора и дайте краткое описание работы.

Пример расчета 1.1.

Сначала надо привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле: $V_0 = (pV \cdot 273) / 760 \cdot T$.

Общее давление на воду складывается с учетом парциального давления водяного пара, равного при 18°C (по термометру в лаборатории) 15,5 мм рт. ст. Таким образом, при барометрическом давлении, к примеру, в 775,5 мм рт. ст. давление водорода будет равно $p_{\text{H}_2} = 775,5 - 15,5 = 760$ мм рт. ст. Пусть $V = 29,54$ мл; $T = 273 + 18 = 291$ К. Подставляя найденные величины в формулу, получим

$$V_0 = (760 \cdot 29,54 \cdot 273) / (760 \cdot 291) = 27,7 \text{ мл.}$$

Пусть масса взятого для проведения опыта металла будет составлять 0,14 г. Зная, что 1 моль-экв металла вытесняет 11 200 мл водорода (1 моль молекул H_2 занимают объем 22,4 л, 1 моль атомов водорода занимает объем 11,2 л), можно составить пропорцию

$$0,14 : 27,7 = M_{\text{Э}} : 11\,200;$$

$$M_{\text{Э}} = \frac{0,14 \cdot 11\,200}{27,7} = 56,6 \text{ г}$$

и вычислить молярную массу вещества эквивалентов металла. В данном случае она равна 56,6 г/моль-экв.

5. Определение молярной массы вещества эквивалентов металла по кислороду

Необходимые реактивы и принадлежности

- Разбавленная азотная кислота (1 : 1);
- кусочек ленты металлического магния;

- сухая фарфоровая чашка;
- асбестовая сетка с треножником;
- мерный цилиндр на 10 мл;
- щипцы;
- защитные очки;
- теххимические весы.

Экспериментальная часть

Взвесьте на теххимических весах сухую фарфоровую чашку с точностью до 0,01 г. Отвесьте в ней около 0,18–0,22 г ленты металлического магния Mg. Последующая работа проводится в вытяжном шкафу. Вливайте в фарфоровую чашку небольшими порциями (по 2–3 мл) разбавленную азотную кислоту (1 : 1) до полного растворения металла. После растворения фарфоровую чашку поместите на асбестовую сетку на треножнике и осторожно (без разбрызгивания) упарьте раствор на газовой горелке досуха (наденьте защитные очки). При дальнейшем нагревании полученная сухая соль плавится с выделением газа бурого цвета NO_2 и образованием оксида магния MgO белого цвета. Охладите фарфоровую чашку с продуктом реакции, после чего взвесьте. Прокаливание следует провести повторно, чтобы убедиться в полноте термического разложения нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Взвешивание продукта следует повторять до достижения им постоянного веса, т.е. массы продукта не должны отличаться одна от другой больше чем на 0,01 г. Тогда можно считать реакцию доведенной до конца. По массам металла и полученного оксида магния вычислите молярную массу эквивалентов магния по кислороду и рассчитайте относительную ошибку эксперимента. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Пример расчета 1.2.

Пусть при сжигании 2,28 г металла было получено 3,78 г его оксида. Сначала находим массу кислорода, пошедшего на окисление металла: $3,78 - 2,28 = 1,5$ г. Далее из пропорции находим молярную массу вещества эквивалента металла (M_3):

на сжигание 2,28 г металла потребовалось 1,5 г кислорода;

на сжигание M_3 металла потребуется 8 г/моль кислорода, откуда

$$M_3 = \frac{2,28 \cdot 8}{1,5} = 12,16 \text{ г/моль.}$$

2. Основные закономерности протекания химических реакций

2.1. Термохимия

2.1.1. Теоретическая часть

Термохимия — раздел химической термодинамики, включающий измерение и вычисление тепловых эффектов реакций, а также установление их взаимосвязей с различными физико-химическими параметрами (давление, температура, объем и т.п.).

В основе изучения термохимических процессов лежит *первый закон термодинамики*. Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, он записывается следующим образом:

$$\delta Q = dU + \delta W,$$

или для конечных изменений

$$Q = \Delta U + W,$$

где Q — количество теплоты, поглощенной системой при переходе из начального состояния в конечное; ΔU — изменение внутренней энергии системы при этом переходе; W — работа, совершаемая системой при том же переходе.

В уравнениях и в дальнейшем будут использоваться следующие обозначения: δ — бесконечно малое изменение величин, функции которых являются функциями процесса; d — полный дифференциал; Δ — конечное изменение функции состояния.

Внутренняя энергия системы U — одна из важнейших величин в химической термодинамике — является функцией состояния. Внутренняя энергия характеризует общий запас энергии системы. Она включает поступательную и вращательную энергию молекул; внутримолекулярную

колебательную энергию атомов и атомных групп, образующих молекулу; энергию межмолекулярных взаимодействий; энергию электронов, ядер и другие виды энергии, но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения. Полное значение внутренней энергии любого вещества измерить нельзя, но можно рассчитать или измерить ее изменение (Δ) при переходе системы из одного состояния в другое. А так как внутренняя энергия — функция состояния, ее изменение не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний.

Теплота Q — это форма передачи энергии на микроуровне в результате хаотических столкновений молекул. Она представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела передается в форме теплоты менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому. Принято считать количество теплоты положительным в случае его приобретения системой. В химической термодинамике под системой понимается отдельное вещество или совокупность веществ, физически или мысленно отграниченных от окружающей среды. Теплота измеряется в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (МДж).

Работа W — тоже форма передачи энергии, но на макроуровне за счет направленного перемещения масс. Система может совершать различные виды работы: расширения, электрическую, химическую и др. Все виды работы, кроме работы расширения, принято называть полезной.

Для системы, состоящей из идеального газа и совершающей только работу расширения, первый закон термодинамики записывается так:

$$Q = \Delta U + p\Delta V,$$

где $p\Delta V$ — работа расширения идеального газа.

Однако чаще всего процессы протекают или при $V = \text{const}$ (изохорный процесс), тогда $Q = Q_V = \Delta U$, или при $p = \text{const}$ (изобарный процесс), тогда $Q = Q_p = \Delta H$:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

где ΔH — изменение энтальпии процесса (энтальпия — тоже функция состояния).

Таким образом, в этих случаях теплота приобретает свойства функций состояния и не зависит от пути протекания процесса.

Основной закон термохимии — закон постоянства сумм теплот, или закон Гесса, открытый и экспериментально проверенный в 1840 г., согласно которому: *тепловой эффект (ΔH) химической реакции (при постоянных p и T) не зависит от пути ее протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики и выполняется при следующих условиях:

- $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$;
- $W = 0$ или $W = p\Delta V$;
- $T_{\text{нач}} = T_{\text{кон}}$.

Если система состоит из жидких и твердых веществ, а процесс протекает при $p = \text{const}$ и близком к 1 атм, то работа расширения составляет такую малую величину, что может быть принятой равной нулю, т.е. $Q_p \approx Q_v$ или $\Delta U \approx \Delta H$.

Для систем, состоящих из идеальных газов или содержащих газообразные компоненты, соотношение между Q_p и Q_v выражается следующим уравнением:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа газообразных молекул в ходе реакции.

С учетом двух приведенных выше уравнений

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

На практике чаще используются энтальпии, т.е. тепловые эффекты при постоянном давлении, однако в некоторых экспериментах определяют изменение внутренней энергии. Поэтому на основе указанных уравнений можно пересчитать эти функции друг в друга.

Важнейшей величиной в термохимии является *энтальпия образования (теплота образования) веществ*. Энтальпией (теплотой) образования *сложного вещества* называется изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ (например, при температуре 298 К и давлении 10^5 Па). Она обозначается $\Delta H^0_{\text{обр}}$ или $\Delta_f H^0$ (f — от англ. *formation*). Энтальпия образования *простых веществ* (O_2 , $S_{\text{ромб}}$, C и др.) в устойчивых агрегатных состояниях принята равной нулю.

В таблицах приводятся значения тепловых эффектов сгорания (теплоты сгорания) веществ, обычно также в изобарно-изотермическом процессе. Из закона Гесса можно сформулировать два следствия:

- тепловые эффекты прямой и обратной реакций равны по величине и противоположны по знаку. Поэтому при разложении соединения на простые вещества происходит изменение энтальпии, равное (но с противоположным арифметическим знаком) изменению энтальпии при образовании этого соединения из простых веществ;

- тепловой эффект химической реакции (ΔH^0) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, взятых с учетом коэффициентов в уравнении реакции (т.е. помноженных на них).

Закон Гесса может быть записан в виде следующего математического выражения:

$$\Delta H^0 = \sum i \Delta H_{f, 298}^0 \text{ прод} - \sum j \Delta H_{f, 298}^0 \text{ исх}$$

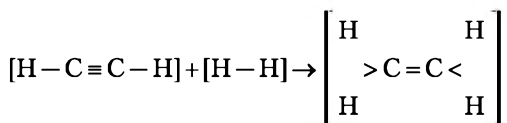
где i и j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При уменьшении энтальпии ($\Delta H < 0$) реакция характеризуется выделением теплоты $Q > 0$ (экзотермическая реакция), а при увеличении энтальпии ($\Delta H > 0$) реакция протекает с поглощением теплоты (эндотермическая реакция) $Q < 0$.

Как уже отмечалось, каждое вещество или тело как термодинамическая система обладает своим запасом внутренней энергии, в состав которой входят внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия или энергии связей. При любом химическом или физико-химическом процессе происходит перестройка химических связей или характера взаимодействия между частицами: ионами, атомами, молекулами. Внешне это проявляется в виде выделения или поглощения теплоты — теплового эффекта.

Рассмотрим это на двух простых примерах.

Реакцию $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ схематически можно представить в следующем виде:



Из этой схемы очевидно, что в ходе химической реакции разрушились одна связь $C \equiv C$ и связь $H - H$, а образовались связь $C = C$ и две связи $C - H$. Каждая связь характеризуется своей энергией, при этом при разрушении любой связи энергия всегда затрачивается (подводится к системе — это процесс эндотермический), а при образовании всегда выделяется (процесс экзотермический). Следовательно, результат зависит от соотношения сумм энергий связей разрушенных и вновь образованных.

Другой пример — процесс плавления кристаллического вещества. В твердом состоянии большинство веществ имеет определенную кристаллическую структуру, в которой частицы (ионы, атомы или молекулы) связаны друг с другом жесткими связями. При плавлении происходит разрушение этих связей и образование нового распределения частиц в жидком состоянии, с другим характером взаимодействия между ними. Поскольку силы, удерживающие частицы в кристалле ($\Delta H_{\text{реш}}$), более прочные, чем в жидкости, то на разрушение кристалла требуется затратить больше энергии, чем ее выделится при формировании определенных сил взаимодействия в жидком состоянии. Именно поэтому процесс плавления (как и процесс испарения) является эндотермическим.

Рассмотренные примеры являются лишь упрощенной схемой процессов. В действительности механизм более сложный, однако суть его заключается в том, что изменение характера взаимодействия между частицами внешне проявляется в виде теплового эффекта.

При растворении твердого, жидкого или газообразного вещества также наблюдается тепловой эффект или изменение энтальпии. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения. Значения интегральной и дифференциальной теплоты растворения могут существенно различаться. Особенно велики расхождения между ними в концентрированных растворах, где они могут не совпадать не только по величине, но и по знаку. По мере уменьшения концентрации раствора разность между обеими величинами уменьшается, и при бесконечном разбавлении они становятся равными.

Теплота, или изменение энтальпии, наблюдаемое при смешении чистых веществ, называется интегральной теплотой или энтальпией растворения. Особый интерес представляют первая и полная интегральные теплоты растворения.

Первой теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве чистого растворителя с образованием бесконечно разбавленного раствора.

Полной интегральной теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в таком количестве чистого растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора

Дифференциальной, или парциальной, теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора данной концентрации. При этом концентрация раствора не изменяется или, вернее, изменяется на бесконечно малую величину, которой можно пренебречь. Дифференциальная теплота растворения зависит от концентрации раствора.

При расчете тепловых эффектов реакций при температуре, отличной от 298 К, используются, как правило, молярные теплоемкости. Различают истинную и среднюю теплоемкости. Истинной молярной теплоемкостью называется отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к 1 молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$c = \frac{dQ}{dT},$$

где c — молярная теплоемкость, измеряемая в Дж/(моль · К).

Средней теплоемкостью \bar{c} в интервале температур от T_1 до T_2 называется отношение конечного количества теплоты, подведенной к 1 молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают теплоемкость при постоянном объеме c_V и при постоянном давлении c_p . Учитывая, что $\delta Q = dU$ и $\delta Q = dH$, для истинной молярной теплоемкости при постоянном объеме и давлении получаем

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Для n молей вещества эти выражения принимают вид

$$dU = nc_V dT \quad \text{и} \quad dH = nc_p dT.$$

Проинтегрировав эти выражения, получаем

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad \text{и} \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT.$$

Для химического процесса изменение теплоемкости задается изменением состава системы и рассчитывается следующим образом:

$$\Delta c_p = \sum (v_i c_{pi})_{\text{прод}} - \sum (v_i c_{pi})_{\text{исх}};$$

$$\Delta c_V = \sum (v_i c_{Vi})_{\text{прод}} - \sum (v_i c_{Vi})_{\text{исх}}.$$

Тепловой эффект химического процесса ΔH_2 при температуре T_2 будет выражаться следующим уравнением:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT.$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме ΔU_2 .

Считая Δc_p (Δc_V) не зависящими от температуры, получим интегральную форму *закона Кирхгофа*:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1);$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta c_V (T_2 - T_1).$$

Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов $\Delta H_{f,298}^0$ и $\Delta U_{f,298}^0$, преобразуем указанные выше выражения:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \Delta c_p^0 (T - 298);$$

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{f,298}^0 + \Delta c_V^0 (T - 298).$$

При расчете изменения теплового эффекта реакции в большом интервале температур необходимо учитывать зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается степенным рядом $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ (коэффициенты a , b , c приведены в справочниках). Одним из экспериментальных методов определения тепловых эффектов различных процессов является метод калориметрии. Определение выделенной (или поглощенной) теплоты процесса проводят обычно в приборе — калориметре. Большинство калориметрических измерений сводится к определению изменения температуры, вызванного протеканием того или иного химического процесса. При этом тепловой эффект процесса, изменение температуры, теплоемкости и массы веществ связаны между собой уравнением теплового баланса:

$$Q_p = \Delta H = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots + m_n c_n) \Delta T,$$

где m_i и c_i — масса и теплоемкость исследуемого вещества и частей калориметра, участвующих в теплообмене.

Сумма произведений теплоемкостей составных частей калориметра называется постоянной калориметра K . Величина K (Дж/К) представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1° . Ее можно вычислить по уравнению или определить экспериментально, проводя в калориметре процесс с известным тепловым эффектом.

Калориметры бывают нескольких типов, классификация их проводится по таким признакам, как принцип действия, тип исследуемых процессов, агрегатное состояние рабочего тела, способ перемешивания и др. Если перемешивание проводится с помощью мешалки, такой калориметр называется статическим. Особое внимание уделяется измерению изменения температуры, при этом всегда стремятся достичь наибольшей точности. В качестве измерителя температур используются: термометр Бекмана (термометр расширения), термометры сопротивления, термопары и др.

Калориметр представляет собой сосуд, снабженный теплоизолирующей рубашкой для уменьшения теплообмена с окружающей средой. Простейший калориметр состоит из двух стаканов: наружного и внутреннего — собственно калориметра, установленного на теплоизолирующей подставке и снабженного крышкой. Возможная схема установки приведена на рис. 2.1. Более целесообраз-

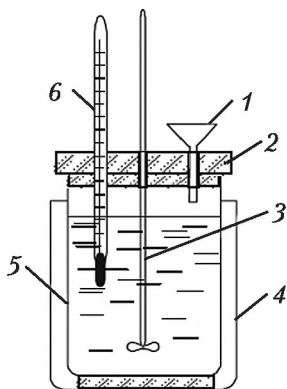


Рис. 2.1. Схема простейшего калориметра:

- 1 — воронка; 2 — крышка; 3 — мешалка; 4 — наружный стакан; 5 — внутренний стакан; 6 — термометр

ным для определения постоянной калориметра является использование калориметра с регулируемым электрическим обогревом «рубашки».

2.1.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Чему равна энтальпия образования простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии? Почему энтальпия образования большинства сложных веществ отрицательна?
2. Что называют тепловым эффектом растворения? Интегральная и дифференциальная теплоты растворения.
3. Какими факторами определяется величина теплового эффекта растворения?
4. Как рассчитать тепловой эффект реакции?
5. Какими факторами определяется величина теплового эффекта реакции нейтрализации?
6. Чему равна энтальпия реакции нейтрализации одноосновной кислоты гидроксидом калия КОН?
7. Какой будет тепловой эффект химической реакции, если при ее протекании энтальпия смеси веществ увеличивается?
8. Что такое теплоемкость? Теплоемкость средняя, истинная, удельная, молярная.
9. Как экспериментально определить теплоту растворения? Приведите формулу расчета.
10. Как экспериментально определить тепловой эффект реакции? Приведите формулу расчета.

Тесты

1. Какая из термодинамических функций системы характеризует тепловой эффект реакции при изобарно-изотермических условиях? Выберите правильный ответ: 1) энтальпия; 2) работа; 3) внутренняя энергия; 4) свободная энергия Гиббса; 5) свободная энергия Гельмгольца.
2. Какая из термодинамических функций системы характеризует тепловой эффект реакции при изохорно-изотермических условиях? Выберите правильный ответ: 1) энтальпия; 2) работа; 3) внутренняя энергия; 4) свободная энергия Гиббса; 5) свободная энергия Гельмгольца.
3. Какие из следующих процессов экзотермические: а) плавление льда; б) переход сурьмы из аморфного состояния в кристаллическое;

в) испарение брома; г) конденсация паров воды; д) сублимация (возгонка) йода?

Выберите правильный ответ: 1) а, в; 2) а, в, д; 3) б, г; 4) б, г, д; 5) а, в, г.

4. Какая из нижеперечисленных реакций является эндотермической?

Выберите правильный ответ: 1) горение водорода; 2) разложение воды; 3) горение углерода; 4) горение метана; 5) нейтрализация сильной кислоты щелочью.

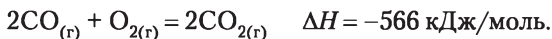
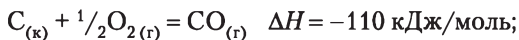
5. Для каких из перечисленных ниже веществ при температуре 298 К и давлении 10^5 Па $\Delta H_{\text{обр}}^0$ равна нулю: а) водород; б) вода; в) пероксид водорода; г) алюминий; д) сероводород?

Выберите правильный ответ: 1) а, в; 2) а, в, д; 3) а, г; 4) б, г, д; 5) а, в, г.

6. При взаимодействии 10 г натрия с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделилось, если в результате реакции образовалось 200 г гидроксида натрия?

Выберите правильный ответ: 1) 838 кДж; 2) 209,5 кДж; 3) 364,6 кДж; 4) 419,29 кДж; 5) 572 кДж.

7. Даны энтальпии реакций:



Определите стандартную энтальпию образования оксида углерода(IV) $\Delta H_{f, 298 \text{ CO}_2}$ из простых веществ.

Выберите правильный ответ: 1) -346 кДж/моль; 2) -786 кДж/моль; 3) -503 кДж/моль; 4) -393 кДж/моль; 5) -55 кДж/моль.

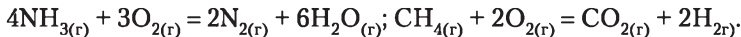
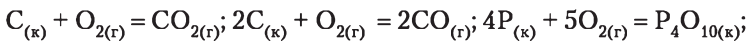
8. Дано термохимическое уравнение:



В результате реакции выделилось 495 кДж теплоты. Какая масса оксида серы(IV) SO_2 прореагировала с кислородом?

Выберите правильный ответ: 1) 160 г; 2) 640 г; 3) 320 г; 4) 242 г; 5) 110 г.

9. В результате какой из нижеперечисленных реакций горения 1 моля веществ выделяется больше теплоты?



Выберите правильный ответ: 1) $\text{C}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$; 2) $2\text{C}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$; 3) $4\text{P}_{(\text{к})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{P}_4\text{O}_{10(\text{к})}$; 4) $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; 5) $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

10. На основе термодинамических расчетов определите, какая из следующих связей прочнее: Н — Н, Br — Br, Cl — Cl, Н — Br, Н — Cl? Энтальпии образования атомов Н, Br, Cl и молекул HBr и HCl соответственно равны: +218, +112, +122, -36 и -92 кДж/моль.

Выберите правильный ответ: 1) $H - H$; 2) $Br - Br$; 3) $Cl - Cl$; 4) $H - Br$; 5) $H - Cl$.

2.1.3. Лабораторные работы

1. Определение постоянной калориметра

Необходимые реактивы и принадлежности

- Дистиллированная вода;
- калориметр с объемом внутреннего стакана 250 мл;
- термометр;
- мерный цилиндр;
- химический стакан;
- секундомер;
- горелка Бунзена;
- тренога;
- асбестовая сетка;
- спички.

Экспериментальная часть

Запишите в лабораторный протокол температуру окружающей среды, которая равна начальной температуре калориметра (T_1).

С помощью мерного цилиндра наберите в химический стакан 100 мл воды, предварительно нагретой до 50–60 °С на горелке Бунзена. Измерьте начальную температуру воды с точностью до десятых долей градуса (T_2) и запишите ее в лабораторный журнал. Быстро влейте нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Включите мешалку и каждую минуту измеряйте температуру воды в калориметре, занося ее значения в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Время, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ C$											

В ходе измерений наблюдается три периода:

- температура в калориметре быстро снижается (нагревается внутренний стакан калориметра);
- температура стабилизируется (наступает тепловое равновесие);
- температура медленно снижается (за счет рассеивания теплоты).

Для расчетов теплоемкости возьмите температуру второго периода, остающуюся постоянной в течение 2–3 мин.

Эта температура называется равновесной и обозначается символом θ .

Количество теплоты, сообщенное калориметру нагретой водой, определяется по следующему уравнению:

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta). \quad (1)$$

Количество теплоты, поглощенное калориметром, определяется по уравнению

$$Q = K \cdot (\theta - T_1). \quad (2)$$

Поскольку левые части уравнений (1) и (2) равны, то, приравнявая их правые части, получаем формулу для расчета теплоемкости или постоянной калориметра K :

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1}.$$

Учитывая, что теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г · К), а ее масса — 100 г, получаем окончательное уравнение для расчета постоянной калориметра K :

$$K = \frac{4,184 \cdot 100 \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1}, \text{ Дж/К.}$$

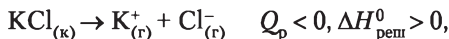
Найденная величина постоянной калориметра K используется при проведении расчетов во всех дальнейших опытах.

2. Определение энтальпии растворения хлорида калия KCl

Рассмотрим процесс растворения хлорида калия KCl:



Согласно закону Гесса этот процесс можно представить в виде отдельных стадий. Сначала происходит разрушение кристаллической решетки твердой соли с образованием газообразных ионов:



при этом теплота поглощается (процесс эндотермический). $\Delta H_{\text{реш}}^0$ — это количество теплоты, которое необходимо затратить, чтобы «разорвать» на ионы 1 моль твердой соли.

Далее происходит взаимодействие ионов с водой (гидратация ионов), при этом теплота выделяется (процессы гидратации экзотермические):



[illegible]

Включите электромагнитную мешалку и секундомер и производите запись показаний температуры через каждую минуту в течение 10–11 мин. Затем, не выключая секундомер и не прерывая записи, засыпьте в калориметр через воронку навеску взятой соли. В результате растворения соли обычно наблюдается резкое, а по окончании растворения плавное изменение температуры. Произведя после растворения девять-десять замеров, опыт прекратите.

По полученным данным определите величину изменения температуры ΔT при растворении хлорида калия в воде.

С учетом того, что тепловые эффекты обычно рассчитываются на 1 моль растворенного вещества, формула для определения энтальпии или теплового эффекта растворения KCl в воде имеет следующий вид:

$$Q = \frac{[(m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}}) \cdot c_{\text{воды}} + K] \cdot \Delta T}{m_{\text{соли}}} \cdot M_{\text{соли}},$$

где $m_{\text{воды}}$ — масса воды, равная 100 г; $m_{\text{соли}}$ — навеска KCl, г; $c_{\text{воды}}$ — удельная теплоемкость воды, 4,184 Дж/(г · К); K — постоянная калориметра, берется из опыта 1 или узнается у преподавателя; $M_{\text{соли}}$ — молярная масса хлорида калия KCl, равная 74,551 г.

Подставляя известные значения величин, получаем окончательную формулу для определения теплоты растворения KCl в воде:

$$Q = \frac{[(100 + m_{\text{соли}}) \cdot 4,184 + K] \cdot \Delta T}{m_{\text{соли}}} \cdot 74,551.$$

Сравните полученное опытное значение теплоты растворения хлорида калия KCl в воде с теоретически рассчитанным и определите относительную погрешность опыта в процентах.

3. Определение энтальпии реакции гашения извести CaO

Реакцией гашения извести называется взаимодействие оксида кальция (негашеная известь) CaO с водой, которое сопровождается большим выделением теплоты, образованием гидроксида кальция (гашеная известь) Ca(OH)₂ и описывается уравнением



Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид кальция CaO;

- дистиллированная вода;
- техномехимические весы;
- калориметр с объемом внутреннего стакана 250 мл;
- цилиндр.

Экспериментальная часть

Во внутренний стакан калориметра налейте 100 мл воды и после установления теплового равновесия запишите ее температуру (T). На техномехимических или электронных весах возьмите навеску оксида кальция CaO от 5 до 10 г и высыпьте ее в калориметр при постоянном перемешивании. Методика дальнейшего проведения эксперимента аналогична описанной ранее в опыте 2.

По полученным данным определите количество теплоты, выделившееся при гашении извести CaO в расчете на 1 моль, зная разность температур до и после гашения, общую массу раствора, приняв удельную теплоемкость раствора равной единице и пересчитав на моль вещества.

Вычислите по закону Гесса энтальпию или тепловой эффект реакции, исходя из энтальпии образования оксида кальция ($-635,5$ кДж/моль), воды ($-285,3$ кДж/моль) и гидроксида кальция ($-986,6$ кДж/моль).

Вычислите погрешность опыта (в процентах) и укажите ее возможные причины.

4. Определение энтальпии реакции алюминия Al с хлороводородной (соляной) кислотой

Необходимые реактивы и принадлежности

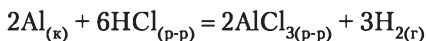
- 1 Моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- порошок или стружка алюминия;
- техномехимические весы;
- калориметр с объемом внутреннего стакана 250 мл;
- цилиндр.

Экспериментальная часть

Возьмите навеску порошка или стружек алюминия массой около 0,5 г. Во внутренний стакан калориметра налейте 100 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты и после установления теплового равновесия запишите температуру. Высыпьте в этот раствор при постоянном перемешивании взятую навеску алюминия. Методика дальнейшего проведения эксперимента аналогична представленной ранее в лабораторной работе опыте 2.

По полученным данным определите экспериментально энтальпию реакции взаимодействия алюминия Al с хлороводородной (соляной) кислотой в расчете на 1 моль, зная разность температур до и после реакции, общую массу раствора, приняв удельную теплоемкость раствора равной единице и пересчитав на моль вещества.

По уравнению реакции



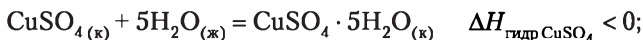
вычислите теоретическое значение энтальпии или теплового эффекта этой реакции по энтальпиям образования $\text{HCl}_{(ж)}$ ($-167,5$ кДж/моль) и $\text{AlCl}_{3(к)}$ ($-672,3$ кДж/моль).

Определите погрешность опыта и укажите ее возможные причины.

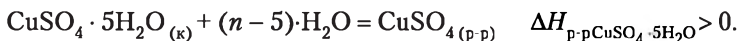
5. Определение энтальпии образования кристаллогидрата сульфата меди(II)

Процесс растворения безводного сульфата меди CuSO_4 в воде протекает в две последовательные стадии:

1) гидратация сульфата меди CuSO_4



2) растворение гидратированного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Суммарная реакция



Энтальпию (теплоту) гидратации безводного сульфата меди(II) CuSO_4 ($\Delta H_{\text{гидр CuSO}_4}$) можно определить из данных по энтальпиям (теплотам) растворения безводной соли ($\Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4}$) и ее кристаллогидрата ($\Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$), пользуясь первым следствием из закона Гесса. Так как начальные и конечные состояния системы в обоих случаях одинаковы, можно записать

$$\Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4} = \Delta H_{\text{гидр CuSO}_4} + \Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}.$$

Отсюда энтальпия (теплота) гидратации безводного сульфата меди(II) CuSO_4 равна

$$\Delta H_{\text{гидр CuSO}_4} = \Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4} - \Delta H_{р-р \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}.$$

Таким образом, задача сводится к последовательному определению энтальпий (теплот) растворимостей безвод-

ного сульфата меди(II) CuSO_4 и его кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Безводный сульфат меди(II) CuSO_4 ;
- кристаллогидрат сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- дистиллированная вода;
- теххимические весы;
- калориметр с объемом внутреннего стакана 250 мл;
- секундомер;
- две пробирки;
- цилиндр.

Экспериментальная часть

На теххимических весах возьмите навески 2–2,5 г безводного сульфата меди(II) CuSO_4 и 3,5–4 г его кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поместите взятые навески в пробирки и закройте пробками.

Определение теплот растворения безводного сульфата меди(II) CuSO_4 и его пентакристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проводят последовательно с помощью калориметра, во внутренний стакан которого наливают 100 мл дистиллированной воды, по методике, описанной в опыте 2.

Далее по найденным теплотам растворения безводного сульфата меди(II) $Q_{\text{р-р CuSO}_4}$ и его кристаллогидрата $Q_{\text{р-р CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ проводится вычисление экспериментального значения теплоты гидратации безводного сульфата меди(II) $Q_{\text{гидр CuSO}_4}$ по следующей формуле:

$$Q_{\text{гидр CuSO}_4} = Q_{\text{р-р CuSO}_4} - Q_{\text{р-р CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

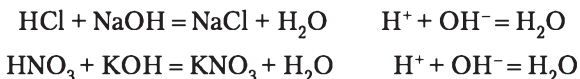
Учитывая, что $Q_{\text{гидр CuSO}_4} = -\Delta H_{\text{гидр CuSO}_4}$, сравните полученное опытное значение теплоты гидратации безводного сульфата меди(II) $\Delta H_{\text{гидр CuSO}_4}$ с приведенными в таблицах теоретическими значениями и определите относительную погрешность опыта в процентах.

6. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью

Для проведения работы могут быть взяты кислоты: хлороводородная (соляная) или азотная и щелочи: гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия KOH.

Реакцией нейтрализации называется взаимодействие сильных кислот со щелочами, которое описывается одним

и тем же ионным уравнением образования воды, например:



По этой причине энтальпия нейтрализации не зависит от состава кислот и щелочей и всегда равна одной и той же величине — 57,2 кДж/моль.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,15 Моль/л раствор гидроксида натрия;
- 5 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- дистиллированная вода;
- калориметр с объемом внутреннего стакана 250 мл;
- мерный цилиндр на 100 мл;
- мерный цилиндр на 10 мл.

Экспериментальная часть

Для определения энтальпии или теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 0,15 моль/л раствор гидроксида натрия. Во внутренний стакан калориметра наливают 100 мл этого раствора и после установления теплового равновесия проводят нейтрализацию щелочи 5 моль/л раствором хлороводородной (соляной) кислоты. По стехиометрическим расчетам для нейтрализации данного количества щелочи достаточно 3 мл кислоты указанной концентрации.

В данной работе к большому объему щелочи прибавляют небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота же разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации:

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

где Q — теплота нейтрализации; Q_1 — суммарная теплота нейтрализации и разведения; Q_2 — теплота разведения кислоты.

Суммарную теплоту нейтрализации и разведения Q_1 определяют по методике, описанной ранее в опыте 2.

Для определения теплоты разведения кислоты Q_2 используют ту же методику, вливая 3 мл 5 моль/л раствора

хлороводородной (соляной) кислоты в 100 мл дистиллированной воды, т.е. в такой же объем, как у щелочи.

Затем по данным изменения температур, как для процесса нейтрализации ΔT_1 , так и для процесса разведения ΔT_2 , учитывая, что теплоемкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды $c_{\text{воды}} = 4,184 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, рассчитывают теплоту нейтрализации по следующей формуле:

$$Q = (4,184 \cdot m_1 + 4,184 \cdot m_2 + K)\Delta T_1 - (4,184 \cdot m_2 + 4,184 \cdot m_3 + K)\Delta T_2,$$

где m_1 , m_2 и m_3 — массы щелочи, кислоты и воды соответственно; K — постоянная калориметра; ΔT_1 и ΔT_2 — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты:

$$\Delta H = -\frac{Q \cdot 1000}{V \cdot c},$$

где V — объем кислоты, мл; c — концентрация кислоты, моль/л.

Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции.

Определите процент ошибки при определении теплового эффекта реакции нейтрализации одноосновной кислоты, имея в виду, что теоретическое значение этого эффекта равно 57,2 кДж/моль.

2.2. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие и его смещение

2.2.1. Теоретическая часть

Химические реакции очень сильно различаются по скорости протекания. Например, взаимодействие водорода с хлором на свету происходит мгновенно (со взрывом), а коррозия металлов длится годами. Скорость и механизмы химических реакций изучает химическая кинетика.

В химической кинетике реакции подразделяют на простые и сложные. Простые реакции протекают без образования промежуточных соединений (в одну стадию), а сложные — с образованием промежуточных продуктов

(в несколько стадий или параллельно). Каждая стадия сложной реакции может рассматриваться как простая реакция. Среди последовательных стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, которая ограничивает скорость протекания всей реакции в целом. Она называется лимитирующей стадией сложной химической реакции.

Средняя скорость гомогенной химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. Она определяется изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где c_1 и c_2 — концентрации вещества в моменты времени t_1 и t_2 соответственно (знак «+», если скорость определяется по продукту реакции, знак «-» — по исходному веществу).

Мгновенная (истинная) скорость реакции при $\Delta t \rightarrow 0$ или скорость реакции в данный момент времени равна

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Скорость реакции в системе СИ имеет единицу измерения моль/м³ · с, однако используются также и другие единицы измерения моль/л · с, моль/см³ · с, моль/см³ · мин.

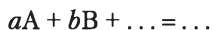
Реакции протекают при столкновении молекул реагирующих веществ. Их скорость определяется количеством столкновений и вероятностью того, что они приведут к взаимодействию. Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции — энергией сталкивающихся молекул.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Природа реагирующих веществ. Большую роль играют характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Так, для разрыва связей в молекуле Н₂ требуется энергия 435 кДж/моль; такие молекулы требуют значительной энергии для диссоциации ковалентной связи. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl, H₂O) требуется меньше энергии, и скорость реакций взаимодействия значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

Концентрация. С увеличением концентрации (числа частиц в единице объема) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ — скорость реакции возрастает. Эта зависимость описывается основным кинетическим уравнением, приведенным ниже.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



$$v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \cdot \dots,$$

где k — константа скорости прямой реакции; c_A , c_B и т.д. — концентрации исходных веществ А, В и т.д.; n_A , n_B и т.д. — коэффициенты, называемые порядками реакции по веществам А, В и т.д.

Это кинетическое уравнение является выражением *закона действующих масс* для химической кинетики.

Общий порядок реакции (n) определяется как сумма порядков реакции по каждому реагенту:

$$n = n_A + n_B + \dots$$

Существуют реакции нулевого ($n = 0$), первого ($n = 1$), второго ($n = 2$) и третьего порядка ($n = 3$). Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны. Доказано, что процент вероятности одновременного столкновения четырех частиц близок к нулю. Поэтому практически реакции четвертого порядка невозможны.

Для простых реакций частные порядки совпадают с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок равен сумме этих коэффициентов.

Для некоторых сложных реакций кинетический порядок совпадает с коэффициентами перед реагентами; такие реакции в химической кинетике называются формально простыми. Иногда порядок сложной реакции выражается не целым, а дробным числом, например 0,5; 1,5 и т.д.

Кинетический порядок реакции определяют экспериментально обычно графическим методом. В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах v (скорость) — c (концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс. В реакциях первого порядка ско-

рость реакции увеличивается пропорционально концентрации. В реакциях, порядок которых больше единицы, между v и c наблюдается экспоненциальная зависимость.

Физический смысл константы скорости химической реакции (k) заключается в том, что она численно равна скорости реакции ($v = k$) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора (вещества, ускоряющего протекание реакции), но не зависит от концентраций реагентов.

Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Гомогенные реакции протекают в однородной среде (газовой, жидкой) или в одной фазе, а гетерогенные — на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Так, единица измерения скорости гетерогенной реакции — моль/с, а гомогенной реакции — моль/л · с; константы скорости реакции первого порядка — м/с и соответственно с⁻¹.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы как величина постоянная в выражение скорости реакции не входит.

Температура. При повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции возрастает в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа). При увеличении температуры от T_1 до T_2 изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле

$$v_{T_1}/v_{T_2} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}},$$

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно; γ — температурный коэффициент Вант-Гоффа (для многих реакций лежит в пределах 2—4).

Правило Вант-Гоффа применимо только в узком интервале температур. Более точным является уравнение Аррениуса (1889 г.), устанавливающее зависимость константы скорости реакции k от температуры T :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции и пропорциональный общему числу столкновений в системе; R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{K}$); E_a — энергия активации, т.е. та минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояния системы.

Величина $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ пропорциональна числу активных молекул и показывает, какая часть молекул в реакции является наиболее реакционноспособной.

Согласно уравнению Аррениуса тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$ равен $E_a/4,575$. Чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции.

Формулу для вычисления энергии активации можно получить, если записать уравнение Аррениуса два раза — для температур T_1 и T_2 и разделить второе уравнение на первое, а затем прологарифмировать. После указанных преобразований получится формула

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где τ_1 и τ_2 — время реакции.

Из уравнения Аррениуса следует, что предэкспоненциальный множитель равен константе скорости реакции при величине энергии активации, равной нулю ($E_a = 0$). При такой величине энергии активации можно было бы предположить, что каждое столкновение частиц должно приводить к химической реакции. Однако, как показал опыт, этого не происходит. Имеется еще одно условие протекания реакций — ориентация молекул. В одном случае она может благоприятствовать, а в другом — препятствовать осуществлению реакции. Влияние ориентации молекул на предэкспоненциальный множитель учитывается с помощью вероятностного фактора, который уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц.

Числовые значения предэкспоненциального множителя и энергии активации определяют графически — соот-

ветственно по начальной ординате и углу наклона прямой линии, представляющей опытные данные в координатах $\ln k - 1/T$.

Поверхность соприкосновения реагирующих веществ. Чем больше поверхность соприкосновения гетерогенных систем, тем быстрее протекает реакция. Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = k \cdot c \cdot S,$$

где c — концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Иногда практически важно знать удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности, которая для реакции первого порядка описывается уравнением

$$v_s = v/S = k \cdot c.$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Второй особенностью гетерогенных реакций является то, что их скорость зависит от скорости подвода реагента и скорости удаления с реакционной поверхности продуктов реакции (от скорости диффузии).

Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем их измельчения.

Катализ. Катализом называется увеличение скорости реакции под воздействием катализаторов, т.е. веществ, которые участвуют в процессе, но к концу реакции остаются химически неизменными. Реакции с участием катализаторов называются каталитическими. Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции ($A + B \rightarrow \dots$) за счет образования промежуточного соединения (ABK^*), как показано на рис. 2.2. Такое соединение, относящееся к переходному состоянию системы, получило наименование активированного комплекса. В этом комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами: старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены; новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования этого комплекса невелико — 10^{-11} – 10^{-14} с. При его распаде образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества.

Активированный комплекс с участием катализатора ABK^* имеет меньшую энергию, чем комплекс в переходном

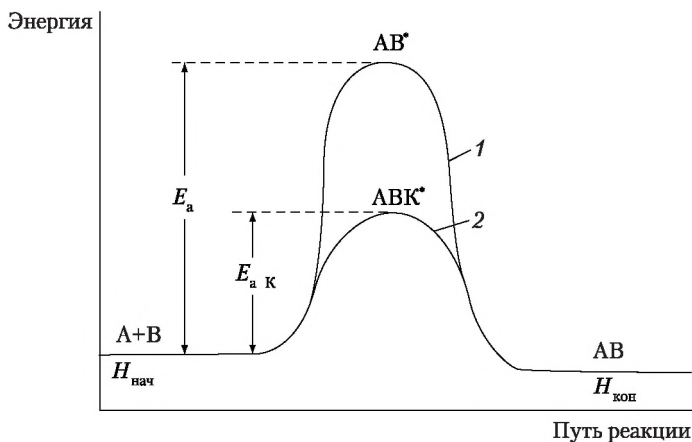


Рис. 2.2. Энергетическая диаграмма химической реакции

состоянии без катализатора AB*, поэтому энергия активации каталитической реакции E_{aK} меньше энергии активации некаталитической реакции E_a. Уменьшение энергии активации приводит к увеличению числа частиц, способных вступить в реакцию, что и вызывает увеличение ее скорости.

В присутствии катализатора (K) процесс взаимодействия веществ (A) и (B) может происходить по следующей схеме:



Каталитические процессы по фазовому состоянию подразделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*. При гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну фазу (вещества находятся в одном агрегатном состоянии), при гетерогенном катализе — разные фазы (вещества находятся в различных агрегатных состояниях).

Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не доходят до конца.

Для этих реакций характерно состояние динамического химического равновесия, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными и называются *равновесными концентрациями* (обозначаются символами в квадратных скобках). В случае

взаимодействия газов равновесные концентрации могут быть заменены равновесными парциальными давлениями.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия (K_c), математическое выражение которой дано в законе действующих масс (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г.).

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре является величиной постоянной (названной *константой равновесия* K_c).

Для реакции $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$ константа равновесия равна

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^d}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad \text{или для газов} \quad K_p = \frac{\bar{p}_C^p \cdot \bar{p}_D^d}{\bar{p}_A^m \cdot \bar{p}_B^n},$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; в квадратных скобках указаны равновесные концентрации веществ (A, B, C и D); \bar{p} — равновесные парциальные давления соответствующих газов (A, B, C и D).

В выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а концентрации твердых веществ не входят. Чем больше значение константы равновесия, тем больше выход продуктов реакции.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить следующим уравнением:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu},$$

где $\Delta \nu$ — изменение числа молей газов в результате реакции.

Константа химического равновесия может быть рассчитана из изотермы Вант-Гоффа при величине $\Delta G = 0$, являющейся термодинамическим условием химического равновесия, если известно стандартное значение энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -8,314 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/R \cdot T).$$

При 298 К $\Delta G_{298}^0 = -5,71 \cdot \lg K_{p, 298 \text{ К}} = -2,48 \cdot \ln K_{p, 298 \text{ К}}$.

Как следует из приведенного уравнения, константа равновесия зависит от температуры. С учетом того, что $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, указанное уравнение примет вид

$$\ln K_p = -\Delta H^0/(R \cdot T) + \Delta S^0/R$$

или

$$K_p = \exp[-\Delta H^0/(R \cdot T)] \cdot \exp(\Delta S^0/R).$$

Если принять ΔH^0 и ΔS^0 независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет равна

$$(d \ln K_p / dT) = \Delta H^0 / (R \cdot T^2).$$

Из этого уравнения (изобары равновесия $p = \text{const}$) следует, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры.

Согласно **принципу Ле Шателье** (1885 г.) *если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие*. Положение равновесия также сместится в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия.

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ). Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, то изменение давления не влияет на состояние ее равновесия.

Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$), а уменьшение температуры — в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Катализаторы не влияют на положение равновесия, способствуя более быстрому его достижению.

2.2.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Почему не существует четырехмолекулярных химических реакций?
2. В чем различие простых и сложных химических реакций?
3. Как связана скорость многостадийного химического процесса со скоростями отдельных стадий?
4. В каких случаях на скорость реакции не влияет концентрация участвующего в ней вещества?
5. Может ли скорость реакции быть постоянной в течение всего процесса?
6. В чем отличие понятия скорости реакции для гомогенных и гетерогенных систем?
7. Каков физический смысл константы скорости реакции и от каких факторов она зависит?
8. Как изменяется скорость реакции при той же температуре при уменьшении ее энергии активации?
9. Как величина энергии активации влияет на скорость реакции при повышении температуры?
10. Как изменяется энергия активации реакции в присутствии катализатора?
11. Будет ли изменяться константа равновесия химической реакции при изменении: а) давления; б) концентрации исходных веществ и в) температуры?
12. Как, исходя из принципа Ле Шателье, можно сместить химическое равновесие в сторону получения целевого продукта?

Тесты

1. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры от 20 до 50 °С, если температурный коэффициент γ равен 2?
Выберите правильный ответ: 1) 6; 2) 4; 3) 32; 4) 16; 5) 8.
2. Какое выражение скорости прямой химической реакции справедливо для системы: $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$?
Выберите правильный ответ: 1) $v = k \cdot [\text{HCl}] \cdot [\text{O}_2]$; 2) $v = k \cdot [\text{HCl}]^4$; 3) $v = k \cdot 4 \cdot [\text{HCl}] \cdot [\text{O}_2]$; 4) $v = k \cdot [\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]$; 5) $v = k \cdot [\text{O}_2]$.
3. Во сколько раз возрастет скорость прямой реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ при увеличении концентрации реагирующих веществ в 2 раза?
Выберите правильный ответ: 1) 8; 2) 30; 3) 4; 4) 2; 5) 16.
4. Как и во сколько раз изменится скорость образования SO_2 по реакции $\text{S}_{(г)} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2$, если объем реакционного сосуда уменьшить в три раза?
Выберите правильный ответ: 1) 3; 2) 10; 3) 9; 4) 6; 5) 4.

5. В системе установилось равновесие: $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$; $\Delta H < 0$. В какую сторону оно сместится при повышении давления или при понижении температуры: а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

Выберите правильный ответ: 1) а, а; 2) б, в; 3) в, в; 4) а, б; 5) а, в.

6. В системе установилось равновесие: $\text{C}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$; $\Delta H > 0$. В какую сторону оно сместится при уменьшении давления или при повышении температуры: а) влево; б) равновесие не нарушится; в) вправо?

Выберите правильный ответ: 1) а, а; 2) б, в; 3) в, в; 4) а, б; 5) а, в.

7. В каком из приведенных уравнений не нарушится равновесие при изменении давления?

Выберите правильный ответ: 1) $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(г)}$; 2) $\text{N}_{2(г)} + 2\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$; 3) $3\text{Fe}_{(к)} + 4\text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} + 4\text{CO}_{(г)}$; 4) $\text{C}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$; 5) $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$.

8. Какое выражение будет иметь константа равновесия для следующей гетерогенной системы: $\text{C}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$?

Выберите правильный ответ: 1) $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$; 2) $K_p = \frac{[\text{C}][\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$;

3) $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$; 4) $K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$; 5) $K_p = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}][\text{CO}_2]}$.

9. В гомогенной системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ равновесные концентрации реагирующих веществ составляют: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{Cl}_2] = 0,5$ моль/л и $[\text{COCl}_2] = 1,0$ моль/л. Чему равны константа равновесия системы и исходные концентрации Cl_2 и CO ?

Выберите правильный ответ: 1) $K_p = 10$, $c_{\text{исх}} = 1,5$ и $1,0$ моль/л; 2) $K_p = 10$, $c_{\text{исх}} = 1,2$ и $1,5$ моль/л; 3) $K_p = 20$, $c_{\text{исх}} = 1,5$ и $1,4$ моль/л; 4) $K_p = 20$, $c_{\text{исх}} = 1,2$ и $1,4$ моль/л; 5) $K_p = 10$, $c_{\text{исх}} = 1,4$ и $1,8$ моль/л.

10. За счет чего катализаторы увеличивают скорость химической реакции?

Выберите правильный ответ: 1) увеличения поверхности взаимодействия веществ; 2) изменения температуры в системе; 3) образования промежуточного комплекса с меньшей энергией активации; 4) изменения давления в системе; д) образования газообразных веществ.

2.2.3. Лабораторные работы

1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

Необходимые реактивы и принадлежности

- Прибор для сбора газа под водой (рис. В.23 (см. с. 34));
- 0,1 моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH ;
- гранулированный цинк;

- 0,1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- секундомер.

Экспериментальная часть

Соберите прибор, как указано на рис. В.24 (см. с. 34). Налейте воды в стеклянный кристаллизатор и наполните доверху водой коническую пробирку. Закрыв отверстие пробирки пальцем, переверните ее вверх дном и опустите в чашку с водой. Под водой осторожно, чтобы не вылилась вода и не проник воздух, откройте пробирку. Микроколбу укрепите в штативе и налейте на $\frac{3}{4}$ объема 0,1 моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH . Затем опустите в микроколбу с кислотой две-три гранулы цинка. Закройте колбу пробкой с отводной трубкой, конец которой опустите в кристаллизатор с водой и подведите под отверстие пробирки. По секундомеру отметьте время заполнения пробирки газом.

По окончании опыта вылейте уксусную кислоту CH_3COOH из микроколбы, промойте ее водой. Затем проведите аналогичный опыт с 0,1 моль/л раствором хлороводородной (соляной) кислоты и снова отметьте время заполнения пробирки газом.

Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка с уксусной CH_3COOH и хлороводородной (соляной) кислотами.

Чем объяснить различную скорость реакций выделения водорода H_2 в первом и во втором случаях?

2. Влияние концентраций реагентов на скорость реакции тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с серной кислотой

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере взаимодействия водных растворов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоты:



Скорость реакции определяется по времени от начала сливания растворов до появления первых признаков опалесценции, появляющейся во всех опытах при начале выпадения серы. При выполнении работы проводится два опыта.

Первый опыт выполняется при различных концентрациях тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в то время как концентрация серной кислоты поддерживается постоянной.

В этом опыте выявляется зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Во втором опыте переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ поддерживается постоянной. В этом опыте определяется скорость реакции в зависимости от концентрации серной кислоты.

Объединив измеренные зависимости скорости реакции от концентраций тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоты, получают уравнение, связывающее скорость реакции с обеими переменными концентрациями реагентов. Это и будет уравнение закона действующих масс или кинетическое уравнение реакции:

$$v = k \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_2}$$

Неизвестными величинами, которые нужно определить, являются показатели степени n_1 и n_2 , т.е. кинетические порядки реакции по тиосульфату натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоте.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 моль/л раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты ;
- вода дистиллированная;
- секундомер;
- четыре конические колбы на 100 мл;
- четыре мерных цилиндра на 25 мл.

Экспериментальная часть

А. Определение частного кинетического порядка по тиосульфату натрия

Приготовьте четыре исходных раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для этого в четыре колбы (100 мл) налейте соответственно 20 мл, 15 мл, 10 мл и 5 мл 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, отмеренного цилиндром.

Добавьте во вторую, третью и четвертую колбы соответственно 5 мл, 10 мл и 15 мл дистиллированной воды, доведя таким образом объемы всех четырех растворов до 20 мл. Отмерьте цилиндром 5 мл 0,1 моль/л раствора серной кислоты H_2SO_4 и прилейте ее в первую колбу, сразу же включите секундомер. Остановите секундомер при появлении слабой опалесценции (помутнения) раствора. Отметьте время появления опалесценции.

Аналогичную процедуру проведите со всеми оставшимися тремя колбами, также отмечая время появления опалесценции.

Полученные данные занесите в таблицу (табл. 2.3).

Б. Определение частного кинетического порядка по серной кислоте

Приготовьте четыре исходных раствора серной кислоты. Для этого в четыре колбы (100 мл) налейте соответственно 20 мл, 15 мл, 10 мл и 5 мл 0,1 моль/л раствора серной кислоты, отмеренного цилиндром.

Добавьте во вторую, третью и четвертую колбы соответственно 5 мл, 10 мл и 15 мл дистиллированной воды, доведя таким образом объемы всех четырех растворов до 20 мл. Отмерьте цилиндром 5 мл 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и прилейте его к кислоте, находящейся в первой колбе, сразу же включите секундомер. Остановите секундомер при появлении слабой опалесценции (помутнения) раствора. Отметьте время появления опалесценции. Аналогичную процедуру проведите со всеми оставшимися тремя колбами, также отмечая время появления опалесценции.

Полученные данные занесите в таблицу. Рассчитайте по ним скорости реакции как величины, обратно пропорциональные найденному времени (относительные скорости реакции). Рассчитайте условные скорости реакции как отношение полученных относительных скоростей к наименьшей скорости, принятой за единицу. Все расчетные данные запишите по форме, представленной в табл. 2.3.

Таблица 2.3

№ п/п	Объем, мл				Молярности: а) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; б) H_2SO_4 , моль/л	Время появ- ления опалес- цен- ции, с	Услов- ная ско- рость, с^{-1} $v_{\text{усл}} = \frac{1}{\tau}$	Относи- тельная скорость $v_{\text{отн}} = \frac{v_{\text{усл}}}{v_{\text{усл}}^{\text{min}}}$
	0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	0,1 М H_2SO_4	суммарный				
1а	20	—	5	25	0,08			
2а	15	5	5	25	0,06			
3а	10	10	5	25	0,04			
4а	5	15	5	25	0,02			
1б	5	—	20	25	0,08			
2б	5	5	15	25	0,06			
3б	5	10	10	25	0,04			

46	5	15	5	25	0,02			
----	---	----	---	----	------	--	--	--

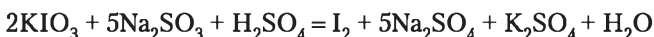
Постройте график в координатах: молярная концентрация раствора ($c \cdot 10^{-2}$) — относительная скорость реакции ($v_{\text{отн}}$), по виду которого установите частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Аналогичным образом постройте график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты. Вид полученного графика позволяет определить частный кинетический порядок реакции по серной кислоте.

Таким образом, зная оба частных порядка, найдем (их сложением) общий кинетический порядок исследуемой реакции.

3. Влияние концентраций на скорость реакции йодата калия KIO_3 с сульфитом натрия Na_2SO_3 в сернокислой среде H_2SO_4 (реакция Ландольта)

Уравнение реакции:



Реакция между йодатом калия KIO_3 и сульфитом натрия Na_2SO_3 в сернокислой среде проходит многостадийно. Первой происходит реакция между йодат-ионами IO_3^- и сульфит-ионами SO_3^{2-} . Йодат-ион IO_3^- окисляет сульфит-ион SO_3^{2-} , а сам восстанавливается до йодид-иона I^- . Эта реакция протекает медленно, с образованием неокрашенных ионов, поэтому видимых изменений не наблюдается. Только после того, как в растворе появляются йодид-ионы I^- , начинается вторая реакция взаимодействия йодат-ионов IO_3^- и йодид-ионов I^- с образованием молекулярного йода I_2 и воды. Эта реакция протекает быстро, еще быстрее происходит третий процесс между молекулярным йодом I_2 и сульфит-ионом SO_3^{2-} с образованием йодид- I^- и сульфат-ионов SO_4^{2-} .

Таким образом, образование свободного йода, который дает с крахмалом темно-синее окрашивание, возможно только после окисления всех сульфит-ионов. Данную реакцию впервые наблюдал в 1892 г. немецкий химик Ландольт.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор йодата калия KIO_3 ;
- смешанный 0,1 моль/л раствор серной кислоты и сульфита натрия Na_2SO_3 ;
- вода дистиллированная;
- раствор крахмала;

- секундомер;
- четыре конические колбы на 100 мл;
- четыре мерных цилиндра на 25 мл.

Экспериментальная часть

В четыре конические колбы налейте 0,1 моль/л раствор йодата калия KIO_3 в объемах, указанных в табл. 2.4, отмеряя их с помощью мерного цилиндра. Затем прилейте указанные в таблице объемы дистиллированной воды, отмеряя их с помощью второго мерного цилиндра.

В четыре другие конические колбы налейте смешанный 0,1 моль/л раствор сульфита натрия Na_2SO_3 и серной кислоты в объемах, также указанных в таблице, отмеряя объемы с помощью третьего мерного цилиндра. В каждую из этих четырех колб добавьте по несколько капель раствора крахмала.

Слейте последовательно каждую пару растворов реагентов, засекая время реакции τ от момента смешивания до момента появления синей окраски. Полученные результаты запишите в таблицу (см. табл. 2.4). Найдите значения условной и относительной скоростей реакции.

Таблица 2.4

№ п/п	Объем, мл				Молярность KIO_3 , моль/л	Время появления окраски, с	Условная скорость, с^{-1} $v_{\text{усл}} = \frac{1}{\tau}$	Относительная скорость $v_{\text{отн}} = \frac{v_{\text{усл}}}{v_{\text{усл}}^{\min}}$
	0,1 М KIO_3	H_2O	0,1 М (Na_2SO_3 + H_2SO_4)	суммарный				
1	30	—	20	50	0,06			
2	25	5	20	50	0,05			
3	20	10	20	50	0,04			
4	15	15	20	50	0,03			

Постройте график зависимости относительной скорости (по оси ординат) от концентрации реагента (по оси абсцисс). Сделайте вывод о характере зависимости скорости данной реакции от концентрации данного реагента. По форме графика оцените значение частного порядка данной реакции по данному реагенту. Запишите кинетическое уравнение изучаемой реакции.

4. Влияние температуры на скорость химической реакции и определение энергии активации

Реакция тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с серной кислотой проводится при разных температурах до появления опалесценции. Рассчитываются относительная скорость, температурный коэффициент реакции и энергия активации.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- термометр до 100°C с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$;
- химический стакан на 300—500 мл;
- секундомер;
- горелка с сеткой;
- восемь пробирок;
- дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

Налейте в четыре пробирки по 5 мл 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в четыре другие пробирки — по 5 мл 0,1 моль/л раствора серной кислоты.

Сгруппируйте пробирки в четыре пары (тиосульфат натрия — серная кислота).

С первой парой пробирок проведите реакцию при комнатной температуре, поместив обе пробирки и термометр в стакан с водой. Запишите показания термометра. Не вынимая пробирки с тиосульфатом натрия из стакана, влейте в нее раствор кислоты, включите секундомер в момент соприкосновения растворов, выключите его при появлении слабой опалесценции и укажите, сколько прошло времени.

Вторую пару пробирок поместите на 3—4 мин в стакан с водой, нагретой на 10°C выше комнатной температуры, и проделайте опыт так же, как и в первом случае. Отметьте время появления опалесценции по секундомеру.

Так же поступите с третьей и четвертой парой пробирок, каждый раз повышая температуру воды в стакане еще на 10°C . Результаты опытов запишите по форме, указанной в таблице (табл. 2.5).

Постройте график зависимости относительной скорости реакции от температуры. По оси абсцисс отложите значения температуры реакции, по оси ординат — относительную скорость реакции. Рассчитайте температурные коэффициенты реакции γ .

Таблица 2.5

№ п/п	Температура опыта, °С	Время появления опалесценции τ , с	Относительная скорость реакции $v_{T_n} = \frac{1}{\tau}$, с	Температурный коэффициент реакции $\gamma = \frac{v_{T_n}}{v_{T_{n-1}}}$	Энергия активации, кДж/моль $E_a = \frac{2,3RT_{n-1}T_n}{T_n - T_{n-1}} \cdot \lg \frac{\tau_{n-1}}{\tau_n}$
1	$T_1 = T_{\text{комн}}$			—	—
2	$T_2 = T_1 + 10$				
3	$T_3 = T_2 + 10$				
4	$T_4 = T_3 + 10$				

Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

Для каждой пары из двух температур вычислите величину энергии активации. После этого, исходя из полученных значений, определите ее среднюю величину.

Определите ошибку опыта, сравнив найденное значение энергии активации с данными, имеющимися в справочной литературе (35 кДж/моль).

5. Разложение пероксида водорода H_2O_2 при гомогенном катализе

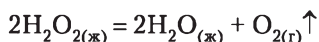
При гомогенном катализе реакция протекает в одной фазе (газ-газ, жидкость-жидкость).

Необходимые реактивы и принадлежности

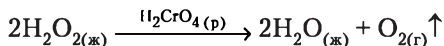
- Две пробирки;
- 5%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- K_2CrO_4 ;
- лучинка;
- спички;
- пипетка.

Экспериментальная часть

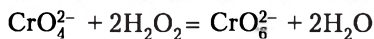
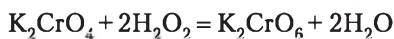
Налейте в две пробирки по 5 мл 5%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . В одну из пробирок внесите тлеющую лучинку и убедитесь в том, что она не зажигается. Следовательно, разложение пероксида водорода на воздухе до воды и кислорода протекает очень медленно («слепой опыт»):



К содержимому второй пробирки прилейте пипеткой несколько капель водного раствора катализатора — хромата калия K_2CrO_4 желтого цвета и отметьте изменение цвета с желтого на темно-фиолетовый. Наблюдайте появление пузырьков кислорода в пробирке с катализатором. Тлеющая лучинка, внесенная в эту пробирку, загорается.



Катализатор вступил в реакцию с реагирующим веществом (темно-фиолетовый цвет раствора) с образованием переходного состояния и промежуточного соединения. По окончании выделения кислорода цвет содержимого пробирки восстановится до изначального желтого. В качестве промежуточного соединения при взаимодействии катализатора хромата калия K_2CrO_4 с пероксидом водорода образуется глубокоокрашенный гипероксохромат-ион:



CrO_4^{2-} — хромат-ион (желтый); CrO_6^{2-} — гипероксохромат-ион (темно-фиолетовый). Образовавшийся гипероксохромат калия затем разлагается с выделением кислорода:



Суммарная реакция:



Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью распада промежуточно образующегося соединения. Запишите вывод.

6. Разложение пероксида водорода H_2O_2 при гетерогенном катализе

При гетерогенном катализе реакция протекает в разных фазах (газ-жидкость, газ-твердое тело, жидкость-твердое тело). По окончании реакции твердый катализатор остается без изменений на дне пробирки.

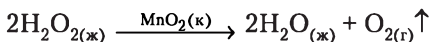
Необходимые реактивы и принадлежности

- Две пробирки;
- спички;
- шпатель;
- 5%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- диоксид марганца MnO_2 (пиrolюзит);
- лучинка.

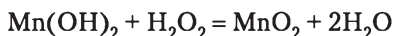
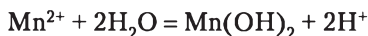
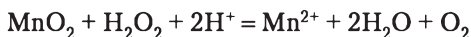
Экспериментальная часть

Налейте в две пробирки по 5 мл 5%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . В одну из пробирок внесите тлеющую лучину и убедитесь в том, что на воздухе пероксид водорода H_2O_2 не разлагается до кислорода O_2 с заметной скоростью и лучинка не загорается («слепой опыт», как и в лабораторной работе 5).

К содержимому второй пробирки с кончика шпателя добавьте около 0,1 г оксида марганца(IV) MnO_2 , который имеет тривиальное название «пиролюзит». Отметьте быстрое начало реакции с бурным выделением газа. Введите в пробирку тлеющую лучинку. Она ярко загорится в токе кислорода:



Предполагается, что реакция с участием диоксида марганца протекает через следующие стадии:



Отставьте пробирку с реагентами в штатив на 10 мин. Остался ли катализатор в неизменном состоянии по окончании реакции? Можно ли его в дальнейшем использовать для ускорения разложения пероксида водорода? Запишите вывод.

7. Получение и каталитическое действие оксида хрома(III) Cr_2O_3

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 , содержащий атом хрома в промежуточной степени окисления +3, можно получить разложением дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании. Так как в структуре дихромата аммония присутствуют сильный восстановитель (атом азота в степени окисления -3) и сильнейший окислитель (атом хрома в степени окисления +6), реакция его разложения до Cr_2O_3 протекает очень бурно.

Поэтому при проведении указанной реакции будьте осторожны. **Наденьте очки.**

Пористый зеленый порошок оксида хрома(III) Cr_2O_3 может служить катализатором многих реакций. Используйте его в настоящей работе для каталитического окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ и в реак-

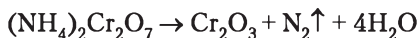
ции горения тростникового сахара общей (брутто) формулы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Необходимые реактивы и принадлежности

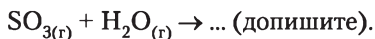
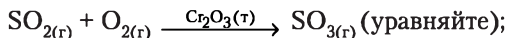
- Дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$;
- штатив с металлической сеткой;
- лучинка;
- спички;
- пробирка;
- щипцы;
- колба с газом — оксидом серы(IV) SO_2 ;
- химическая ложечка;
- спиртовка;
- теххимические весы;
- сахар (песок);
- два часовых стекла;
- асбестовая сетка;
- фарфоровая чашка.

Экспериментальная часть

Сначала приготовьте катализатор — оксид хрома(III) Cr_2O_3 (порошок зеленого цвета). Для этого поместите в пробирку немного дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и, взяв пробирку щипцами, осторожно нагрейте ее, направив горлышко пробирки в сторону от себя и от работающих рядом. Происходит бурная реакция разложения взятой соли по уравнению



Получите у лаборанта колбу с заранее приготовленным газообразным оксидом серы(IV) SO_2 . Нагрев на ложечке над спиртовкой оксид хрома(III), внесите его в колбу. Наблюдайте появление тумана из-за образования оксида серы(VI) SO_3 , быстро поглощающего влагу. Напишите уравнения реакций:



С помощью теххимических весов взвесьте на часовых стеклах примерно 6–8 г Cr_2O_3 и 2–3 г тростникового сахара (нужное для этого количество Cr_2O_3 можно собрать, используя его совместно с другими студентами). Тщательно смешайте Cr_2O_3 с сахарным песком в фарфоровой чашке ложечкой и высыпьте смесь на асбестовую

сетку в форме небольшой горки. Рядом поместите немного сахарного песка без катализатора. Внесите в смесь с катализатором горящую лучинку и подержите ее там некоторое время. Наблюдайте за раскаливанием органической массы в присутствии катализатора. Окисление тростникового сахара протекает на поверхности оксида хрома(III) и носит каталитический характер. Аналогично с помощью горячей лучинки подожгите тростниковый сахар, насыпанный рядом на асбестовую сетку. Процесс отличается от предыдущего значительно более медленной скоростью. Напишите уравнение реакции:



Сформулируйте вывод.

8. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

В этой работе изучается влияние концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия обратимых реакций.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 и 3 Моль/л растворы хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- 0,1 и 3 моль/л растворы роданида аммония NH_4SCN ;
- 0,3 моль/л раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
- четыре пробирки;
- пипетка.

Экспериментальная часть

Для выполнения опыта используется реакция между хлоридом железа(III) FeCl_3 и роданидом аммония NH_4SCN , протекающая по уравнению



Различная окраска исходных и получающихся веществ дает возможность наблюдать смещение химического равновесия в зависимости от их концентрации. Образующийся в результате реакции роданид железа(III) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ имеет интенсивную красную окраску. По изменению интенсивности окраски водного раствора можно судить о его концентрации. Если при изменении условий реакции красная окраска раствора усиливается, это свидетельствует об увеличении концентрации роданида железа и смещении равновесия вправо, а если уменьшается – влево.

Налейте в пробирку на $\frac{1}{4}$ ее объема 0,1 моль/л водный раствор FeCl_3 и прибавьте равный объем 0,1 моль/л водного

раствора NH_4SCN . Исходные растворы должны быть бесцветными, а полученный иметь цвет чая.

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. В первую пробирку внесите две-три капли 3 моль/л раствора FeCl_3 , во вторую — две-три капли 3 моль/л раствора NH_4SCN , в третью — 3 мл 0,3 моль/л раствора NH_4Cl . Четвертую пробирку оставьте для сравнения.

Содержимое трех пробирок энергично перемешайте. Обратите внимание на изменение окраски растворов в трех пробирках и сравните с окраской раствора в пробирке, оставленного для сравнения.

Результаты опыта запишите в таблицу (табл. 2.6).

Таблица 2.6

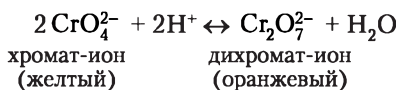
Формула вещества, добавленного в раствор	Изменение интенсивности окраски (усиление или ослабление)	Направление смещения равновесия (вправо или влево)
FeCl_3		
NH_4SCN		
NH_4Cl		

Объясните результаты опыта, исходя из принципа Ле Шателье. Напишите выражение для константы химического равновесия данного процесса. Пользуясь этим выражением, объясните изменение окраски в каждой пробирке. Сделайте вывод о влиянии изменения концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.

9. Влияние среды на смещение химического равновесия

Соли хромовой кислоты — хроматы в водных растворах окрашены в желтый цвет, а соли дихромовой кислоты — дихроматы — в оранжевый.

В водных растворах этих солей имеется равновесие:



которое легко смещается при изменении концентрации ионов водорода.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хромата калия K_2CrO_4 ;
- 1 моль/л раствор щелочи KOH ;
- 2 моль/л раствор серной кислоты H_2SO_4 ;

- пробирка;
- три капельницы.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте пять-шесть капель 1 моль/л раствора дихромата калия K_2CrO_4 и прибавьте столько же капель 1 моль/л раствора гидроксида калия KOH. Наблюдайте изменение окраски. Затем к этому же раствору по каплям прибавляйте 2 моль/л раствор серной кислоты H_2SO_4 до тех пор, пока окраска раствора не станет прежней. Исходя из принципа Ле Шателье, объясните причину изменения окраски раствора. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций:

- а) перехода хромата в дихромат;
- б) перехода дихромата в хромат.

Какими ионами обусловлена окраска растворов хромата и дихромата? В какой среде устойчивы хроматы и дихроматы?

10. Влияние изменения температуры на равновесие реакции образования клатрата йода и крахмала

При взаимодействии йода I_2 с крахмалом ($C_6H_{10}O_5$) образуется соединение включения (клатрат) канального типа интенсивно синего цвета. Клатрат — это комплексное соединение, в котором «молекулы-гости» (частицы одного вещества) внедряются в кристаллическую структуру «молекул-хозяев». В данном случае в роли «молекул-хозяев» выступают молекулы крахмала, а «гостями» являются молекулы йода.

Взаимодействие йода с крахмалом — экзотермический процесс, поэтому при нагревании комплекс легко разрушается (равновесие смещается в сторону обратного, эндотермического, процесса), и синяя окраска исчезает.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Йодная вода (насыщенный раствор I_2 в воде);
- крахмал;
- три пробирки;
- спиртовка или горелка Бунзена;
- спички.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте несколько капель йодной воды I_2 и отметьте ее окраску. В другую пробирку налейте 5 мл раствора крахмала и также отметьте его окраску. Влейте

раствор крахмала в пробирку с йодной водой и перемешайте. Запишите наблюдения. Какова окраска образовавшегося клатрата йода и крахмала?

Отлейте 1 мл полученного раствора в третью пробирку. Нагрейте эту пробирку на спиртовке до полного изменения окраски. Дайте пробирке остыть 2 мин и охладите ее под краном. Запишите наблюдения. Как изменяется окраска раствора при нагревании и охлаждении?

Сделайте вывод о термоустойчивости клатрата йода и крахмала. В какую сторону смещается равновесие реакции образования этого соединения включения при нагревании и охлаждении?

Сформулируйте общий вывод о смещении равновесия экзотермической реакции при нагревании и при охлаждении системы.

3. Растворы

3.1. Теоретическая часть

3.1.1. Общие положения

Раствор — это однородная (гомогенная) многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Растворитель — это вещество, в среде которого равномерно распределены в виде молекул или ионов растворенные соединения. Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если же компоненты до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Размеры частиц в истинных растворах $\leq 10^{-9}$ м (порядка размеров молекул и ионов).

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твердыми (многие сплавы металлов).

Растворение — это самопроизвольный процесс взаимодействия растворителя и растворяемого вещества, протекающий для кристаллических соединений с увеличением, а для газов с уменьшением энтропии и уменьшением энергии Гиббса системы, называемый сольватацией (если растворителем является вода — гидратацией).

Растворение протекает с образованием различных по форме и прочности продуктов — сольватов или гидратов. При этом участвуют силы как физической, так и химической природы. Вследствие такого рода взаимодействий процесс растворения компонентов сопровождается различными тепловыми явлениями.

Энергетической характеристикой растворения является теплота образования раствора, рассматриваемая как алге-

браическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса. Наиболее значительными среди них являются:

- поглощающие теплоту процессы (эндотермические), такие как разрушение кристаллической решетки, разрывы химических связей в молекулах и т.д.;
- выделяющие теплоту процессы (экзотермические) — в основном образование продуктов взаимодействия растворенного вещества с растворителем (гидраты, сольваты) и др.

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии образования сольватов или гидратов растворенного вещества, то растворение происходит с выделением теплоты (наблюдается разогревание). Так, растворение гидроксида натрия NaOH — экзотермический процесс: на разрушение кристаллической решетки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов Na^+ и OH^- выделяется соответственно 422 и 510 кДж/моль (в общем $422 + 510 = 932$ кДж/моль).

Если энергия кристаллической решетки больше энергии гидратации, то растворение протекает с поглощением теплоты. Например, при приготовлении водного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 наблюдается понижение температуры.

Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется *насыщенным*.

Ненасыщенный раствор — раствор, содержащий меньше вещества, чем насыщенный.

Пересыщенный раствор — раствор, содержащий больше вещества, чем насыщенный.

Растворимость — это способность вещества образовывать с другими соединениями (растворителями) растворы. Динамическое равновесие в растворах жидкостей устанавливается при этом между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией) вещества. Концентрация такого раствора называется растворимостью и обозначается c_p . Растворимость определяется максимальным количеством вещества, способным раствориться в данном растворителе при определенной температуре и давлении, т.е. концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе при заданных условиях.

Предельная растворимость многих веществ в воде или в других растворителях представляет собой постоянную величину. Она является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определенных условиях).

Растворимость зависит от следующих факторов:

- *природы растворяемого вещества*. Кристаллические вещества подразделяются на хорошо растворимые — Р ($> 1,0$ г на 100 г воды); малорастворимые — М (0,001–1,0 г на 100 г воды); нерастворимые — Н ($< 0,001$ г на 100 г воды);

- *природы растворителя*. При образовании раствора связи между частицами каждого из компонентов заменяются связями между частицами разных компонентов. Чтобы новые связи могли образоваться, компоненты раствора должны иметь однотипные связи, т.е. быть одной природы. Поэтому ионные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо — в неполярных, а молекулярные вещества (с неполярными ковалентными связями) — в неполярных растворителях;

- *температуры*. Если растворение вещества является экзотермическим процессом (протекает с выделением тепла), то с повышением температуры его растворимость уменьшается (например, растворение гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании. Практически все газы растворяются с выделением теплоты. Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, а с понижением — увеличивается;

- *давления*. С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением — уменьшается.

3.1.2. Способы выражения концентрации растворов

Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе (растворе), к объему или массе этой системы называется концентрацией.

Существуют различные способы выражения состава раствора. Наиболее часто используют массовую долю растворенного вещества (w_B) или процентную концентрацию, молярную концентрацию (c_M) и молярную концентрацию вещества эквивалентов ($c_э$).

Массовая доля растворенного вещества (w_B) — это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества (m_B) к общей массе раствора ($m_{(p)}$):

$$w_B = m_B / m_{(p)}.$$

Массовую долю растворенного вещества (w_B) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества хлорида кальция CaCl_2 в воде равна 0,06 или 6%. Это означает, что в 100 г раствора CaCl_2 содержится 6 г соли CaCl_2 и 94 г (100 – 6) воды.

Молярная концентрация (c_M) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора; имеет размерность моль/л.

$$c_M = n_B / V = m_B / (M \cdot V),$$

где n_B — количество молей вещества; V — объем раствора, л; m_B — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Молярная концентрация вещества эквивалентов в растворе ($c_Э$) обозначает число молярных масс эквивалентов данного вещества в 1 л раствора; размерность — моль-экв/л.

$$c_Э = n_B / V = m_B / (M_Э \cdot V),$$

где n_B — количество молярных эквивалентов вещества; V — объем раствора, л; m_B — масса растворенного вещества, г; $M_Э$ — молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г/моль.

Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации эквивалентов ($c_Э$), то произведение объема раствора (V) на эту величину представляет собой число эквивалентов соответствующего вещества в данном объеме раствора. При разбавлении или концентрировании такого раствора общее количество эквивалентов растворенного вещества не изменится. Отсюда следует, что при проведении указанных операций оказывается справедливым равенство, с помощью которого может быть легко вычислена концентрация вновь полученного раствора:

$$c_{Э1} \cdot V_1 = c_{Э2} \cdot V_2.$$

Концентрацию растворов также иногда выражают количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют *моляльностью раствора* (c_m). Единица измерения — моль/кг.

$$c_m = n_B / m_{(p)} = m_B / (M \cdot m_{(p)}),$$

где n_B — количество молей вещества; $m_{(p)}$ — масса раствора, г; m_B — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

В аналитической химии для выражения концентрации растворов часто пользуются понятием титра. *Титр* (T) — число граммов или миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Титр, молярная концентрация эквивалентов и молярная масса вещества эквивалентов связаны следующим соотношением:

$$T = (c_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}}) / 1000.$$

3.1.3. Теория электролитической диссоциации растворов

Основные положения теории электролитической диссоциации веществ в растворах, разработанные С. А. Аррениусом в 1887 г., заключаются в следующем:

- при растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации):



- под действием постоянного электрического тока катионы двигаются к катоду, а анионы — к аноду;
- электролитическая диссоциация — процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией);
- степень электролитической диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул, введенных в раствор (n_0):

$$\alpha = n/n_0 \quad 0 < \alpha < 1.$$

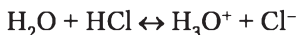
По величине степени диссоциации вещества подразделяются на сильные и слабые электролиты, а также неэлектролиты.

В растворах могут распадаться на ионы только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Наиболее типичны при этом диссоциация кристаллов веществ с ионной структурой и диссоциация веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например хлорида калия KCl , попадает в воду, расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное

взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул. Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают поляризацию молекулы. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы гидратируются. При этом ион водорода H^+ (протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+ . Так, при растворении в воде хлороводорода HCl происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением



В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в ион Cl^- , а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+ .

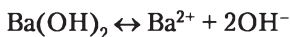
Ион водорода (протон) благодаря своему крайне малому размеру обладает электростатическим полем очень высокой напряженности. Он не имеет электронной оболочки и поэтому не испытывает отталкивания от электронных оболочек других атомов. Поэтому в водных растворах соединений ион водорода существует исключительно в виде объединений (комплексов) с молекулами воды. Самый прочный комплекс образуется при соединении его с одной молекулой воды (H_3O^+), который также окружается гидратной оболочкой из других молекул воды.

Подобные процессы происходят и при растворении в воде других кислот.

Растворы электролитов

В растворах и расплавах электролиты диссоциируют на отдельные ионы, образование которых и объясняет ионную проводимость.

Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде схемы, не раскрывая его механизма и опуская растворитель, хотя он является основным участником этого процесса:



Сильные электролиты — вещества, которые практически полностью распадаются в растворах на ионы ($\alpha > 30\%$). Как правило, к сильным электролитам относятся соединения с ионными или сильно полярными связями: подавляющее большинство солей, щелочей (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ca(OH)_2), а также некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 и т.п.). Малорастворимые соли, основания и кислоты также относятся к сильным электролитам, хотя в ионно-молекулярных уравнениях они записываются в виде молекул из-за малой растворимости.

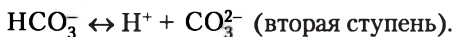
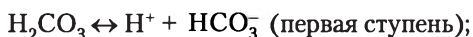
В растворе сильного электролита растворенное вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

Слабые электролиты — вещества, которые в растворах только частично диссоциируют на ионы. Поэтому растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы.

К слабым электролитам относятся:

- почти все органические кислоты и основания (например, уксусная кислота CH_3COOH , метиламин CH_3NH_2 и др.);
- некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 и др.);
- гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и вода (дистиллированная).

Они плохо или почти не проводят электрический ток и диссоциируют в растворах по ступеням; процесс диссоциации слабого электролита обратим:



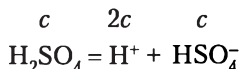
Степень и константа электролитической диссоциации

Концентрация ионов в растворах зависит от того, насколько полно данный электролит диссоциирует на ионы, что может быть охарактеризовано *степенью* (α) и *константой диссоциации*.

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, так как увеличивается число молекул растворителя на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться в направлении образования продуктов, т.е. сольватированных ионов.

При увеличении температуры степень диссоциации растет, так как активируются связи в молекулах — они становятся более подвижными и легче ионизируются.

В растворах сильных электролитов, диссоциацию которых можно считать полной, концентрацию ионов легко определить по концентрации (c) и составу молекулы электролита (стехиометрическим коэффициентам), например:



Однако в связи с тем, что в этих растворах увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, вокруг каждого иона создается «ионная атмосфера» из противоположно заряженных ионов, поэтому определяемое разными методами значение степеней диссоциации сильных электролитов сильно отличается от теоретической величины и называется *кажущейся степенью диссоциации*. Учет влияния вышеуказанных взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций веществ ввести *активность*.

Активность (a) иона равна произведению его концентрации (c) на коэффициент активности (γ):

$$a = c \cdot \gamma.$$

В концентрированных растворах электролитов значение коэффициента активности $\gamma \ll 1$, что свидетельствует о взаимном влиянии ионов. С разбавлением раствора (концентрация менее 0,1 моль/л) и уменьшением влияния ионов друг на друга величина γ приближается к единице.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо свойство раствора (например, температуру замерзания или кипения) и определяют коэффициент активности как частное от деле-

ния экспериментальной и теоретической величин. Однако этот метод позволяет определять лишь значения средних коэффициентов активности электролита. При необходимости расчета этих величин для отдельных ионов принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита $A_n B_m$:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_A^n \gamma_B^m}$$

Коэффициенты активности изменяются в широких пределах и зависят от природы растворителя, растворенного вещества, концентрации раствора, а также температуры. В области разбавленных растворов ($< 0,1$ моль/л) коэффициенты активности зависят, главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием правила ионной силы. Согласно этому правилу ионы с одинаковым зарядом, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. *Ионной силой* (I) раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2.$$

По рассчитанной величине ионной силы с помощью специальных таблиц возможно определение коэффициентов активности отдельных ионов в разбавленных растворах.

Концентрацию ионов в растворе слабого электролита можно рассчитать, зная степень диссоциации (α) и исходную концентрацию вещества (c_B) в растворе.

Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется *константой диссоциации* (K_d) и выражается отношением произведения равновесных концентраций (для слабых электролитов) или активностей (для сильных электролитов) ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации, к концентрации недиссоциированных молекул. Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем выше K_d , тем больше концентрация ионов в растворе.

Диссоциация слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекает по ступеням. Соответ-

ственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации. Например, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 :

первая ступень



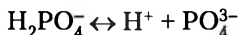
$$K_{\text{Д}_1} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-3};$$

вторая ступень



$$K_{\text{Д}_2} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]) / [\text{H}_2\text{PO}_4^-];$$

третья ступень



$$K_{\text{Д}_3} = ([\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

$$K_{\text{Д}_1} \gg K_{\text{Д}_2} \gg K_{\text{Д}_3}.$$

Константа диссоциации по первой ступени на много порядков выше остальных, так как энергия, затрачиваемая на отрыв одного иона от нейтральной молекулы, меньше, чем энергия отрыва иона от многозарядного иона на последующих стадиях диссоциации.

Степень электролитической диссоциации слабого электролита (α) связана с константой диссоциации ($K_{\text{Д}}$) (*закон разбавления Оствальда*).

Для слабой одноосновной кислоты НА:

$$K_{\text{Д}} = (\alpha c \cdot \alpha c) / [c \cdot (1 - \alpha)] = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha).$$

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 0,01$):

$$K_{\text{Д}} = \alpha^2 \cdot c \text{ или } \alpha = \sqrt{K_{\text{Д}} / c}.$$

3.1.4. Ионное произведение воды, рН раствора

Принято как стандарт $[\text{H}_2\text{O}] = 1$. Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по уравнению



Константа диссоциации воды описывается соотношением:

$$K_{\text{Д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Однако число продиссоциировавших молекул воды по сравнению с общим числом ее молекул незначительно. Следовательно, можно считать, что концентрация воды $[H_2O]$ при ее диссоциации является величиной постоянной и поэтому не входит в выражение K_d , которое можно записать в виде

$$K_d = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w.$$

Таким образом, константа диссоциации воды является произведением концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, которое называется *ионным произведением воды* и обозначается K_w .

Величину K_w легко можно вычислить по уравнению $\Delta G^0 = -RT \ln K_w$ после расчета изменения свободной энергии Гиббса в реакции диссоциации воды с привлечением табличных данных:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^0 &= \Delta G_{H^+}^0 + \Delta G_{OH^-}^0 - \Delta G_{H_2O}^0 = \\ &= 0 + (-157,3) - (-237,19) = 79,89 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

При температуре 25 °С величина $\lg K_w$ равна

$$\lg K_w = -\Delta G_p^0 / 2,3RT = -79,89 / 2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -14,03;$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды с повышением температуры непрерывно возрастает. Так, при 100 °С величина K_w увеличивается до $5,5 \cdot 10^{-13}$.

Для характеристики кислотности раствора введен специальный водородный показатель, обозначаемый рН, представляющий собой десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе, взятый с обратным знаком.

$$pH = -\lg [H^+] \text{ или через активности } pH = -\lg a_{H^+}.$$

Для чистой воды $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л и $pH = 7$; в кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$ и $pH < 7$; в щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$ и $pH > 7$.

Для визуального определения рН растворов применяются специальные вещества, изменяющие строение и в связи с этим окраску в зависимости от кислотности среды, называемые кислотно-основными индикаторами (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Изменение окраски некоторых кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH среды

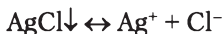
Название индикатора	Окраска индикатора в среде		
	кислой, [H ⁺] > [OH ⁻], pH < 7	нейтральной, [H ⁺] = [OH ⁻], pH = 7	щелочной, [OH ⁻] > [H ⁺], pH > 7
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Фенолфта- леин	Бесцветная	Бесцветная	Малиновая
Метилоранж	Розовая	Оранжевая	Желтая
Универсаль- ный	Желтая → красная	Желто-зеленая	Зеленая → синяя

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый универсальный индикатор И. М. Кольтгоффа). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH.

Наиболее точно величину pH можно измерить инструментально с помощью pH-метров.

3.1.5. Произведение растворимости

Растворение твердых электролитов прекращается, когда образуется насыщенный раствор, в котором устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и перешедшими в раствор ионами, например



При этом происходят два взаимно противоположных процесса:

- переход ионов из осадка в раствор; скорость этого процесса можно считать постоянной при неизменной температуре: $v_1 = k_1$;

- осаждение ионов из раствора; скорость этого процесса v_2 зависит от концентрации или активности ионов Ag^+ и Cl^- . По закону действующих масс

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \text{ или } v_2 = k_2 \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}.$$

Так как данная система находится в состоянии равновесия, то

$$v_1 = v_2;$$

$$k_1 = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-];$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = k_1 / k_2 = \text{const} = \text{ПР (при } T = \text{const)}.$$

Таким образом, произведение концентраций или активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при постоянной температуре является постоянной величиной. Эта величина называется *произведением растворимости* (ПР).

В приведенном примере $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$. В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень. Например, для сульфида серебра $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$, а йодида свинца — $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2$.

В общем случае выражение произведения растворимости для малорастворимого электролита типа A_mB_n описывается уравнением

$$\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n.$$

Более строго произведение растворимости выражается через произведение активностей ионов $\text{ПР} = a_{\text{A}^{n+}}^m \cdot a_{\text{B}^{m-}}^n$ и коэффициенты их активности γ^{A} и γ^{B} , последние часто усредняются. Таким образом, действительно постоянной величиной является произведение активности ПА, а ПР постоянно, если можно пренебречь изменением коэффициентов активности при постоянной ионной силе.

Однако ввиду того, что определение активностей отдельных ионов во многих случаях представляет неразрешимую задачу, при проведении расчетов их активности с достаточной степенью точности могут быть заменены концентрациями. Значения произведений растворимости для различных веществ приведены в справочниках.

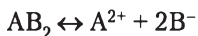
Зная произведения растворимости, можно решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях. Осадок образуется в том случае, если произведение концентраций ионов (ионное произведение, ИП) малорастворимого электролита превышает величину его произведения растворимости (ПР) при данной температуре. Когда ИП станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается, раствор ста-

новится насыщенным относительно растворенного вещества. При величине ИП меньшей ПР осадок не образуется, а ранее выпавший осадок растворяется. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся труднорастворимой соли. Однако на практике чаще возникает задача определения растворимости вещества в данном растворителе.

Например, пусть диссоциация соли АВ происходит на два иона:



Обозначив растворимость через S (моль/л), получим $[A^+] = [B^-] = S$, $ПР = [A^+] \cdot [B^-] = S^2$. Таким образом, для соли, диссоциирующей на два иона, $S = \sqrt{ПР}$. Если соль имеет общую формулу AB_2 , то она диссоциирует по уравнению

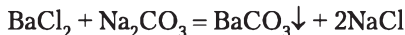


В этом случае $[A^{2+}] = S$, $[B^-] = 2S$, $ПР = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$, $S = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}}$.

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на процесс образования или растворения осадков.

Влияние концентрации растворов. Малорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя осадить из разбавленных растворов. Например, осадок хлорида свинца $PbCl_2$ не будет выпадать при смешивании равных объемов растворов нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и хлорида натрия $NaCl$ с одинаковыми концентрациями 0,1 моль/л. При смешивании равных объемов концентрации каждого из веществ станут $0,1/2 = 0,05$ моль/л или $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отсюда ИП будет равно $ИП = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \times (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$. Полученная величина меньше $ПР_{PbCl_2} (2,12 \cdot 10^{-4})$, следовательно, выпадения осадка не произойдет.

Влияние количества осадителя. Для возможно более полного осаждения употребляют избыток осадителя. Например, осаждается соль карбоната бария $BaCO_3$:



После прибавления эквивалентного количества карбоната натрия Na_2CO_3 в растворе остаются ионы Ba^{2+} , концентрация которых обусловлена величиной $ПР_{BaCO_3}$.

Повышение концентрации ионов CO_3^{2-} , вызванное прибавлением избытка осадителя Na_2CO_3 , повлечет за собой соответственное уменьшение концентрации ионов Ba^{2+} в растворе, т.е. увеличит полноту осаждения этого иона.

Влияние одноименного иона. Растворимость малорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы. Если к ненасыщенному раствору сульфата бария BaSO_4 понемногу прибавлять раствор сульфата натрия Na_2SO_4 , то ионное произведение, которое было сначала меньше $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$ ($1,08 \cdot 10^{-10}$), постепенно достигнет ПР и превысит его. Начнется выпадение осадка BaSO_4 . Этим приемом широко пользуются на практике для увеличения полноты осаждения веществ из растворов.

Влияние температуры. ПР является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры ПР возрастает, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов. Правило произведения растворимости важно также и для решения обратной задачи — перевода малорастворимых осадков в раствор. Предположим, что надо растворить осадок карбоната бария BaCO_3 . Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно BaCO_3 .

Это означает, что $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$.

Если добавить в раствор кислоту, то ионы H^+ свяжут имеющиеся в растворе ионы CO_3^{2-} в молекулы слабой угольной кислоты H_2CO_3 , которая затем разлагается на воду H_2O и оксид углерода(IV) CO_2 :



Вследствие этого резко снизится концентрация иона CO_3^{2-} в растворе и ионное произведение $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ станет меньше величины $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$. Раствор окажется ненасыщенным относительно BaCO_3 , и часть осадка BaCO_3 перейдет в раствор. При добавлении достаточного количества кислоты можно весь осадок перевести в раствор. Следовательно, растворение осадка начинается тогда, когда по какой-либо причине ионное произведение малорастворимого электролита становится меньше величины ПР. Для того чтобы растворить осадок, в раствор вводят электролит, ионы которого могут образовывать слабо диссоциирующее соединение с одним из ионов малорастворимого электролита. Этим объясняется растворение малорастворимых гидроксидов в кислотах. Например:



В данном случае ионы OH^- связываются в слабо диссоциирующие молекулы воды H_2O .

3.1.6. Гидролиз солей

Гидролиз — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем называется *сольволиз*. Гидролизу подвержены соединения различных классов. Рассмотрим один из его случаев — гидролиз солей. В большинстве случаев гидролиз солей сопровождается изменением pH раствора. Большинство реакций гидролиза обратимо:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из их гидратной оболочки с образованием слабо диссоциирующих соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

- свойств ионов, образующих соль;
- условий процесса.

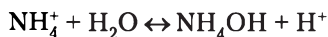
Отсутствие гидролиза в растворах

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.), гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} = 7$). Практически не гидролизуются также и малорастворимые соли (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

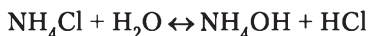
Гидролиз по катиону

Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:

в ионной-молекулярной форме



в молекулярной форме



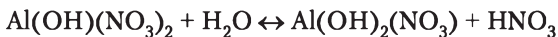
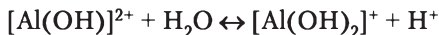
Поскольку при взаимодействии катионов слабых оснований с водой образуются ионы водорода H^+ , водные растворы таких солей имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Гидролиз солей, образованных катионом многоосновного слабого основания и анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

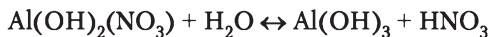
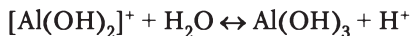
первая ступень



вторая ступень



третья ступень

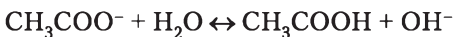


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо по второй ступени и совсем слабо по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ в соответствии с принципом Ле Шателье). Более полному гидролизу способствуют разбавление раствора и повышение температуры (в этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени).

Гидролиз по аниону

Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону:

в ионной-молекулярной форме



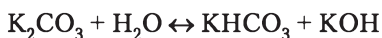
в молекулярной форме



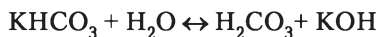
Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Соли, образованные слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

первая ступень



вторая ступень

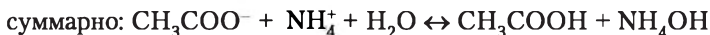
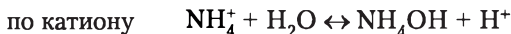
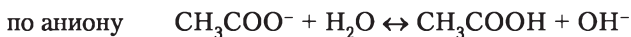


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая слабо. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли KHCO_3 . Водный раствор такой соли имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз по катиону и аниону

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону:

в ионной-молекулярной форме



в молекулярной форме



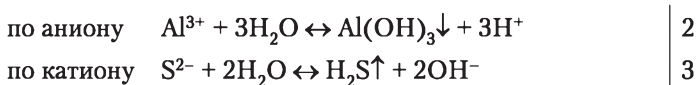
Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант дис-

социации (K_d). Если K_d основания $> K_d$ кислоты, то $pH > 7$; если K_d основания $< K_d$ кислоты, то $pH < 7$.

В случае гидролиза ацетата аммония CH_3COONH_4 константы диссоциации гидроксида аммония NH_4OH и уксусной кислоты CH_3COOH составляют соответственно $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,79 \cdot 10^{-5}$, т.е. практически равны, и поэтому реакция водного раствора этой соли будет близка к нейтральной ($pH \sim 7$).

Если в результате гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты образуются летучие продукты или мало-растворимые осадки, то гидролиз соли протекает необратимо. Например, гидролиз Al_2S_3 протекает следующим образом.

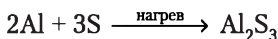
В ионной-молекулярной форме



В молекулярной форме



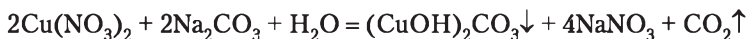
Поэтому сульфид алюминия Al_2S_3 не может существовать в виде водных растворов, а может быть получен только «сухим способом», например:



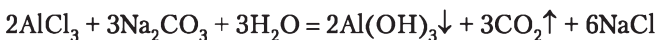
Он должен храниться в герметически закрытых сосудах, исключающих попадание влаги.

Реакции обмена, сопровождающиеся гидролизом

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухзарядных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 , сопровождающиеся образованием газов и осадков менее растворимых основных карбонатов или оснований:



Сюда же относятся аналогичные реакции взаимодействия растворимых солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



Количественные характеристики реакции гидролиза

Показателем глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза* (β), представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул ($c_{\text{гидр}}$) к исходной концентрации растворенных молекул электролита (c) (выражается в процентах):

$$\beta = (c_{\text{гидр}}/c) \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и с разбавлением раствора гидролизующейся соли.

Способность данной соли подвергаться гидролизу характеризуется *константой гидролиза* ($K_{\text{Г}}$). Чем больше эта величина, тем сильнее протекает гидролиз (при одинаковых температуре и концентрации соли).

Для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты ($K_{\text{Д, кисл}}$). Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, — с константой диссоциации основания ($K_{\text{Д, осн}}$). Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, — с той и другой константой следующими уравнениями:

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}} / K_{\text{Д, кисл}},$$

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}} / K_{\text{Д, осн}},$$

$$K_{\text{Г}} = K_{\text{W}} / (K_{\text{Д, кисл}} \cdot K_{\text{Д, осн}}),$$

где K_{W} — ионное произведение воды, равное $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Из этих уравнений следует, что чем слабее кислота или основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные ими соли.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением

$$K_T = \beta^2 \cdot c \text{ или } \beta = \sqrt{K_T/c},$$

где c — концентрация растворенного вещества, моль/л.

Если гидролиз протекает по ступеням, то константа гидролиза по первой ступени значительно больше, чем по последующим. Поэтому при расчете концентраций ионов $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}^+]$ второй и третьей ступенью пренебрегают. Для расчета константы гидролиза по первой ступени в вышеприведенные уравнения входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени.

3.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Чем отличается раствор от химического соединения?
2. Может ли раствор быть однокомпонентной системой?
3. Как влияет повышение температуры на скорость растворения и на растворимость гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
4. Какими способами следует выражать концентрацию раствора, чтобы она не зависела от температуры?
5. Может ли быть молярная концентрация раствора больше его молярной концентрации вещества эквивалентов и почему?
6. Зависит ли степень диссоциации электролита от концентрации раствора и от температуры?
7. Сколько ступенчатых констант диссоциации характеризует диссоциацию гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 ?
8. Как и во сколько раз изменяется концентрация ионов OH^- при переходе от нейтрального раствора к раствору с $\text{pH} = 12$?
9. Напишите выражения для констант диссоциации серной H_2SO_4 и ортофосфорной H_3PO_4 кислот.
10. Рассчитайте pH водного раствора гидроксида калия KOH с концентрацией 0,01 моль/л.
11. Как называется раствор, в котором произведение концентраций ионов (ионное произведение) равно произведению растворимости (ПР) растворенного вещества?
12. Что будет происходить с осадком хлорида серебра AgCl , если в насыщенный раствор над ним вводить гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, связывающий ионы серебра в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$?
13. В чем заключается условие растворимости осадков по правилу произведения растворимости? Объясните растворение гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в хлороводородной (соляной) кислоте и хлориде аммония NH_4Cl . В каком случае растворение происходит легче и почему?
14. Что такое гидролиз? В чем его отличие от диссоциации и гидратации?

15. Каковы количественные характеристики полноты протекания гидролиза?

16. Как влияют на полноту протекания гидролиза природа веществ и внешние условия?

17. До какой степени при обычных условиях протекает гидролиз многозарядных катионов и анионов?

18. Может ли раствор оставаться нейтральным, если растворенная соль сильно гидролизована?

19. Как изменится степень гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, при добавлении в ее раствор соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой?

20. Напишите выражения для констант гидролиза солей: сульфида калия K_2S и хлорида алюминия $AlCl_3$.

21. Как усилить или подавить гидролиз?

Тесты

1. Какова массовая (процентная) ($w, \%$) концентрация, молярная (c_m) концентрация и молярная концентрация вещества эквивалентов ($c_э$) раствора $Al_2(SO_4)_3$, полученного при растворении 20 г этой соли в 300 мл воды, если плотность полученного раствора равна $1,03 \text{ г/см}^3$?

Выберите правильный ответ: 1) 6,7%, 0,19 и 0,38 моль/л; 2) 6,5%, 0,19 и 1,17 моль/л; 3) 6,5%, 0,19 и 0,57 моль/л; 4) 6,7%, 5,18 и 0,38 моль/л; 5) 6,7%, 0,19 и 0,57 моль/л.

2. Какой объем раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль-экв/л пойдет на нейтрализацию 10 мл раствора азотной кислоты с молярной концентрацией эквивалентов 0,25 моль-экв/л?

Выберите правильный ответ: 1) 2,5 мл; 2) 25 мл; 3) 50 мл; 4) 0,025 мл; 5) 0,25 мл

3. Смешали равные объемы растворов сильных кислот с $pH = 1$ и $pH = 2$. Чему равна концентрация ионов водорода (моль/л) в полученном растворе?

Выберите правильный ответ: 1) $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2) $5,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л; 3) $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4) $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5) $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

4. Определите pH раствора нашатырного спирта $NH_3 \cdot H_2O$ при его концентрации 0,01 моль/л, если величина его константы диссоциации $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Выберите правильный ответ: 1) 10,63; 2) 12; 3) 2; 4) 3,37; 5) 1,8.

5. Какое соединение получится при гидролизе соли $CuCl_2$?

Выберите правильный ответ: 1) $[Cu(H_2O)_6]Cl_2$; 2) $Cu(OH)Cl$; 3) $Cu(OH)_2$; 4) гидролиза не будет; 5) CuO .

6. Какое соединение получится при гидролизе соли K_2S ?

Выберите правильный ответ: 1) H_2S ; 2) K_2O_2 ; 3) KHS ; 4) гидролиза не будет; 5) K_2O .

7. У какого из водных растворов солей NaNO_3 , K_2CO_3 , K_2S , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KCl кислая среда ($\text{pH} < 7$)?

Выберите правильный ответ: 1) NaNO_3 ; 2) K_2CO_3 ; 3) K_2S ; 4) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 5) KCl .

8. Какие из пар солей а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S ; б) FeCl_3 и Na_2SO_3 ; в) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и ZnCl_2 ; г) CrCl_3 и Na_2CO_3 ; д) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ усиливают гидролиз друг друга?

Выберите правильный ответ: 1) а, б, г; 2) а, б, в; 3) б, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в, г.

9. К растворам AlCl_3 добавили следующие вещества: а) KOH ; б) HCl ; в) Na_2CO_3 ; г) ZnCl_2 ; д) FeSO_4 . В каких случаях гидролиз AlCl_3 усиливается?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) б, в; 3) а, в; 4) в, г; 5) б, д.

10. Константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна $2 \cdot 10^{-5}$. При какой молярной концентрации кислоты степень ее диссоциации составит 1%?

Выберите правильный ответ: 1) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3) $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л; 4) $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5) $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.3. Лабораторные работы

1. Растворимость солей в зависимости от температуры

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кристаллический хлорид натрия NaCl ;
- кристаллический нитрат калия KNO_3 ;
- дистиллированная вода;
- две пробирки;
- термометр;
- водяная баня.

Экспериментальная часть

Налейте в две пробирки на треть их объема дистиллированной воды. Затем в одну из них прибавьте кристаллический хлорид натрия NaCl , а в другую — кристаллический нитрат калия KNO_3 до получения насыщенных растворов, чтобы при этом на дне пробирок осталась часть нерастворенных кристаллов. Зафиксируйте температуру каждого из полученных растворов термометром. Растворение какой из солей в процессе получения их насыщенных растворов протекает с большим изменением температуры?

Поместите обе пробирки в кипящую водяную баню. Объясните, что происходит с растворами при их нагревании и почему.

2. Электропроводность растворов

Электропроводность растворов обусловлена наличием заряженных частиц (ионов), образовавшихся за счет дис-

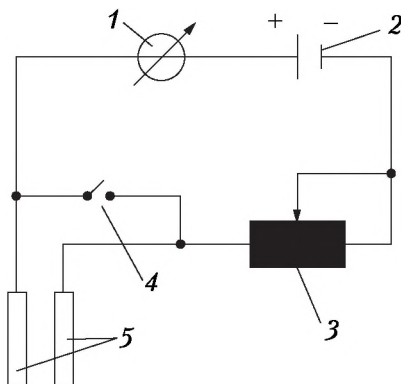


Рис. 3.1. Прибор для регистрации электропроводности веществ:

1 — измерительный прибор (амперметр); 2 — источник питания постоянного тока; 3 — резистор; 4 — кнопка-выключатель; 5 — электроды

социации растворенных веществ. Чем больше степень диссоциации веществ, тем больше образуется ионов и тем больше электропроводность раствора. Поэтому электропроводность сильных электролитов значительно выше, чем слабых.

Для демонстрации наличия электропроводности у растворов электролитов можно воспользоваться простым прибором, схема которого приведена на рис. 3.1.

Однако при использовании этого прибора необходимо принимать меры для предотвращения протекания реакций на электродах. Простейшей такой мерой является частое изменение направления тока, поэтому на практике чаще всего используют метод, основанный на применении переменного тока. Чем выше частота тока, тем меньше вероятность протекания химической реакции. Поэтому вместо источника постоянного тока в схеме используется лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), питание которого осуществляется от сети переменного тока.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Водопроводная вода;
- 1 моль/л раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида аммония NH_4OH ;
- 1 моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH ;
- дистиллированная вода;
- сахар;
- хлорид натрия NaCl ;
- химический стакан на 250 мл;
- эбонитовая крышка с двумя платиновыми или стеклоугольными электродами;
- амперметр;
- лабораторный автотрансформатор;
- вольтметр;
- шпатель;
- воронка;
- мензурка.

Экспериментальная часть

Соберите прибор, состоящий из химического стакана емкостью 250 мл; эбонитовой крышки, снабженной двумя универсальными клеммами для закрепления электродов и присоединения проводов; амперметра, вольтметра и лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). Электропитание подается от сети через лабораторный трансформатор.

Заполните химический стакан дистиллированной водой и погрузите в нее электроды. Включите ток. Каковы показания амперметра? Всыпьте в воду немного сахара. Изменяются ли показания амперметра? Вылейте раствор сахара, ополосните электроды и стакан. Снова налейте в него дистиллированную воду и присыпьте к ней шпателем кристаллы хлорида натрия (поваренной соли) NaCl . Каковы показания амперметра? Объясните явление.

Аналогичным образом последовательно измерьте электропроводность 1 моль/л растворов серной и уксусной (CH_3COOH) кислот, гидроксида натрия и водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для этого в каждый из стаканов с раствором погрузите электроды, включите ток и запишите показания амперметра. Выключите ток и ополосните электроды дистиллированной водой. Сделайте вывод, какие из взятых веществ относятся к сильным, а какие к слабым электролитам.

Измерьте электропроводность водопроводной воды. Пропускает ли она электрический ток?

3. Гидратация ионов

Диссоциация молекул электролита в воде протекает с образованием гидратированных ионов. В некоторых случаях окраска негидратированных и гидратированных ионов различна, что можно наблюдать визуально.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Этиловый спирт C_2H_5OH ;
- безводный хлорид кобальта(II) $CoCl_2$;
- пробирка;
- фильтровальная бумага;
- спички;
- спиртовка.

Экспериментальная часть

В пробирку с 6–8 мл этилового спирта C_2H_5OH внесите около 0,2 г безводного хлорида кобальта(II) $CoCl_2$, растворите кристаллы и отметьте окраску раствора.

Затем в пробирку по каплям прибавляйте воду и наблюдайте изменение окраски раствора.

Составьте уравнение реакции гидратации иона кобальта Co^{2+} (образуется гексагидрат иона кобальта).

Смочите полученным раствором полоску фильтровальной бумаги и высушите ее над пламенем спиртовки. Как изменяется окраска бумаги?

Поясните наблюдаемые явления и сформулируйте общий вывод.

4. Смещение ионного равновесия слабого электролита при введении в раствор одноименных ионов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 2 Моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH ;
- ацетат аммония или натрия CH_3COONH_4 или CH_3COONa ;
- хлорид аммония NH_4Cl ;
- 5 моль/л раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$;
- индикатор метилоранж;
- индикатор фенолфталеин;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

А. К 2 моль/л раствору уксусной кислоты CH_3COOH прибавьте две капли индикатора метилоранжа. Отметьте

окраску индикатора. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и соответствующее выражение константы ее диссоциации. Укажите, под влиянием каких ионов окрашивается индикатор.

Внесите в ту же пробирку несколько кристаллов ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или ацетата натрия CH_3COONa . В чем причина изменения окраски индикатора? Какие одноименные ионы были внесены в раствор и как это влияет на степень диссоциации электролита?

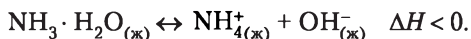
Б. К 5 моль/л раствору аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ прибавьте две капли индикатора фенолфталеина. Какую окраску приобрел индикатор? Напишите уравнение диссоциации водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соответствующее выражение константы его диссоциации. Укажите, под влиянием каких ионов окрашивается индикатор.

В ту же пробирку добавьте несколько кристаллов хлорида аммония NH_4Cl . В чем причина изменения окраски индикатора? Какие одноименные ионы были внесены в раствор и как это влияет на степень диссоциации электролита?

Как смещается равновесие диссоциации слабого электролита при введении в раствор одноименных ионов? Сделайте общий вывод.

5. Влияние температуры на диссоциацию водного раствора аммиака

Термохимическое уравнение реакции:



Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,5 Моль/л раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- индикатор фенолфталеин;
- спиртовка;
- спички.

Экспериментальная часть

Налейте в пробирку 2 мл 0,5 моль/л раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и добавьте туда же несколько капель раствора фенолфталеина. Запишите наблюдения (какова окраска фенолфталеина в щелочной среде).

Нагрейте пробирку на спиртовке до изменения окраски. Запишите наблюдения (как изменилась интенсивность окраски индикатора в растворе после нагрева). Как влияет повышение температуры на степень диссоциации гидрата аммония?

6. Измерение pH растворов сильных электролитов***Необходимые реактивы и принадлежности***

- 0,1 Моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- мерные колбы на 50 мл;
- pH-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами;
- шесть химических стаканов на 50 мл;
- мерные пипетки на 5 мл.

Экспериментальная часть

Перед проведением эксперимента ознакомьтесь с инструкцией по работе на pH-метре и проведите его калибровку.

А. Приготовьте методом разведения по 50 мл 0,01 и 0,001 моль/л растворов HCl, используя в качестве исходного 0,1 моль/л раствор. Для приготовления 0,01 моль/л раствора кислоты с помощью мерной пипетки налейте в мерную колбу на 50 мл 5 мл 0,1 моль/л кислоты, добавьте дистиллированную воду до половины объема колбы и перемешайте раствор. Затем добавьте воды до $\frac{3}{4}$ объема колбы, вновь перемешайте. После этого доведите объем раствора до метки и перемешайте его, закрыв колбу пробкой. Аналогичным образом приготовьте 0,001 моль/л раствор кислоты из ее 0,01 моль/л раствора.

Исходный 0,1 моль/л раствор HCl и приготовленные 0,01 и 0,001 моль/л растворы налейте в стаканчики на 50 мл примерно на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ их объема. Измерьте pH растворов с помощью pH-метра.

Внимание! Глубина погружения измерительного электрода в раствор должна быть не менее ~25 мм, при этом электрод не должен касаться ни дна, ни стенок стакана.

Результаты измерения pH 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л растворов HCl занесите в таблицу (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Концентрация HCl, моль/л	Экспериментальное значение pH	Расчетное значение pH
0,1		
0,01		
0,001		

Как согласуются между собой экспериментальные значения pH 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л растворов HCl с теоретическими значениями для этих растворов?

Можно ли утверждать, что разбавление раствора HCl в 10 раз приводит к изменению pH на единицу?

Б. Приготовьте по 50 мл 0,01 и 0,001 моль/л растворов $NaOH$ по методике, описанной ранее. В качестве исходного используйте 0,1 моль/л раствор $NaOH$.

Проведите измерение pH исходного и приготовленных растворов с помощью pH -метра. Результаты опыта занесите в таблицу, аналогичную представленной выше.

Как согласуются между собой экспериментальные значения pH 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л растворов с теоретическими значениями для этих растворов 13, 12 и 11 соответственно?

Можно ли утверждать, что разбавление раствора $NaOH$ в 10 раз приводит к изменению pH на единицу?

7. Влияние ионной силы раствора на pH хлороводородной (соляной) кислоты

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,01 Моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- насыщенный раствор сульфата натрия Na_2SO_4 или калия K_2SO_4 ;
- pH -метр с измерительным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения;
- две мерные пипетки;
- химический стакан на 50 мл.

Экспериментальная часть

Налейте в стаканчик 30 мл 0,01 моль/л раствора HCl , измерьте pH этого раствора с помощью pH -метра. Затем, добавляя по каплям с помощью мерной пипетки насыщенный раствор Na_2SO_4 или K_2SO_4 , добейтесь заметного изменения pH раствора (не менее чем на 0,05). Отметьте объем прибавленного раствора. Результаты измерений запишите по форме, представленной в табл. 3.3.

Таблица 3.3

№ п/п	Название величины	Единица измерения	Значение
1	Объем раствора HCl	мл	
2	Концентрация ионов H^+	моль/л	
3	pH раствора		

4	Объем насыщенного раствора соли	мл	
5	Общий объем раствора	мл	
6	Концентрация ионов H^+ после добавления соли	моль/л	
7	Рассчитанное значение pH раствора после добавления соли		
8	Экспериментальное значение pH		
9	Ионная сила раствора: до добавления соли после добавления соли		

Почему при прибавлении насыщенного раствора соли Na_2SO_4 или K_2SO_4 к 0,01 моль/л раствору HCl происходит изменение pH?

Рассчитайте концентрацию ионов H^+ в растворе после добавления насыщенного раствора соли.

Соответствует ли значение pH раствора после добавления соли вычисленной концентрации ионов H^+ ? Если нет, объясните, почему.

8. Измерение pH растворов слабых электролитов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH ;
- 0,1 моль/л раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$;
- три мерные колбы на 50 мл;
- pH-метр с измерительным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения;
- три мерные пипетки на 5 мл;
- шесть химических стаканов на 50 мл.

Экспериментальная часть

А. Приготовьте по 50 мл 0,01 и 0,001 моль/л растворов уксусной кислоты CH_3COOH , используя в качестве исходного 0,1 моль/л раствор по методике, описанной в опыте 6. Исходный 0,1 моль/л раствор уксусной кислоты CH_3COOH и приготовленные 0,01 и 0,001 моль/л ее растворы налейте в стаканчики на 50 мл примерно на $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ их объема. Измерьте pH растворов с помощью pH-метра. Результаты измерения pH 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л растворов уксусной кислоты CH_3COOH представьте (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Концентрация CH_3COOH , моль/л	$\text{pH}_{\text{эксп}}$	Степень диссоциа- ции, α	Константа диссоциации, $K_{\text{Д эксп}}$	$\text{pH}_{\text{теор}}$
0,1				
0,01				
0,001				

Рассчитайте константу и степень диссоциации уксусной кислоты в растворах различной концентрации.

Как зависит степень диссоциации кислоты от ее концентрации? Вывод сделайте на основании проведенных расчетов.

От каких факторов зависит степень диссоциации кислоты?

Б. Приготовьте, согласно методике, описанной в опыте 6, по 50 мл 0,01 и 0,001 моль/л водных растворов аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, используя в качестве исходного 0,1 моль/л раствор.

Исходный 0,1 моль/л водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и приготовленные 0,01 и 0,001 моль/л его растворы налейте в стаканчики на 50 мл примерно на $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ их объема. Измерьте pH растворов с помощью pH-метра.

Результаты измерения pH 0,1; 0,01 и 0,001 моль/л водных растворов аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ занесите в таблицу, аналогичную представленной выше.

Рассчитайте константу и степень диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водных растворах различной концентрации.

Как зависит степень диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от его концентрации? Вывод сделайте на основании своих расчетов.

От каких факторов зависит степень диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

9. Получение малорастворимых соединений

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 0,1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- 0,1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- 0,1 моль/л раствор хромата калия K_2CrO_4 ;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

Поместите в три пробирки по 3 мл 0,1 моль/л раствора нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, затем добавьте в одну пробирку 3—4 мл 0,1 моль/л раствора KI , в другую — столько же

Таблица 3.5

Вещество	ПР	Равновесная концентрация ионов Pb^{2+} , моль/л	Объем воды, необходимый для растворения 1 г вещества, л
PbI_2			
$PbCrO_4$			
PbS			

0,1 моль/л раствора K_2CrO_4 , в третью — 0,1 моль/л раствора Na_2S . Отметьте цвет образовавшихся осадков.

Исходя из значений ПР полученных соединений (для PbI_2 — $1,34 \cdot 10^{-8}$, для $PbCrO_4$ — $1,18 \cdot 10^{-14}$ и для PbS — $2,51 \cdot 10^{-27}$), вычислите для каждого концентрацию ионов Pb^{2+} , соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. Вычислите также объем воды, необходимый для растворения 1 г каждого вещества. Результаты вычислений представьте (табл. 3.5).

В выводе сравните растворимость полученных соединений свинца и ответьте на вопрос: какой анион — I^- , CrO_4^{2-} или S^{2-} — является наиболее чувствительным реактивом на катионы свинца в качественном анализе?

10. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида бария $BaCl_2$;
- 0,1 моль/л раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$;
- 0,1 моль/л раствор хромата калия K_2CrO_4 ;
- три пробирки;
- пипетка.

Экспериментальная часть

Получите осадок оксалата бария BaC_2O_4 взаимодействием в пробирке 4 мл 0,1 моль/л раствора хлорида бария $BaCl_2$ и 6 мл 0,1 моль/л раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Дайте раствору отстояться. Прозрачный раствор перенесите пипеткой или слейте в две чистые пробирки по 3—4 мл в каждую. В одну из них добавьте 1—2 мл 0,1 моль/л раствора оксалата аммония, чтобы убедиться в полноте осаждения ионов Ba^{2+} ионами $C_2O_4^{2-}$. В другую пробирку добавьте 3—4 мл 0,1 моль/л раствора хромата калия K_2CrO_4 . Какое вещество выпадает в осадок?

Опишите опыт и напишите уравнения реакций. По произведениям растворимости оксалата и хромата бария, которые соответственно равны $1,49 \cdot 10^{-7}$ и $1,18 \cdot 10^{-10}$, объясните образование осадка BaCrO_4 после осаждения из раствора ионов Ba^{2+} в виде BaC_2O_4 . В выводе укажите, каким реактивом наиболее полно осаждаются ионы бария из раствора.

11. Дробное осаждение

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 0,1 моль/л раствор хлорида натрия NaCl ;
- 0,1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- три пробирки;
- пипетка.

Экспериментальная часть

В двух пробирках получите отдельно хлорид и йодид свинца(II) (PbCl_2 и PbI_2), прибавляя к 0,1 моль/л растворам KI и NaCl 0,1 моль/л раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Отметьте цвет образовавшихся осадков. В третью пробирку внесите 4 мл 0,1 моль/л раствора йодида калия KI и столько же раствора хлорида натрия NaCl . Добавьте по каплям 0,1 моль/л раствор нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С какими ионами (I^- или Cl^-) в первую очередь взаимодействуют катионы Pb^{2+} ? Налейте избыток нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Дайте осадку отстояться. Что наблюдается?

В отчете опишите опыт и наблюдаемые явления. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните (с учетом соответствующих значений ПР) последовательность образования осадков при добавлении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ к раствору, содержащему хлорид- и йодид-ионы. Сделайте вывод о практическом значении дробного осаждения ионов.

12. Получение и растворение малорастворимых веществ

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

В одну пробирку поместите 5–6 мл 0,1 моль/л раствора сульфата железа(II) FeSO_4 , а во вторую — столько же миллилитров 0,1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 . В обе пробирки добавьте по несколько миллилитров 0,1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . К полученным осадкам сульфидов FeS и CuS прилейте хлороводородную (соляную) кислоту. Какой из осадков растворился в кислоте?

Напишите уравнения всех проведенных реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Объясните различие в растворимости осадков, используя значения ПР сульфида железа(II) FeS ($5 \cdot 10^{-18}$) и сульфида меди(II) CuS ($6,3 \cdot 10^{-36}$).

13. Перевод одного осадка в другой

На основании правила выпадения осадка произведите расчет, который покажет, можно ли превратить белый осадок карбоната кадмия(II) CdCO_3 в желтый (или оранжевый) осадок сульфида кадмия(II) CdS , добавлением 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . Соответствующие значения ПР: $5,2 \cdot 10^{-12}$ и $7,9 \cdot 10^{-27}$. Проведите экспериментальную проверку правильности произведенных расчетов.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата кадмия(II) CdSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- пробирка.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 1 мл 0,1 моль/л раствора сульфата кадмия(II) CdSO_4 и прилейте к нему 2 мл 0,1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Отметьте цвет образовавшегося осадка, а затем по каплям добавляйте туда же раствор сульфида натрия Na_2S с концентрацией 1 моль/л, каждый раз встряхивая пробирку. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Сделайте вывод о правильности (или неправильности) ваших теоретических предположений.

14. Определение pH растворов различных солей

При растворении большинства солей в воде происходит реакция их гидролиза (взаимодействия с водой), сопровождающаяся изменением pH раствора.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида калия KCl;
- 0,1 моль/л раствор сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$;
- 0,1 моль/л раствор нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$;
- 0,1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- рН-метр с измерительным стеклянным водородным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения;
- химический стакан на 50 мл.

Экспериментальная часть

С помощью рН-метра определите рН 0,1 моль/л растворов хлорида калия KCl, сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и карбоната натрия Na_2CO_3 , последовательно наливая 20–30 мл растворов в стаканчик и опуская в него измерительные электроды. Результаты опыта представьте (табл. 3.6).

Таблица 3.6

№ п/п	Формула соли	рН	Среда
1	KCl		
2	$Al_2(SO_4)_3$		
3	$Pb(NO_3)_2$		
4	Na_2CO_3		

Сделайте вывод о том, у каких солей гидролиз наблюдается, а у каких нет. Какой тип гидролиза (по катиону или по аниону) имеет место? Напишите уравнения гидролиза указанных солей в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

15. Изучение влияния заряда катиона на полноту гидролиза по катиону

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата железа(II) $FeSO_4$;
- 0,1 моль/л раствор хлорида железа(III) $FeCl_3$;
- рН-метр с измерительным стеклянным водородным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения;
- химический стакан на 50 мл.

Экспериментальная часть

С помощью рН-метра определите рН 0,1 моль/л растворов $FeSO_4$ и $FeCl_3$, последовательно наливая 20–30 мл

растворов в стаканчик и опуская в него измерительные электроды. Какая из двух солей гидролизруется сильнее и почему? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени.

16. Влияние силы кислоты, образующей соль, на степень гидролиза соли

Необходимые реактивы и принадлежности

- Сульфит натрия Na_2SO_3 ;
- карбонат натрия Na_2CO_3 ;
- сульфат натрия Na_2SO_4 ;
- дистиллированная вода;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

В три пробирки налейте дистиллированной воды на $\frac{2}{3}$ их объема. В первую пробирку внесите несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 , во вторую — карбоната натрия Na_2CO_3 , в третью — сульфата натрия Na_2SO_4 . В каждую пробирку добавьте по одной капле фенолфталеина. Обратите внимание на интенсивность окраски растворов. Для какой соли степень гидролиза больше? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза изучаемых солей по первой ступени.

17. Изучение влияния условий проведения гидролиза на полноту его протекания

Необходимые реактивы и принадлежности

- Концентрированный раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- дистиллированная вода;
- пробирка;
- стакан на 50 мл;
- рН-метр с измерительным стеклянным водородным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения;
- спиртовка;
- спички.

Экспериментальная часть

А. Влияние концентрации

В стакан на 50 мл налейте 20 мл концентрированного раствора хлорида железа(III) FeCl_3 . Измерьте с помощью рН-метра рН этого раствора. Затем разбавьте концентрированный раствор хлорида железа(III) FeCl_3 в 3–4 раза дистиллированной водой и снова измерьте его рН. Напи-

шите уравнения гидролиза по первой и второй ступеням в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Сделайте вывод о влиянии концентрации соли на полноту ее гидролиза.

Б. Влияние температуры

В пробирку на треть ее объема налейте раствор хлорида железа(III) FeCl_3 и прокипятите его несколько минут на спиртовке. Что наблюдается? Почему раствор при кипячении становится мутным?

Напишите уравнения гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде по всем ступеням, имея в виду, что вторая и третья ступени гидролиза возможны при нагревании.

Сделайте общий вывод о влиянии концентрации раствора соли и температуры на полноту протекания гидролиза солей.

18. Взаимное усиление гидролиза двух солей

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 0,1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

К 5—6 мл 0,1 моль/л раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте такой же объем 0,1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдайте образование осадка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделение пузырьков углекислого газа CO_2 . Повторите опыт в другой пробирке с использованием 0,1 моль/л растворов сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфида натрия Na_2S . Определите по запаху, какой газ при этом выделяется.

Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде и объясните, почему в реакциях образуются не карбонат алюминия (в первой пробирке) и не сульфид алюминия (во второй пробирке), а гидроксид алюминия (в обеих пробирках).

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

4.1. Теоретическая часть

Химические реакции, в которых происходит переход электронов от одних атомов, групп или молекул к другим, называют окислительно-восстановительными реакциями (ОВР). Для удобства написания этих реакций введено понятие *степень окисления* (СО), под которой понимают гипотетический (формальный) заряд атома в молекуле, вычисленный из расчета, что связь в молекуле носит ионный характер.

При этом условно предполагается, что при образовании каждой химической связи происходит полный переход электрона от одного атома (менее электроотрицательного) к другому (более электроотрицательному). Атом, отдавший электроны, приобретает положительный заряд, присоединивший — отрицательный. Величина этого условного заряда атома определяется числом отданных или принятых им электронов.

В молекулах простых веществ (металлов и неметаллов), содержащих неполярные связи, степени окисления атомов равны нулю: H_2^0 , O_2^0 , N_2^0 , Fe^0 , Al^0 и т.д. В молекулах сложных веществ степени окисления атомов имеют положительные и отрицательные значения. Степени окисления атомов металлов в молекулах сложных веществ всегда положительны.

Степень окисления обозначают над символом атома надстрочным индексом в виде знака (+ или –) и цифры, а иногда как индекс справа вверху, указывающий формальную величину заряда, например: H^{+1} , Cu^{+2} , S^{+6} , O^{-2} .

В молекулах сложных веществ постоянные степени окисления проявляют атомы следующих элементов: фтора

F^{-1} ; кислорода O^{-2} (за исключением фторидов OF_2 , пероксидов H_2O_2 и надпероксидов KO_2), водорода H^{+1} (за исключением гидридов металлов, например: KH ; CaH_2 и т.п.); все металлы первой группы: Me^{+1} (Na^{+1} , K^{+1} , $Li^{+1}...$) и металлы второй группы: Me^{+2} (Be^{+2} , Ca^{+2} , $Mg^{+2}...$).

Атомы большинства элементов имеют переменные степени окисления, которые можно легко рассчитать по составу молекул или ионов, исходя из известных степеней окисления атомов и зарядов ионов.

Для этого используют простые правила: сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю и сумма степеней окисления всех атомов в сложных ионах равна их заряду.

Пример 4.1.

Определите степени окисления атомов в ионах: NH_4^+ , NO_2^- и в молекулах: $K_2Cr_2O_7$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Решение.

$$(NH_4)^+: x + 4 \cdot (+1) = +1, \quad \Rightarrow x = -3;$$

$$(NO_2)^-: x + 2 \cdot (-2) = -1, \quad \Rightarrow x = +3;$$

$$K_2Cr_2O_7: 2 \cdot (1+) + 2x + 7 \cdot (-2) = 0, \quad \Rightarrow x = +6;$$

$$Ca(H_2PO_4)_2: (+2) + 2 \cdot [2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2)] = 0, \quad \Rightarrow 2 + 4 + 2x - 16 = 0 \Rightarrow x = +5.$$

или через степень окисления металла (кальция) определяется заряд аниона соли (y) и далее степень окисления атома фосфора (x):

$$Ca(HPO_4)_2: (+2) + 2y = 0, \quad \Rightarrow y = -1;$$

$$(H_2PO_4)^-: 2(+1) + x + 4 \cdot (-2) = -1, \quad \Rightarrow x = +5.$$

В молекуле сульфата железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$ содержатся атомы двух элементов с переменными степенями окисления: Fe и S. Заряд аниона серной кислоты $(SO_4)^{2-}$ известен, поэтому

$$Fe_2(SO_4)_3: 2x + 3 \cdot (-2) = 0, \quad \Rightarrow x = +3;$$

$$(SO_4)^{2-}: y + 4 \cdot (-2) = -2, \quad \Rightarrow y = +6.$$

Максимальная (высшая) степень окисления элемента определяется числом валентных электронов в нейтральном атоме, которые он может отдать в ходе реакции, например: P^{+5} , Cl^{+7} , Mn^{+7} , Cr^{+6} .

Минимальная (низшая) степень окисления определяется числом электронов, которые может присоединить нейтральный атом до образования устойчивой электронной структуры ближайшего инертного газа ns^2np^6 . Причем у атомов металлов она равна нулю. Например: в молекуле сероводорода H_2S степень окисления атома серы S равна -2 (может принять два электрона на p -подуровень), а в молекуле аммиака NH_3 степень окисления атома азота N равна -3 (может принять три электрона на p -подуровень).

Частицы (атомы, молекулы, ионы и т.п.), отдающие электроны в результате окислительно-восстановительной реакции, называются *восстановителями*. При этом величина их степени окисления возрастает.

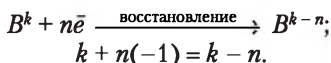


$$x - n(-1) = x + n.$$

Например: $Ca^0 - 2\bar{e} = Ca^{+2}$; $H_2^0 - 2\bar{e} = 2H^{+1}$; $2I^{-1} - 2\bar{e} = I_2^0$.

Процесс отдачи электронов в окислительно-восстановительной реакции называется *окислением*.

Частицы (атомы, молекулы, ионы и т.п.), принимающие электроны в результате окислительно-восстановительной реакции, называются *окислителями*. При этом величина их степени окисления падает.



Например: $S^0 + 2\bar{e} = S^{-2}$; $Cl_2^0 + 2\bar{e} = 2Cl^{-1}$; $S^{+6} + 8\bar{e} = S^{-2}$.

Процесс присоединения электронов в окислительно-восстановительной реакции называется *восстановлением*.

Таким образом, в результате окислительно-восстановительной реакции происходит обмен электронами: восстановитель отдает электроны и окисляется, а окислитель эти же самые электроны принимает и восстанавливается.

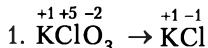
Определить число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления атомов, можно по изменению их степеней окисления.

Пример 4.2.

Окислением или восстановлением атомов хлора сопровождаются следующие превращения молекул: 1) $KClO_3 \rightarrow KCl$; 2) $HCl \rightarrow Cl_2$; 3) $HCl \rightarrow AlCl_3$. Определите число электронов, участвующих в этих процессах. Окислительные или восстановительные свойства проявляют в этих превращениях атомы хлора?

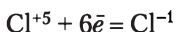
Решение.

Определим степени окисления атомов хлора в молекулах:

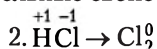


Степень окисления атома хлора уменьшается; процесс — восстановление (присоединение электронов): $\text{Cl}^{+5} + x\bar{e} = \text{Cl}^{-1}$

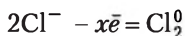
$$+5 + x(-1) = -1 \Rightarrow x = 6;$$



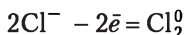
Таким образом, атом хлора в KClO_3 — окислитель (хлорат калия проявляет окислительные свойства).



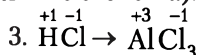
Степень окисления атома хлора увеличивается; процесс — окисление (потеря электронов). Уравниваем число атомов хлора и рассчитываем число электронов:



$$2(-1) - x(-1) = 2 \cdot 0 \Rightarrow x = 2;$$



Атом хлора в молекуле HCl — восстановитель (хлороводород проявляет восстановительные свойства).



Степень окисления атомов хлора в процессе этого превращения не изменяется. Поэтому ни окисления, ни восстановления (передачи электронов) не происходит. Следовательно, данная реакция не относится к классу окислительно-восстановительных.

Атом элемента в высшей степени окисления не способен более отдавать электроны, а может лишь их принимать, т.е. проявляет только окислительные свойства. Атом элемента в низшей степени окисления не в состоянии принимать электроны, а может лишь их отдавать, поэтому проявляет только восстановительные свойства. Атомы в промежуточной степени окисления могут как принимать электроны (вплоть до минимальной степени окисления), проявляя окислительные свойства, так и отдавать электроны (вплоть до максимальной степени окисления), проявляя восстановительные свойства.

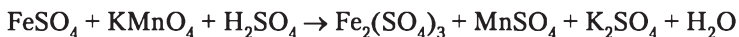
Например, в молекуле азотной кислоты HNO_3 атом N^{+5} (высшая степень окисления) — только окислитель, в моле-

куле аммиака NH_3 , атом N^{-3} (низшая степень окисления) — только восстановитель, а в молекуле нитрита натрия NaNO_2 , атом азота имеет промежуточную степень окисления (N^{+3}) и может быть либо окислителем, либо восстановителем.

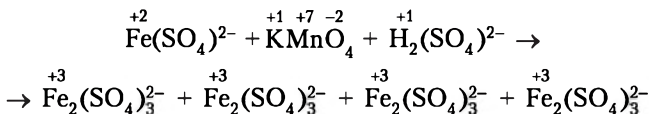
Число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, должно быть одинаковым (так как осуществляется обмен одними и теми же электронами). На этом принципе электронного баланса основаны различные методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Наиболее простым является метод составления уравнений ОВР, в котором предполагается изменение степеней окисления отдельных атомов, входящих в молекулы. Его обычно называют методом *электронного баланса*. Для использования этого метода желательно иметь полную схему реакции (знать формулы исходных веществ и продуктов реакции).

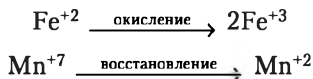
Рассмотрим *методику составления уравнений ОВР методом электронного баланса* на конкретном примере взаимодействия сульфата железа(II) с перманганатом калия. Схема реакции:



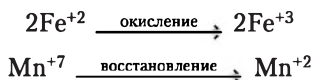
1. Рассчитаем степени окисления атомов во всех молекулах, учитывая заряд сульфат-иона (SO_4)²⁻:



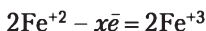
2. Выберем атомы, изменяющие степени окисления (с учетом их числа в исходных и конечных молекулах):



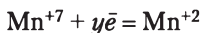
3. Уравняем число выбранных атомов (оно не увеличивается и не уменьшается):



4. Определим число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления:

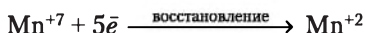
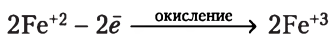


$$2 \cdot (+2) - x \cdot (-1) = 2 \cdot (+3) \Rightarrow x = 2;$$

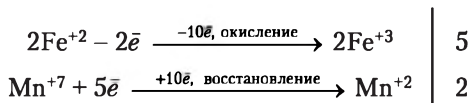


$$+7 + y \cdot (-1) = +2 \Rightarrow y = 5,$$

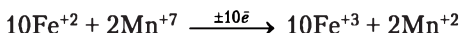
и запишем электронные уравнения:



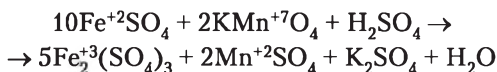
5. Уравняем число отданных и принятых электронов до наименьшего общего кратного, умножая уравнения реакций окисления и восстановления на соответствующие коэффициенты:



6. Составим суммарное уравнение электронного баланса:



7. Зафиксируем соотношение между атомами из уравнения электронного баланса при помощи простановки соответствующих коэффициентов в исходной схеме:



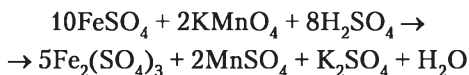
Эти коэффициенты далее изменять нельзя, иначе нарушится электронный баланс. В уравнении коэффициенты, равные единице, не указывают.

8. Подбором коэффициентов уравняем числа оставшихся атомов в последовательности: атомы металлов, неметаллов, водорода и кислорода.

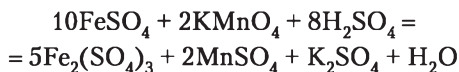
В левой части уравнения два атома калия, столько же должно быть и в правой, т.е. коэффициент перед K_2SO_4 равен единице:



В правой части уравнения 18 атомов серы ($5 \cdot 3 + 2 + 1$). Столько же должно быть в левой, т.е. коэффициент перед H_2SO_4 равен 8 ($18 - 10$):



В левой части уравнения 16 атомов водорода, столько же должно быть в правой части, т.е. коэффициент перед H_2O равен восьми:



Проверим баланс по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:

$$10 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 8 \cdot 4 = 80 = 5 \cdot 4 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 1 \cdot 4 + 8.$$

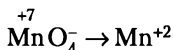
9. Обозначим окислитель и восстановитель (эти понятия обычно распространяют не только на атомы, но и на молекулы, их содержащие):

окислитель (присоединяет электроны) — атомы Mn^{+7} (и содержащий их перманганат калия KMnO_4),

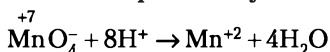
восстановитель (отдает электроны) — атомы Fe^{+2} (и сульфат железа(II) FeSO_4).

Другим методом составления уравнений ОВР является *метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций)*, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды. Для уравнивания ионной полуреакции используют ионы H^+ , OH^- , а также воду.

В данном примере реакция протекает в *кислой среде* (H_2SO_4), а ион MnO_4^- превращается в ион Mn^{+2} :



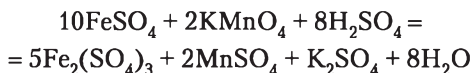
Необходимо уравнивать кислород. В кислой среде присутствуют ионы водорода H^+ , которые связывают несбалансированные атомы кислорода в воду. Таким образом, четыре атома кислорода должны связаться в четыре молекулы воды, для чего требуется восемь ионов водорода. Поэтому в левую часть полуреакции на четыре избыточных атома кислорода добавим восемь ионов водорода, при этом в правой части образуются четыре молекулы воды:



Исходя из этих рассуждений, ионно-электронный баланс данной реакции имеет вид

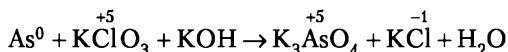
окислитель	$\overset{+7}{\text{MnO}_4^-} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} =$ $= \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	2 процесс восстановления
восстановитель	$2\text{Fe}^{+2} - 2\bar{e} = 2\text{Fe}^{+3}$	5 процесс окисления

суммарно $10\text{Fe}^{+2} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 10\text{Fe}^{+3} + 2\text{Mn}^{+2} + 8\text{H}_2\text{O}$

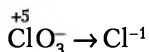


Аналогичные рассуждения можно провести и для ОВР, протекающих в щелочной или нейтральной среде.

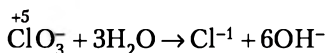
Рассмотрим реакцию, протекающую в *щелочной среде* по следующей схеме:



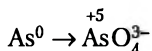
Напишем схему полуреакции восстановления:



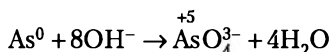
Уравняем кислород, учитывая, что в щелочной среде присутствуют ионы OH^- и молекулы воды. Два иона OH^- компенсируют один атом кислорода. В правой части уравнения не хватает трех атомов кислорода, которые могут быть компенсированы введением шести ионов OH^- . Для компенсации появившихся в правой части уравнения атомов водорода в левую часть уравнения необходимо добавить три молекулы воды:



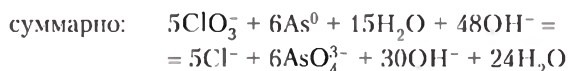
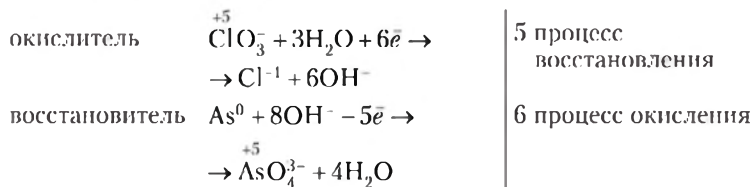
Напишем схему полуреакции окисления:



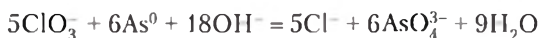
Компенсируем недостаток четырех атомов кислорода в левой части уравнения введением восьми ионов OH^- . Для компенсации появившихся в левой части уравнения атомов водорода в правую часть уравнения необходимо добавить четыре молекулы воды:



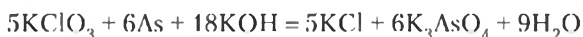
Исходя из этих рассуждений, ионно-электронный баланс данной реакции имеет вид



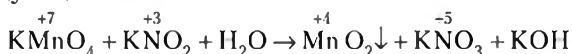
После сокращения получим



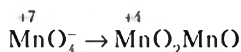
Молекулярное уравнение данной реакции выглядит следующим образом:



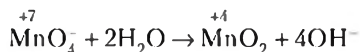
Рассмотрим реакцию, протекающую в *нейтральной среде* по следующей схеме:



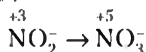
Напишем схему полуреакции восстановления:



Уравняем кислород, учитывая, что в нейтральной среде компенсировать избыток или недостаток кислорода могут только молекулы воды. Введем в левую часть уравнения столько молекул воды, на сколько отличаются по кислороду две части уравнения, т.е. две молекулы воды. Для компенсации появившихся в левой части уравнения атомов водорода в правую часть уравнения необходимо добавить четыре иона OH^- :

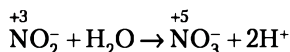


Напишем схему полуреакции окисления:

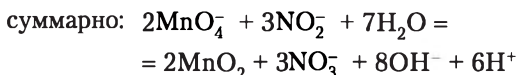
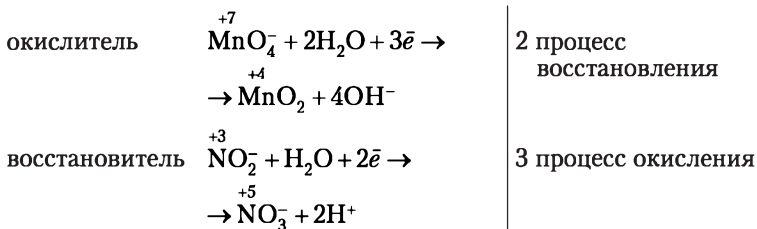


Компенсируем недостаток одного атома кислорода в левой части уравнения введением молекулы воды.

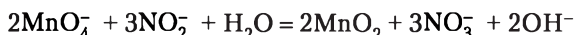
Для компенсации появившихся в левой части уравнения атомов водорода в правую часть уравнения необходимо добавить два иона H^+ :



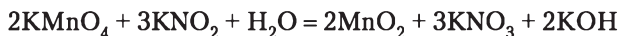
Исходя из этих рассуждений, ионно-электронный баланс данной реакции имеет вид



После сокращения с учетом взаимодействия ионов H^+ и OH^- с образованием шести молекул воды получим



Молекулярное уравнение данной реакции выглядит следующим образом:



Типы окислительно-восстановительных реакций

В зависимости от того, между атомами каких молекул осуществляется переход электронов, ОВР подразделяют на межмолекулярные, внутримолекулярные, реакции диспропорционирования и контрдиспропорционирования.

В *межмолекулярных* ОВР атомы-окислители и атомы-восстановители находятся в молекулах различных веществ. К этому типу относится большинство ОВР, например реакции, рассмотренные выше.

Во *внутримолекулярных* ОВР атомы окислителя и восстановителя содержатся в одной молекуле, например в реакции разложения нитрата аммония:

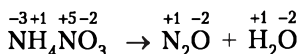


В этой реакции и окислитель (присоединяет электроны) — атом N^{+5} , и восстановитель (отдает электроны) — атом N^{-3} содержатся в одной молекуле NH_4NO_3 .

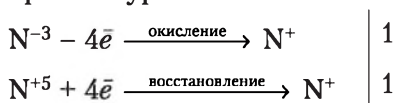
Степени окисления атомов азота в молекуле нитрата аммония NH_4NO_3 находим из зарядов ионов:

$$(NH_4)^{+}: x + 4 \cdot (+1) = +1, \Rightarrow x = -3;$$

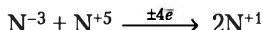
$$(NO_3)^{-}: y + 3 \cdot (-2) = -1, \Rightarrow y = +5;$$



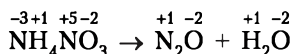
Выберем атомы, изменяющие степени окисления, рассчитаем число отдаваемых и принимаемых электронов, составим электронные уравнения:



и суммарное уравнение электронного баланса:



Расставим коэффициенты в исходной схеме:

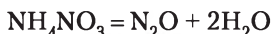


Уравняем число атомов водорода (четыре слева, столько же должно быть справа — в двух молекулах или молях H_2O):

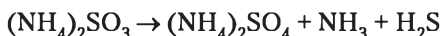


и проверим баланс по числу атомов кислорода ($1 \cdot 3 = 1 + 2$).

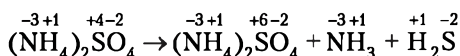
Итоговое уравнение реакции



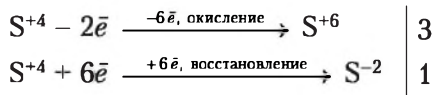
В ОВР *диспропорционирования* и окислителем, и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в промежуточной степени окисления, например при разложении сульфита аммония:



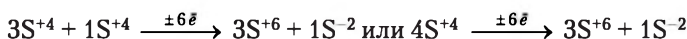
Рассчитаем степени окисления всех атомов:



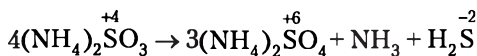
В левой части схемы уравнивания степень окисления изменяют только атомы S^{+4} , находящиеся в промежуточной степени окисления, из которых образуются и атомы S^{+6} , и атомы S^{-2} . Составим электронные уравнения, уравнием число отдаваемых и принимаемых электронов до наименьшего общего кратного:



Суммарное уравнение электронного баланса:



Проставим необходимые для соблюдения электронного баланса коэффициенты в исходную схему:



Уравнием число атомов азота, поставив коэффициент 2 перед NH_3 :

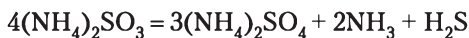


Проверим баланс по числу атомов водорода:

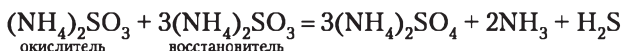
$$4 \cdot 4 \cdot 2 = 32 = 3 \cdot 4 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 1 \cdot 2,$$

и по числу атомов кислорода: $4 \cdot 3 = 3 \cdot 4$.

Итоговое уравнение:



Уравнение данной реакции можно представить также в виде



Таким образом, в этой реакции одна молекула или моль молекул сульфита аммония $(NH_4)_2SO_3$ (атом S^{+4} восстанавливается до S^{-2} , присоединяя шесть электронов) окисляет три молекулы или три моля молекул $(NH_4)_2SO_3$ (атомы S^{+4} окисляются до S^{+6} , отдавая шесть электронов). И атом окислителя, и атомы восстановителя — атомы одного и того же элемента (серы) — содержатся в разных молекулах одного и того же вещества — сульфита аммония $(NH_4)_2SO_3$.

4.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Является ли окислительно-восстановительным процессом обжиг карбоната кальция (известняка) CaCO_3 для получения оксида кальция (негашеной извести) CaO ?

2. В каких соединениях углерод находится в максимально восстановленной форме? Чему при этом равна его степень окисления?

3. Какие степени окисления (по знаку) могут иметь металлы и неметаллы в своих соединениях?

4. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляют соединения элементов группы 15 Периодической системы элементов, имеющие степени окисления, равные -3 , $+3$ и $+5$?

5. Какой элемент является окислителем при сгорании магния в оксиде углерода(IV) CO_2 ?

6. В какой степени окисления (-2 , $+4$ или $+6$) должна находиться сера в соединении, чтобы могла произойти реакция диспропорционирования?

7. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится разложение бромида серебра AgBr под действием света?

8. Какие соединения могут быть окислителями, а какие — восстановителями? Приведите примеры.

9. Какие окислительно-восстановительные свойства может проявлять пероксид водорода H_2O_2 и почему?

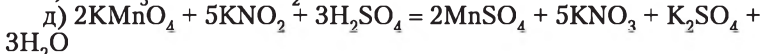
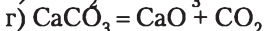
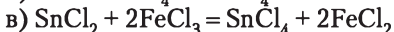
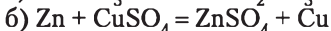
10. Может ли хлор Cl_2 проявлять восстановительные свойства? Ответ обоснуйте.

Тесты

1. Определите, в каких соединениях азот имеет высшую и низшую степень окисления: а) KNO_3 ; б) NH_3 ; в) NaNO_2 ; г) N_2 ; д) NO .

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) г, д; 3) б, в; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:



Выберите правильный ответ: 1) а, в, д; 2) б, в, д; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) б, в, г.

3. Какие из приведенных веществ: а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; б) K_2CrO_4 ; в) CrCl_3 ; г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; д) Cr_2O_3 — обладают только окислительными свойствами?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) г, д; 3) б, в; 4) б, г; 5) в, д.

4. Какова степень окисления элемента в веществе, являющемся окислителем в реакции: $4\text{HClO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 4\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$?

Выберите правильный ответ: 1) +5; 2) +3; 3) -3; 4) -2; 5) +4.

5. Какое из приведенных веществ: HCl , HClO_2 , HClO_3 , Cl_2 , HClO_4 обладает только восстановительными свойствами?

Выберите правильный ответ: 1) HCl ; 2) HClO_2 ; 3) HClO_3 ; 4) Cl_2 ; 5) HClO_4 .

6. Какова степень окисления элемента в веществе, являющемся восстановителем в реакции: $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?

Выберите правильный ответ: 1) +5; 2) +6; 3) 0; 4) -2; 5) -1.

7. Какие из приведенных веществ а) H_2S ; б) K_2MnO_4 ; в) K_2S ; г) H_2SO_4 ; д) H_2SO_3 в зависимости от условий могут быть как окислителями, так и восстановителями?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) б, г; 3) б, д; 4) а, в; 5) в, г.

8. Какие из взятых соединений способны к реакции диспропорционирования: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) H_2O_2 ; в) Cl_2 ; г) KBrO ; д) NaVO_3 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, б, в; 2) б, в, г; 3) а, г, д; 4) в, г, д; 5) г, д.

9. Расставив коэффициенты на основе электронных уравнений, определите, сколько молекул хлороводородной кислоты вступит во взаимодействие с перманганатом калия KMnO_4 , происходящее по схеме



Выберите правильный ответ: 1) 4; 2) 16; 3) 2; 4) 8; 5) 3.

10. Свинцовые пластинки опущены в водные растворы следующих солей: а) MgSO_4 ; б) NaCl ; в) CuSO_4 ; г) AlCl_3 ; д) AgNO_3 . С какими солями свинец будет реагировать?

Выберите правильный ответ: 1) в, г; 2) в, д; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, д.

4.3. Лабораторные работы

1. Окислительно-восстановительные свойства сульфита натрия Na_2SO_3

С учетом строения внешнего валентного слоя ns^2np^4 возможны следующие степени окисления атома серы в соединениях: $\text{S}^{+6} \leftarrow \text{S}^{+4} \leftarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{-2}$.

В промежуточных степенях окисления S^{+4} и S^0 сера может проявлять в реакциях свойства как окислителя, так и восстановителя.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- две пробирки;

- 0,1 моль/л раствор сульфита натрия Na_2SO_3 ;
- цилиндр на 10 мл;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- водный раствор йода I_2 .

Экспериментальная часть

А. Взаимодействие сульфита натрия Na_2SO_3 с сульфидом натрия Na_2S в кислой среде

Налейте в пробирку 2–3 мл 0,1 моль/л раствора сульфита натрия, добавьте равный объем 0,1 моль/л раствора серной кислоты, затем прилейте 3–4 мл 0,1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдайте выпадение серы.

Составьте электронные уравнения реакции.

В схеме происходящей реакции расставьте коэффициенты методом электронного баланса, отметьте изменения, происходящие в растворе:



Укажите окислитель и восстановитель.

Б. Взаимодействие сульфита натрия Na_2SO_3 с водным раствором йода I_2

Налейте в пробирку 2–3 мл водного раствора йода I_2 и затем прилейте к нему 3–4 мл 0,1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 (или прибавьте немного твердого порошкообразного сульфита натрия).

В схеме происходящей реакции расставьте коэффициенты методами электронного и ионно-электронного баланса, отметьте изменения, происходящие в растворе:



Как изменилась окраска раствора? Укажите окислитель и восстановитель.

Сформулируйте вывод.

2. Окислительные и восстановительные свойства соединений хрома

Хром ${}_{24}\text{Cr}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (подчеркнуты валентные электроны) имеет возможные степени окисления: 0; +2; +3; +6 (подчеркнуты характерные степени окисления, в прямом угольнике заключена степень окисления хрома как металла).

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 0,1 моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

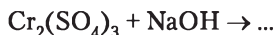
- 5%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- мерный цилиндр на 10 мл;
- 0,3 моль/л раствор нитрита натрия NaNO_2 ;
- 0,2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

А. Восстановительные свойства соединений хрома(III)

К 2—3 мл 0,1 моль/л раствора сульфата хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте избыток 0,2 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH (до растворения первоначально образующегося осадка). В полученный раствор аккуратно прилейте 2—3 мл 5%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . Отметьте изменения, происходящие в растворе.

Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия сульфата хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с гидроксидом натрия, учитывая первоначальное выпадение осадка гидроксида хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и последующее его растворение.



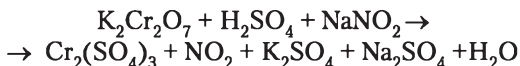
Уравняйте методом электронного баланса схему реакции гексагидроксохромата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ с пероксидом водорода H_2O_2 :



Укажите окислитель и восстановитель. Сформулируйте вывод.

Б. Окислительные свойства соединений хрома(VI)

Налейте в пробирку 2—3 мл 0,1 моль/л раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавьте равный объем 0,1 моль/л раствора серной кислоты, затем прилейте 3—4 мл 0,3 моль/л раствора нитрита натрия NaNO_2 . Отметьте изменение окраски раствора. В схеме уравнения происходящей реакции расставьте коэффициенты методом полуреакций:



Укажите окислитель и восстановитель. Сформулируйте вывод.

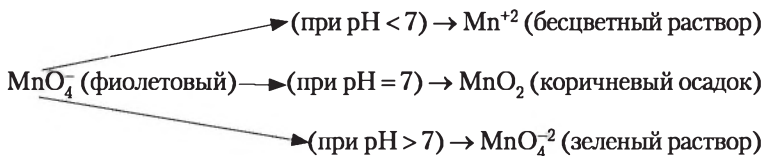
3. Окислительные свойства соединений марганца(VII)

Марганец — ${}_{25}\text{Mn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ (подчеркнуты валентные электроны) имеет возможные степени окисле-

ния: $\underline{0}$; $+2$; $+3$; $+4$; $+5$; $+6$; $+7$ (подчеркнуты характерные степени окисления, в прямоугольник выделена степень окисления марганца как металла).

В перманганате калия KMnO_4 атом марганца имеет высшую степень окисления $+7$, и поэтому данное вещество может участвовать в химических реакциях только как окислитель.

Схема восстановления перманганат-иона MnO_4^- в зависимости от pH среды представлена ниже:



Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,01 Моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- сульфит натрия Na_2SO_3
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- дистиллированная вода;
- 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

А. Реакция перманганата калия KMnO_4 с сульфитом натрия Na_2SO_3 в кислой среде ($\text{pH} < 7$)

Налейте в пробирку 1–2 мл 0,01 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 . Затем добавьте 2–3 мл 0,1 моль/л серной кислоты и прибавьте немного твердого порошкообразного сульфита натрия Na_2SO_3 до появления видимых изменений в окраске перманганата калия.

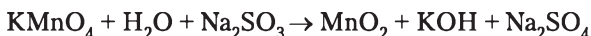
Отметьте изменение окраски раствора. Напишите электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме уравнения методом электронного баланса, обозначьте окислитель и восстановитель:



Б. Реакция перманганата калия KMnO_4 с сульфитом натрия Na_2SO_3 в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$)

Налейте в пробирку 1–2 мл 0,01 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 , затем прибавьте немного твердого порошкообразного сульфита натрия Na_2SO_3 до появления видимых изменений в окраске раствора.

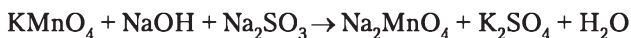
Отметьте изменения, происходящие в растворе. Напишите электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме уравнения методом полуреакций, обозначьте окислитель и восстановитель:



В. Реакция перманганата калия KMnO_4 с сульфитом натрия Na_2SO_3 в щелочной среде ($\text{pH} > 7$)

Налейте в пробирку 1–2 мл 0,01 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 . Добавьте 2–3 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH и прибавьте немного твердого порошкообразного сульфита натрия Na_2SO_3 до появления видимых изменений в окраске раствора.

Напишите электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции методом полуреакций, обозначьте окислитель и восстановитель:



Г. Диспропорционирование манганата натрия Na_2MnO_4

Наблюдайте самопроизвольное изменение окраски и появление осадка в предварительно полученном растворе манганата натрия Na_2MnO_4 , расставьте коэффициенты в схеме уравнения реакции методом электронного баланса. Обозначьте окислитель и восстановитель:



Сформулируйте вывод.

4. Окисление гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- коническая воронка;
- 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- химический стакан на 50 мл;
- фильтровальная бумага;
- штатив с кольцом;
- ножницы.

Экспериментальная часть

К 2–3 мл 0,1 моль/л раствора сульфата железа(II) FeSO_4 прилейте равный объем 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH . Отметьте изменения в окраске

раствора. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции:



Полученный осадок отфильтруйте через бумажный фильтр и наблюдайте изменение цвета осадка на фильтре вследствие окисления влажного гидроксида железа(II) Fe(OH)_2 кислородом воздуха в гидроксид железа(III) Fe(OH)_3 .

Напишите электронные и молекулярное уравнения реакции окисления-восстановления:



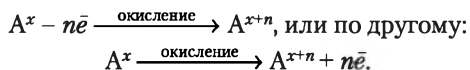
Укажите окислитель и восстановитель. Сформулируйте вывод.

5. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

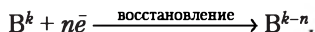
5.1. Теоретическая часть

Электрохимия изучает взаимные превращения химической и электрической энергии: возникновение электрического тока в ходе химических реакций (гальванохимия) и химические реакции, происходящие при воздействии электрического тока (электролиз).

Окисление — это процесс, сопровождающийся появлением свободных электронов, которые отдает восстановитель (А):



В процессе восстановления происходит присоединение электронов окислителем (В):



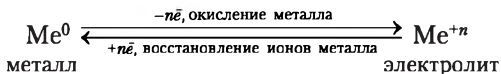
Процессы окисления и восстановления в электрохимии протекают на границе раздела фаз (твердая — жидкая) и называются *электродными процессами*. *Электродом* в электрохимии называют проводник с электронной проводимостью, находящийся в контакте с ионным проводником. Электронной проводимостью обладают металлы и сплавы, графит, некоторые оксиды и полупроводниковые материалы (проводники первого рода). Ионной проводимостью обладают растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты (проводники второго рода).

Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется *анодом*, а электрод, на котором протекает процесс восстановления — *катодом*.

5.1.1. Понятие об электродном потенциале

Если в качестве электрода используется какой-либо металл, находящийся в контакте с электролитом, то

в результате происходящего взаимодействия на границе металл — электролит устанавливается окислительно-восстановительное равновесие. При этом катионы переходят из металла в приповерхностный слой электролита, оставляя электроны в металле (окисление), или наоборот: катионы из электролита, присоединяя электроны с поверхности металла, осаждаются на металлическом электроде (восстановление):



Если протекает прямой процесс, то после установления равновесия поверхность металла приобретает некоторый отрицательный заряд (за счет остающихся в металле при его окислении электронов), а приповерхностный слой электролита — положительный заряд, а если обратный — металл приобретает положительный заряд (за счет адсорбирующихся на поверхности катионов), а приповерхностный слой электролита — отрицательный (за счет притягиваемых анионов электролита).

Таким образом, на границе металл — электролит возникает *двойной электрический слой* — тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. Двойной электрический слой всегда характеризруется некоторой величиной *равновесного электродного потенциала*.

Очевидно, что величина электродного потенциала металла в первую очередь зависит от природы металла, так как способность к окислению разных металлов может существенно различаться. На состояние равновесия на поверхности, а следовательно, и величину электродного потенциала металла влияют концентрация ионов этого металла в растворе, особенности взаимодействия ионов с молекулами растворителя и температура.

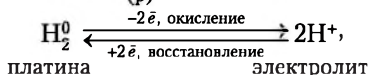
Непосредственно измерить абсолютную величину электродного потенциала нельзя. Поэтому измеряют его относительное значение как разность потенциалов, выраженную в вольтах (В), между конкретным электродом и электродом сравнения.

Если погрузить металл в водный раствор, содержащий его ионы с концентрацией 1 моль/л при 25 °С и давлении 1 атм = 1,01 · 10⁵ Па (*стандартные условия*), то устанавливающийся при этих условиях потенциал будет *стандартным электродным потенциалом данного металла*.

Стандартные потенциалы обозначают с указанием окисленной («Ox») и восстановленной («Red») форм: $E^0_{\text{Ox/Red}}$, например, $E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}$.

Величины *стандартных электродных потенциалов металлов* определяют по отношению к *стандартному водородному электроду*, который представляет собой платиновую пластину, покрытую губчатой платиной («платиновой чернью»), находящуюся в водном растворе кислоты с концентрацией (активностью) ионов водорода 1 моль/л. На пластине адсорбируется направляемый на нее через раствор газообразный водород (H_2) при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па.

На поверхности платины между адсорбированными молекулами $\text{H}^0_{2(\text{r})}$ и ионами $\text{H}^+_{(\text{p})}$ устанавливается равновесие:



и возникает потенциал, величину которого *условно* принимают равной нулю ($E^0_{2\text{H}^+/\text{H}^0_2} = 0$ В). Схема установки для измерения значений стандартных электродных потенциалов металлов представлена на рис. 5.1.

Большой вклад в определение стандартных электродных потенциалов различных металлов внес выдающийся уче-

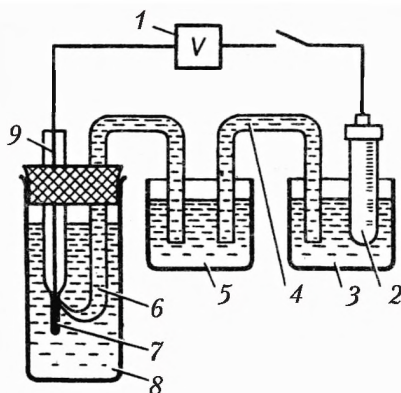


Рис. 5.1. Схема установки для измерения значений стандартных электродных потенциалов металлов:

1 — вольтметр; 2 — электрод сравнения (стандартный водородный электрод); 3 — сосуд с электродом сравнения; 4 — электролитический мостик; 5 — промежуточный сосуд; 6 — электролитический мостик с капилляром; 7 — изучаемый электрод; 8 — сосуд для изучаемого электрода; 9 — токоотвод

ный, физико-химик В. А. Кистяковский, который в 1910 г. защитил докторскую диссертацию на тему: «Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов». В 1929 г. по его инициативе был создан Коллоидно-электрохимический институт Академии наук СССР, в котором проводились физико-химические исследования, разрабатывались процессы и внедрялись новейшие технологии в области химии металлов и электрохимии.

В табл. 5.1 приведены стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных пар.

Таблица 5.1

Стандартные электродные потенциалы металлов, кислорода и воды

Окислитель	$+ n\bar{e}$	Восстановитель	$E^0, \text{В}$
Li^+	$+\bar{e}$	Li	-3,04
Rb^+	$+\bar{e}$	Rb	-2,93
K^+	$+\bar{e}$	K	-2,92
Ba^{2+}	$+2\bar{e}$	Ba	-2,91
Sr^{2+}	$+2\bar{e}$	Sr	-2,89
Ca^{2+}	$+2\bar{e}$	Ca	-2,87
Na^+	$+\bar{e}$	Na	-2,71
Mg^{2+}	$+2\bar{e}$	Mg	-2,36
Al^{3+}	$+3\bar{e}$	Al	-1,66
Mn^{2+}	$+2\bar{e}$	Mn	-1,18
Cr^{2+}	$+2\bar{e}$	Cr	-0,91
$2\text{H}_2\text{O}$	$+2\bar{e}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
Zn^{2+}	$+2\bar{e}$	Zn	-0,76
Cr^{3+}	$+3\bar{e}$	Cr	-0,74
Fe^{2+}	$+2\bar{e}$	Fe	-0,44
$2\text{H}^+(10^{-7} \text{ М})$	$+2\bar{e}$	H_2	-0,41
Cd^{2+}	$+2\bar{e}$	Cd	-0,40
Co^{2+}	$+2\bar{e}$	Co	-0,28
Ni^{2+}	$+2\bar{e}$	Ni	-0,25
Sn^{2+}	$+2\bar{e}$	Sn	-0,14

Окончание табл. 5.1

Окислитель	+ $n\bar{e}$	Восстановитель	E^0 , В
Pb^{2+}	$+2\bar{e}$	Pb	-0,13
Fe^{3+}	$+3\bar{e}$	Fe	-0,04
$2H^+$	$+2\bar{e}$	H_2	0,00
Sn^{4+}	$+4\bar{e}$	Sn	+0,01
Bi^{3+}	$+3\bar{e}$	Bi	+0,22
Cu^{2+}	$+2\bar{e}$	Cu	+0,34
$O_2 + 2H_2O$	$+4\bar{e}$	$4OH^-$	+0,40
Cu^+	$+e$	Cu	+0,52
Hg_2^{2+}	$+2\bar{e}$	$2Hg$	+0,79
Ag^+	$+e$	Ag	+0,80
$O_2 + 4H^+$ (10^{-7} М)	$+4\bar{e}$	$2H_2O$	+0,82
Hg^{2+}	$+2\bar{e}$	Hg	+0,85
Pd^{2+}	$+2\bar{e}$	Pd	+0,99
Pt^{2+}	$+2\bar{e}$	Pt	+1,19
$O_2 + 4H^+$	$+4\bar{e}$	$2H_2O$	+1,23
Au^{3+}	$+3\bar{e}$	Au	+1,50
Au^+	$+e$	Au	+1,69

Отрицательные (по отношению к $E^0_{2H^+/H_2} = 0$ В) значения стандартных потенциалов имеют те металлы, процесс окисления которых происходит легче, чем водорода на поверхности платины в стандартном водородном электроде. Электроны в этом случае движутся в цепи от металлического электрода к водородному. И наоборот, если электроны движутся от водородного электрода к электроду из исследуемого металла, то стандартный потенциал этого металла имеет положительное значение.

Поскольку величина *стандартного электродного потенциала* определяется природой металла, она может быть использована как количественная характеристика *восстановительной активности его атомов* и *окислительной активности его ионов*. Чем больше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала металла $E^0_{Me^{+n}/Me^0}$,

тем сильнее окислительные свойства ионов металла Me^{+n} (способность присоединять электроны), но слабее восстановительные свойства его атомов Me^0 (способность отдавать электроны) и, наоборот, чем меньше величина $E^0_{Me^{+n}/Me^0}$, тем сильнее восстановительные свойства его атомов Me^0 (способность отдавать электроны) и слабее окислительные свойства ионов Me^{+n} (способность присоединять электроны).

В условиях, отличающихся от стандартных (иные величины концентраций ионов в электролите и температуры), значения электродных потенциалов металлов не равны их стандартным величинам.

Зависимость электродного потенциала металла от условий выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{Me^{+n}/Me^0} = E^0_{Me^{+n}/Me^0} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Me^{+n}},$$

где $E^0_{Me^{+n}/Me^0}$ – стандартный электродный потенциал металла; $R = 8,314$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная; T – температура по абсолютной шкале Кельвина; $F = 96\,487$ Кл/моль – постоянная Фарадея (величина заряда 1 моль электронов); n – число электронов, участвующих в электродном процессе; $C_{Me^{+n}}$ – молярная концентрация (моль/л) ионов металла в электролите.

При 25 °С (298 К) уравнение Нернста для электродного потенциала металла можно записать в упрощенной форме:

$$E_{Me^{+n}/Me^0} = E^0_{Me^{+n}/Me^0} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg C_{Me^{+n}}.$$

Особенностью *газовых электродов* (водородный, кислородный, хлорный и др.) является то, что вид их электродных процессов определяется кислотностью раствора, содержащего ионы газа. Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов (\bar{p}). Уравнение для расчета потенциала *водородного электрода* имеет вид

$$E_{H^+/H_2} = E_{Me^{+n}/Me^0} = E^0_{Me^{+n}/Me^0} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg C_{Me^{+n}},$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея (см. ниже законы электролиза).

При 298 К, учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$ и \bar{p}_{H_2} при стандартных условиях равно единице, получаем

$$E_{H^+/H_2} = -0,059pH.$$

Равновесный потенциал *кислородного электрода* в зависимости от pH и концентрации кислорода при 298 К можно записать

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}.$$

В ходе реакции активность воды (a_{H_2O}) равна единице, подставляя значение $\lg a_{H^+} = -pH$, при $\bar{p}_{O_2} = 1$ получаем

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 - 0,059pH.$$

Большинство окислительно-восстановительных процессов протекает в водной среде, в которой всегда присутствуют ионы H^+ , OH^- , молекулы воды и растворенный кислород воздуха. Данные вещества образуют электрохимические системы с соответствующими электродными реакциями и потенциалами и поэтому могут вступать во взаимодействие с другими электрохимическими системами (сопряженными окислительно-восстановительными парами). Для оценки термодинамической устойчивости последних в водной среде следует сравнивать их потенциалы с потенциалами водородного и кислородного электродов при данной величине pH раствора.

Так как потенциалы систем: $2H^+ | H_2$; $2H_2O | H_2, 2OH^-$; $O_2, 4H^+ | 2H_2O$; $O_2, 2H_2O | 4OH^-$ зависят от pH раствора, то для более точной оценки термодинамической устойчивости окислительно-восстановительных систем в водных растворах пользуются диаграммами электрохимической устойчивости воды — **диаграммами Пурбе** — зависимостью E от pH (рис. 5.2).

При изменении pH раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода изменяется от 0 до $-0,828$ В (см. рис. 5.2, прямая 1), а потенциал кислородного электрода — от $1,229$ до $0,401$ В (см. рис. 5.2, прямая 2). Этими прямыми на диаграмме ограничена область (II) электрохимической устойчивости воды — область потенциалов, в которой разложе-

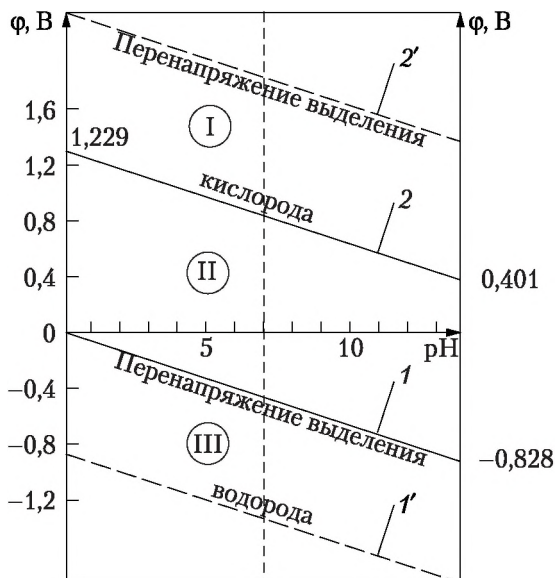
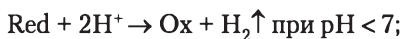


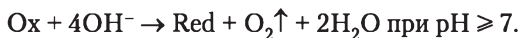
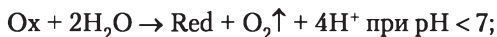
Рис. 5.2. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

ние воды в присутствии окислительно-восстановительных систем термодинамически невозможно.

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (III) (меньше потенциала водородного электрода), в водной среде термодинамически неустойчивы и их восстановленная форма вступает во взаимодействие с ионами H^+ в кислых растворах или с молекулами воды в нейтральных и щелочных растворах с выделением водорода (H_2):



Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в области (I) (больше потенциала кислородного электрода), в водной среде также термодинамически неустойчивы и их окисленная форма вступает во взаимодействие с молекулами воды в кислых растворах или с ионами OH^- в нейтральных и щелочных растворах с выделением кислорода (O_2):



Термодинамически неустойчивыми являются также электрохимические системы, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал кислородного электрода. Их восстановленная форма вступает во взаимодействие с растворенным в воде кислородом. При этом в кислой, нейтральной и щелочной средах протекают следующие процессы:



Из-за кинетических затруднений выделения молекулярного водорода граница восстановительной устойчивости водных растворов на несколько десятых вольта ниже (см. рис. 5.2, линия 1'). Эта дополнительная разность потенциалов называется *перенапряжением выделения водорода*. Оно определяется механизмом реакции и зависит от природы и характера (состояния) поверхности восстановителя.

Средняя граница устойчивости окислителей в водных растворах превышает линию потенциала окисления воды примерно на 0,5 В — среднее значение *перенапряжения выделения кислорода* (см. рис. 5.2, линия 2').

Область между пунктирными линиями приблизительно отражает диапазон устойчивости окислителей и восстановителей в водных растворах: окислители, имеющие более высокий потенциал, могут разлагать воду с выделением кислорода, а восстановители с более низким потенциалом — с выделением водорода.

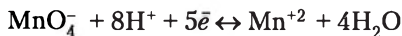
Потенциалы *окислительно-восстановительных (редокси-) электродов*, состоящих из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители, в общем виде записываются уравнением

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

или через активности

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

В более сложных редокси-процессах участвуют ионы OH^- и H^+ . В этих случаях потенциал редокси-электрода существенно зависит от pH. Например, для системы:



потенциал определяется уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{+2}}}$$

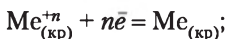
или через активности

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{+2}}}.$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида или гидроксида), погруженного в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами его труднорастворимого соединения ($\text{A}^{n-} | \text{MeA}, \text{Me}$), например хлорсеребряный, каломельный и сурьмяный электроды.

У электродов второго рода в их электродных процессах принимают участие как катионы, так и анионы, поэтому в растворах устанавливается два вида равновесий:

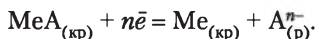
1) между атомом металла и катионом труднорастворимого соединения



2) между анионом труднорастворимого соединения и анионом в растворе



Складывая приведенные выше уравнения, получим суммарное уравнение электродного процесса:



Из полученного уравнения следует, что окисленной формой является труднорастворимое соединение (MeA), а восстановленной — атом металла и анион раствора (A^{n-}).

Для процесса, описываемого первым уравнением, электродный потенциал равен:

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{+n}}.$$

Произведение растворимости для труднорастворимого соединения MeA имеет вид: $\text{Пр}_{\text{MeA}} = a_{\text{Me}^{+n}} \cdot a_{\text{A}^{n-}}$, откуда

$a_{\text{Me}^{+n}} = \text{ПП}_{\text{МА}} / a_{\text{A}^{n-}}$. Подставляя значение данной величины в уравнение, приведенное выше, получаем

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПП}_{\text{МА}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}.$$

Суммарному электродному процессу соответствует следующее уравнение:

$$E_{\text{MeA}/\text{MeA}^{n-}} = E_{\text{MeA}/\text{MeA}^{n-}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{MeA}}}{a_{\text{Me}} a_{\text{A}^{n-}}}.$$

С учетом того, что активности малорастворимого соединения и металла равны единице, уравнение принимает вид

$$E_{\text{MeA}/\text{MeA}^{n-}} = E_{\text{MeA}/\text{MeA}^{n-}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}}. \quad (2)$$

Приравнявая уравнения (1) и (2), так как это потенциалы одного и того же электрода, получаем соотношение между стандартными потенциалами двух указанных выше процессов:

$$E_{\text{MeA}/\text{MeA}^{n-}}^0 = E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{ПП}_{\text{МА}}.$$

Последнее уравнение практически используется для расчета произведения растворимостей.

Потенциалы электродов второго рода устойчивы во времени и хорошо воспроизводятся, поэтому они нашли широкое применение в качестве электродов сравнения при потенциометрических измерениях.

5.1.2. Гальванический элемент

Гальванические элементы названы в честь итальянского ученого Л. А. Гальвани, одного из основателей учения об электричестве, обнаружившего явление возникновения разности потенциалов при контакте разных видов металлов и электролита.

Первый гальванический элемент создал А. Вольта, впервые поместивший пластины из цинка и меди в кислоту с целью получения непрерывного электрического тока. В 1800 г. он построил химическую батарею (первый в мире химический источник тока — «вольтов столб»), и стало возможным получать электричество с помощью химических реакций.

Принцип работы гальванического элемента рассмотрим на примере элемента Даниэля — Якоби (рис. 5.3 и 5.4). Он состоит из цинкового и медного электродов, находящихся в растворах собственных солей, например в растворе сульфата цинка (цинкового купороса) $ZnSO_4$ и растворе сульфата меди (медного купороса) $CuSO_4$ соответственно.

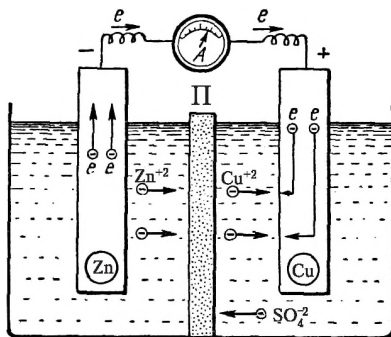


Рис. 5.3. Гальванический элемент из двух полуэлементов

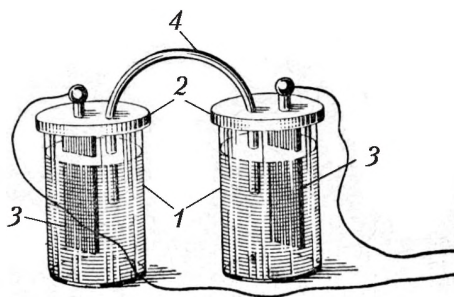
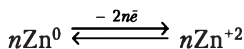
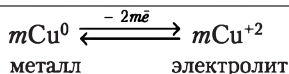


Рис. 5.4. Гальванический элемент в сборке:

- 1 — батарейные стаканы; 2 — изолирующие крышки;
3 — металлические электроды; 4 — «солевой мостик»

В отсутствие контакта между электродами на каждом из них за счет образования двойного электрического слоя возникает определенный потенциал, характеризующий равновесные процессы:





Каждый металл приобретает некоторый отрицательный заряд, но концентрация свободных электронов будет больше на цинке ($n > m$), так как атомы цинка проявляют более сильные восстановительные свойства, чем атомы меди.

Составим электрохимическую цепь. Для этого электроды замкнем металлическим проводником, а растворы электролитов соединим проницаемой для ионов перегородкой или солевым мостиком (трубкой, заполненной с инертным электролитом, например KCl на основе водного раствора желатина или агар-агара).

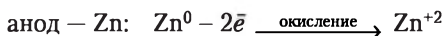
Схема образующегося гальванического элемента:



Вертикальная черта в схеме означает границу раздела фаз металл — раствор, две черты — границу между электролитами. При замыкании электродов во внешней цепи возникает электрический ток: электроны начинают перемещаться от цинкового электрода (где их больше) к медному (где их меньше). В результате на цинковом электроде возникает недостаток электронов (по сравнению с исходным равновесием), а на медном — их избыток. В результате происходит смещение равновесий на электродах, и немедленно начинаются процессы: дополнительного окисления цинка $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{+2}$ (для восстановления «убыли» электронов на цинке) и восстановления ионов меди $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$ (для устранения «избытка» электронов на меди). Одновременно нарушается баланс между положительными и отрицательными ионами в растворах, и начинается движение ионов через перегородку или солевой мостик, восстанавливающее его. Далее указанные процессы (переход электронов, окисление цинка и восстановление ионов меди) продолжают.

Цинковый электрод в данном гальваническом элементе является анодом (на нем происходит процесс окисления), медный электрод — катодом (на нем происходит процесс восстановления).

Таким образом, за счет химической ОВР, описываемой электродными процессами:



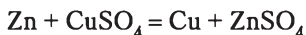


гальванический элемент вырабатывает постоянный электрический ток.

Суммарная пространственно разделенная в гальваническом элементе ОВР:



или



В общем случае при образовании гальванического элемента анодом является электрод с меньшим значением электродного потенциала, катодом — электрод с бóльшим потенциалом ($E_{\text{анода}} < E_{\text{катода}}$).

Электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента измеряют гальванометром и рассчитывают ее как разность электродных потенциалов катода и анода, находящихся в состоянии равновесия:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}, \quad \text{ЭДС} \geq 0.$$

Для элемента Даниэля — Якоби в стандартных условиях:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

В процессе работы гальванического элемента Даниэля — Якоби, концентрация в соответствующем электролите ионов Cu^{+2} уменьшается, а концентрация ионов Zn^{+2} — возрастает.

Следовательно, согласно уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 = E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{+n}}$$

потенциал медного электрода (катода) уменьшается, а цинкового (анода) — увеличивается. В результате ЭДС гальванического элемента уменьшается, происходит его постепенная разрядка.

Принципы работы других гальванических элементов аналогичны: в общем случае на аноде (электрод с меньшим значением электродного потенциала) происходит окисление металла электрода; на катоде (электрод с бóльшим значением электродного потенциала) — восстановление ионов или молекул, содержащихся в электролите, омывающем поверхность катода. Электрический ток возникает за счет движения электронов по проводнику от анода к катоду.

5.1.3. Электролиз и законы Фарадея

Электролиз — это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих отдельно на электродах, при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

На отрицательно заряженном электроде — катоде происходит электрохимическое восстановление частиц (атомов, молекул, катионов), а на положительно заряженном электроде — аноде идет электрохимическое окисление частиц (атомов, молекул, анионов).

Электролиз расплава электролита. В расплавах электролитов происходит их термическая диссоциация с образованием ионов, например:



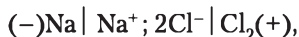
Если в расплав хлорида натрия опустить инертные электроды (например, графитовые), соединенные с источником постоянного тока, то катионы Na^+ будут притягиваться отрицательным электродом, а анионы Cl^- — положительным.

При достаточной разности потенциалов начнется обмен электронами между ионами и электродами:

катод (–) $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$ — процесс восстановления;

анод (+) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$ — процесс окисления.

В процессе электролиза происходит *химическая поляризация* электродов: катод покрывается металлическим натрием, а анод — тонким слоем газообразного хлора. Возникает *поляризационный гальванический элемент*:



ЭДС которого направлена против внешнего источника тока и равна

$$E_n = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}}$$

Наименьшая разность потенциалов, при которой начинается процесс электролиза, называется *напряжением разложения* (U_p). В реальных условиях напряжение разложения U_p всегда больше ЭДС поляризационного гальванического элемента E_n на величину, называемую *перенапряжением* (η):

$$U \geq E_n + \eta = E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}} + \eta.$$

Перенапряжение складывается из анодного η_a , смещающего потенциал анода в положительную сторону, и катодного η_k , смещающего потенциал катода в отрицательную сторону: $\eta = \eta_a + \eta_k$.

Из этих формул вытекает

$$U \geq E_{\text{анода}} - E_{\text{катода}} + \eta_a + \eta_k, \text{ или } U \geq (E_{\text{анода}} + \eta_a) - (E_{\text{катода}} - \eta_k),$$

где $(E_{\text{анода}} + \eta_a)$ — потенциал процесса на аноде; $(E_{\text{катода}} - \eta_k)$ — потенциал процесса на катоде.

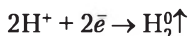
При электролизе расплава щелочи (например: $\text{NaOH}_{(\text{расплав})} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$) на катоде выделяется металлический натрий: $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$, а на аноде происходит окисление гидроксид-ионов: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Электролиз водных растворов. Рассмотрим *приоритет возможных процессов восстановления на катоде*.

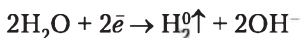
При электролизе водных растворов на катоде могут происходить процессы восстановления катионов металла, или катионов водорода, находящихся в растворе в свободном состоянии (или входящих в состав молекул воды).

В первую очередь, на катоде происходит тот из возможных процессов восстановления, потенциал которого больше.

При электролизе водных растворов кислот на катоде восстанавливаются ионы водорода. В сильноокислой среде, когда концентрация ионов H^+ достаточно высока, этот процесс отражается реакцией



В слабоокислой, нейтральной или щелочной среде, где концентрация свободных катионов H^+ мала, восстанавливаются *молекулы воды*:



Катионы металлов (в водных растворах солей и щелочей) можно разделить на три группы.

1. Сильные окислители, стандартный потенциал которых больше, чем стандартный водородный потенциал, т.е. $E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}^0 > 0 \text{ В}$ (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} и др.). В этом случае происходит практически только восстановление ионов металла:



2. Катионы металлов, стандартный потенциал которых отрицателен, но немногим отличается от потенциала водородного электрода в данных условиях. Для определения

приоритета восстановления следует руководствоваться тем, что потенциал восстановления ионов на катоде определяется как $E_{\text{катода}} - \eta_{\text{к}}$. Перенапряжение водорода η_{H^+} может меняться в широких пределах и часто приводит к уменьшению потенциала катодного восстановления ионов водорода (воды) примерно до -1 В. Перенапряжение же металлов $\eta_{\text{Me}^{n+}}$ незначительно и им можно пренебречь. Восстановление ионов металла становится возможным, если

$$(E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} - \eta_{\text{Me}^{n+}}) \approx E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} > (E_{\text{2H}^+/\text{H}_2} - \eta_{\text{H}^+}).$$

Благодаря этому ионы металлов, имеющие значения электродных потенциалов меньше значений потенциала водородного электрода, но больше значений потенциала алюминия (например, Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и др.), могут быть восстановлены на катоде из водных растворов.

3. Катионы металлов, электродный потенциал восстановления которых намного меньше, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся катионы металлов, имеющие значения потенциалов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} \leq -1$ В (например, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и др.). В водных растворах восстановление катионов таких металлов не происходит, а на катоде восстанавливаются катионы водорода или молекулы воды. Такие металлы могут быть получены лишь в отсутствие воды электролизом расплавов.

Рассмотрим также *приоритет возможных процессов окисления на аноде*. Аноды подразделяют на два вида — *инертные (нерастворимые)* и *активные (растворимые)*. Материал инертного анода не окисляется в процессе электролиза. Это электроды из благородных металлов (Pt, Au), графита, стеклогуглерода, электропроводной металлокерамики.

При электролизе водных растворов на *инертном аноде* могут происходить процессы окисления либо анионов кислотных остатков, либо молекул воды, или свободных гидроксид-ионов OH^- . Легче происходит окисление тех частиц, электродный потенциал которых в данных условиях имеет меньшее значение.

При электролизе водных растворов щелочей, когда концентрация ионов OH^- высока, на аноде окисляются гидроксид-ионы: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2^0 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. При электролизе водных растворов солей или кислот (в слабощелочной, нейтральной и кислой среде), когда концентрация свободных ионов OH^- мала, могут окисляться молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2^0 \uparrow + 4\text{H}^+$, или анионы кислотных остатков.

Для определения приоритета окисления следует руководствоваться тем, что потенциал окисления ионов на аноде определяется как $E_{\text{анода}} + \eta_a$.

Анодные перенапряжения окисления анионов кислотных остатков незначительны. Но перенапряжения кислорода часто могут вносить существенные коррективы в последовательность анодных процессов, так как они могут меняться в широком интервале и в предельных случаях увеличивать потенциал анодного окисления примерно до +1,8 В. Благодаря этому при электролизе водных растворов солей — хлоридов, несмотря на соотношение стандартных потенциалов ($E^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В} < E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$), преимущественно выделяется газообразный хлор: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2 \uparrow$.

В растворах бромидов и иодидов ($E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,09 \text{ В}$, $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}$) на аноде выделяются только бром и йод.

Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , ClO_4^- и др.), содержащие элементы в высшей степени окисления (S^{+6} , P^{+5} , N^{+5} , Cl^{+7} и др.), не могут окисляться на аноде.

На активном аноде окисляется, растворяясь, его материал. Активными, как правило, являются аноды из металлов (кроме благородных), поскольку их потенциалы значительно меньше, чем потенциалы анионов или воды.

Активные аноды из металлов с положительными потенциалами $E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}$ используют для очистки этих металлов от примесей («рафинирование», или технический термин «аффинаж»). В ходе электролиза анод, окисляясь, растворяется с образованием катионов металла, которые затем восстанавливаются до чистого металла на катоде, например:

анод (+) $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{+2}$ процесс окисления;

катод (–) $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$ — процесс восстановления.

Количественно электролиз описывают двумя законами Фарадея:

- количество вещества, окисленного или восстановленного на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;
- при электролизе различных химических соединений одинаковые количества электричества окисляют или восстанавливают массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

Из этих законов следует

$$v_{\text{Э}} = \frac{Q}{F},$$

где $v_{\text{Э}}$ — количество (моль-экв) окисленного или восстановленного на электроде вещества; Q — количество прошедшего электричества, Кл; $F = 96\,487$ Кл/моль — постоянная Фарадея (заряд 1 моль электронов); $Q = I \cdot \tau$, где I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, с, а также

$$v_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}}, \text{ или } v_{\text{Э}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}},$$

где m — масса окисленного или восстановленного на электроде вещества, г; $M_{\text{Э}}$ — его молярная масса эквивалентов вещества, г/моль-экв; V — объем выделившегося на электроде газа, л; $V_{\text{Э}}$ — объем молярной массы эквивалентов газа, л/моль-экв.

$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{n}, \quad V_{\text{Э}} = \frac{V_0}{n},$$

где M — молярная масса вещества, г/моль; V_0 — объем 1 моль газа (при нормальных условиях — 22,4 л/моль); n — число электронов, участвующих в окислении или восстановлении.

Из вышеприведенных уравнений получим формулы для расчета массы окисляющегося или восстанавливающегося на электроде вещества:

$$m = \frac{I \cdot \tau}{F} \cdot M_{\text{Э}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M}{F \cdot n},$$

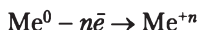
а также объема выделяющегося на электроде газа:

$$V = \frac{I \cdot \tau \cdot V_0}{F \cdot n}.$$

5.1.4. Коррозия металлов

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды.

При коррозии происходит окисление металла:



Легкость, с которой металл отдает свои электроны при окислении, уменьшается с увеличением величины его потенциала ($E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}$). Стандартные значения электродных потенциалов ($E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0}^0$) распространенных металлов приведены в табл. 5.1.

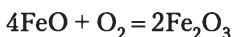
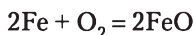
Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности металла. Окислителем при коррозии является тот компонент окружающей среды, который характеризуется наибольшим окислительно-восстановительным потенциалом.

В зависимости от механизмов процессов, протекающих при разрушении металлов, принято классифицировать коррозию металлов на химическую и электрохимическую.

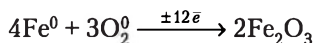
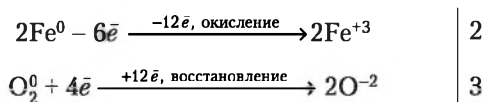
Химическая коррозия

При химической коррозии происходит окисление атомов металла молекулами или ионами окислителя в месте их непосредственного контакта. Химическая коррозия металлов, как правило, происходит в атмосфере сухих газов при высокой температуре или в растворах неэлектролитов.

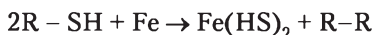
Распространенным случаем газовой коррозии является окисление металлов в атмосфере, содержащей кислород. Например, при окислении железа при высокой температуре протекают следующие химические реакции:



Для суммарной реакции процессы окисления-восстановления можно представить следующими электронными уравнениями:



Примеси серосодержащих компонентов, входящих в состав нефти и продуктов ее переработки, используемых в качестве топлива, обладают повышенной коррозионной активностью. Эти вещества при высоких температурах (при сгорании топлива) взаимодействуют с металлами, например с железом:



или



Газообразные агрессивные вещества, образующиеся в ходе различных промышленных процессов (хлор, SO_2 , HCl , H_2S и др.), способные химически реагировать с металлами, вызывают их газовую химическую коррозию.

Электрохимическая коррозия

В природных условиях в большинстве случаев коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму. При этом разрушение металлов может происходить во влажном воздухе, в растворах электролитов, во влажной почве, в морской и пресной воде, в бетоне и т.д.

Сущность электрохимического механизма коррозии металлов заключается в том, что атомы окисляющегося металла и частицы окислителя не находятся в непосредственном контакте друг с другом, а передача электронов от атома металла к окислителю происходит через металл или поверхность контакта разных металлов.

На любой металлической поверхности есть точки или участки с неодинаковым потенциалом. Это анодные и катодные участки: $E_{\text{анода}} < E_{\text{катода}}$. Анодные участки — места коррозии (так как именно на аноде всегда происходит процесс окисления). На катоде восстанавливаются ионы или молекулы, содержащиеся в электролите и являющиеся окислителями.

Суть электрохимической коррозии состоит в анодном окислении металла в самопроизвольно возникающих на различных участках металлической конструкции гальванических элементах.

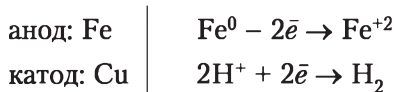
Необходимым условием электрохимической коррозии является наличие контакта металла с электролитом, которым чаще всего являются вода или водные растворы солей, либо тонкая пленка влаги на поверхности металла во влажном воздухе.

Основные случаи электрохимической коррозии следующие.

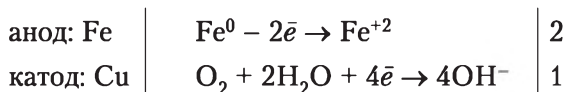
1. Коррозия при непосредственном контакте различных металлов. Рассмотрим коррозию железа, находящегося в контакте с медью в кислой среде, например в водном растворе серной кислоты. В образующемся гальваническом элементе, анодом является железо ($E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) а катодом — медь ($E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$), так как $E_{\text{анода}}^0 < E_{\text{катода}}^0$.

Следовательно, железо (анод) в месте контакта с медью окисляется, образующиеся при этом свободные электроны

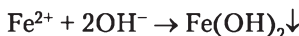
перемещаются от железа к меди (на катод) где участвуют в процессе восстановления ионов водорода (H^+), находящихся в электролите ($pH < 7$):



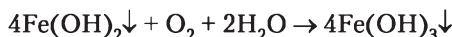
Если в электролите не содержится кислоты ($pH \geq 7$), то анодный процесс не изменится, но на катоде будет восстанавливаться растворенный в воде кислород:



Образующиеся на аноде и катоде ионы соединяются в нерастворимый гидроксид:

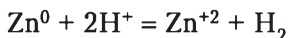
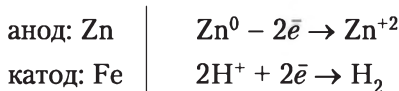


который быстро окисляется кислородом воздуха:



Получающийся таким образом $Fe(OH)_3$ составляет основу ржавчины. При высыхании он может частично или полностью терять воду, превращаясь в метагидроксид $FeO(OH)$ или оксид Fe_2O_3 . Ржавчина представляет собой бурый рыхлый налет, не защищающий металл от дальнейшего разрушения.

При контакте железа с металлом, имеющим меньший потенциал, например с цинком ($E_{Zn^{+2}/Zn^0}^0 = -0,76$ В), в возникающем гальваническом элементе анодом будет являться цинк, а катодом — железо. Коррозии в данном случае будет подвергаться цинк, а железо разрушаться не будет, так как катодные реакции не затрагивают металл катода. В кислой среде (например, раствор HCl):



В среде, близкой к нейтральной:

анод: Zn	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$	2
катод: Fe	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	1



Таким образом, контакт с активным металлом цинком предотвращает коррозию железа, что часто используется для защиты стальных изделий от коррозии.

Рассмотрим коррозию стали во влажном воздухе. В составе стали всегда наряду с железом имеются включения цементита (карбид железа — Fe_3C) и легирующих металлов (например, никеля Ni). Так как $E_{\text{Fe}}^0 < E_{\text{Fe}_3\text{C}}^0$ и $E_{\text{Fe}}^0 < E_{\text{Ni}}^0$, то при наличии влаги (электролита), на поверхности стали между кристалликами Fe и Fe_3C или Fe и Ni возникает множество разнонаправленных микрогальванических элементов, в которых анодом будут частицы железа, а катодом — кристаллики цементита или никеля. Процессы на аноде и катоде аналогичны тем, которые рассмотрены ранее на примере контактирующих железа и меди в нейтральной среде.

2. Коррозия при неравномерной аэрации разных участков поверхности одного металла. Неравномерная аэрация означает неодинаковое содержание кислорода воздуха в электролите (воде) у разных участков поверхности металла. Известно, что с ростом концентрации кислорода в водном растворе электролита возрастает и значение электродного потенциала металла.

Если на гладкую железную пластинку нанести каплю водного раствора соли (например, NaCl), то по краям капли (где концентрация кислорода больше) образуются катодные участки, а анод будет находиться там, где содержание кислорода меньше всего — в центре капли. На аноде же будет происходить окисление, т.е. коррозия железа. По краям капли на поверхности железной пластинки происходит восстановление кислорода с образованием ионов OH^- . Эти ионы образуют с ионами железа нерастворимые гидроксиды железа (ржавчину) в виде колец между центром и краями капли.

Аналогичные процессы происходят и в других случаях неравномерной аэрации. Коррозии в первую очередь подвергается тот участок поверхности металла, к которому затруднен доступ кислорода воздуха. Например, вбитый во влаж-

ную древесину гвоздь корродирует в древесине (анод), а шляпка, находящаяся на воздухе (катод), остается целой.

3. Коррозия под действием блуждающих токов. Коррозию под действием внешнего источника электрического тока называют электрокоррозией.

Земля (точнее, содержащаяся в ней вода в виде водных растворов различных солей) является хорошим проводником электрического тока. Источником подземных блуждающих токов могут быть устройства, работающие на постоянном токе при нарушениях изоляции: электропезда, метро, трамваи, троллейбусы, установки для электро-сварки, электролизеры и т.д.

Рассмотрим коррозию подземного стального трубопровода во влажной почве под действием блуждающих токов. В том месте, где ток переходит из земли в металл трубопровода, возникает катодный участок. На этом участке будет протекать реакция восстановления молекулярного кислорода, находящегося во влажной почве. Участок металла трубопровода, где происходит выход части тока снова в грунт (воду), становится анодом и разрушается. Коррозия под действием блуждающих токов обычно приводит к очень быстрому разрушению подземных металлических сооружений.

Активаторы процесса коррозии и ускорения разрушения металлов

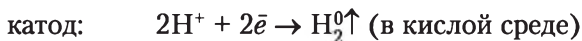
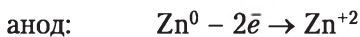
Интенсивность электрохимической коррозии в основном зависит от природы контактирующих металлов, природы окислителя, концентрации и вида электролита.

Скорость электрохимической коррозии тем выше, чем больше разность потенциалов между находящимися в контакте металлами (ЭДС гальванического элемента). Например, железо ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) при контакте с медью ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$) будет разрушаться быстрее, чем при контакте с оловом ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$).

Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде взаимосвязаны. При ускорении или торможении катодного процесса будет также повышаться или снижаться и скорость коррозии. Так, повышение концентрации ионов H^+ или молекулярного кислорода O_2 в электролите увеличивает скорость катодной реакции и, следовательно, ускоряет электрохимическую коррозию металла.

Процессы электрохимической коррозии сильно ускоряются в присутствии ионов Cl^- (в растворенных солях — хлоридах NaCl , CaCl_2 и др.).

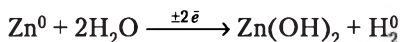
Химическое взаимодействие металлов с различными веществами в дополнение к электрохимической коррозии всегда увеличивает общую скорость разрушения металлов. В большинстве случаев такими активными веществами по отношению к металлам являются кислоты. Кислоты, в которых окислителем является ион H^+ , реагируют с металлами, имеющими отрицательные значения потенциалов, с образованием солей и выделением газа — водорода H_2 . Например, если цинковое изделие подвергается воздействию раствора хлороводородной (соляной) кислоты HCl , то наряду с обычной реакцией растворения цинка в кислоте происходят также электрохимические процессы в гальванических элементах разного рода, образующихся на поверхности металла:



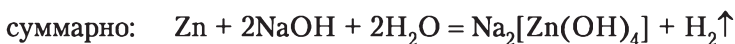
Общая скорость разрушения металла будет складываться из скоростей химического и электрохимического процессов.

Щелочи в водных растворах химически не взаимодействуют с большинством металлов, однако некоторые металлы, образующие амфотерные гидроксиды (алюминий, цинк, бериллий, олово, свинец), разрушаются водными растворами щелочей.

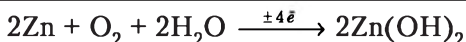
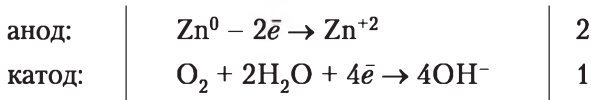
Рассмотрим, какие процессы происходят при контакте цинкового изделия с водным раствором щелочи, например $NaOH$. Как и в предыдущем примере, цинк вступает в химическую реакцию и при этом, окисляясь, разрушается. Окислителем здесь выступает ион водорода, связанный в молекулу воды ($H_2O = H\overset{+1}{O}H$):



Образующийся амфотерный гидроксид цинка реагирует со щелочью:

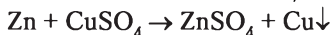


Электрохимическая коррозия цинка в среде электролита в данном случае описывается уравнениями:



Присутствующие в щелочном растворе ионы OH^- замедляют катодную реакцию и, следовательно, анодный процесс окисления цинка также будет подавляться. Таким образом, в щелочной среде коррозия амфотерных металлов происходит практически полностью за счет химического взаимодействия.

Химическое взаимодействие металла с растворами солей может ускорять процесс коррозии в связи с образованием дополнительных микрогальванических элементов. Известно, что металл может восстанавливать из водных растворов солей ионы металлов, имеющих более высокие значения потенциалов. Например, при добавлении в электролит, находящийся в контакте с цинком, раствора CuSO_4 происходит восстановление меди ($E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0}^0 < E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0$):



Медь осаждается на поверхности цинка в виде мелких кристаллов — образуется множество микрогальванических пар цинк (анод) — медь (катод). Сразу начинается дополнительная электрохимическая коррозия цинка, подобная той, которая происходит при контакте цинка и железа.

5.1.5. Способы защиты металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии применяются:

- изолирующие покрытия на поверхности металла, которые предотвращают его контакт со средой;
- электрохимические методы;
- методы воздействия на среду.

Защита металлов от коррозии с помощью изолирующих покрытий

Изоляция поверхности металла от природной влаги с целью предотвращения возникновения гальванических элементов, а следовательно и коррозии, является одним из самых распространенных методов защиты.

Главные требования к защитному покрытию: оно должно быть сплошным (непроницаемым для воды), иметь хорошую адгезию (прилипаемость) к поверхности металла, достаточную прочность и эластичность, быть долговечным.

В качестве защитных покрытий используют следующие.

1. **Неметаллические защитные покрытия** (неорганические эмали на основе оксидов металлов, фосфатные покрытия, керамику).

Некоторые защитные покрытия образуются непосредственно на поверхности металла при его термообработке и представляют собой *защитные оксидные пленки*. Процесс образования таких пленок называют оксидированием. Подобные процессы могут иметь собственные названия. Например, образование оксидных пленок на поверхности стали называют воронением, электрохимическое оксидирование алюминия — анодированием. Защитные свойства оксидных пленок иногда повышают пропиткой их маслами.

При подготовке стальных поверхностей к окраске в сочетании с предварительной механической очисткой поверхности от ржавчины часто применяют обработку поверхности ортофосфорной кислотой H_3PO_4 (входит в состав различных «преобразователей ржавчины»). При обработке ортофосфорной кислотой смесь гидроксидов железа, а также поверхностный слой атомов железа превращается в нерастворимые в воде фосфаты $Fe_3(PO_4)_2$ и $FePO_4$, образующие сплошную, хорошо сцепляющуюся с металлом, непроницаемую для воды и избытка кислоты пленку на поверхности.

2. **Органические защитные покрытия** (лаки, краски, битум, смолы, загущенные масла, каучуки и т.д.). Лакокрасочные покрытия наиболее широко применяются для защиты металлов от разрушения, выполняя дополнительно декоративную функцию.

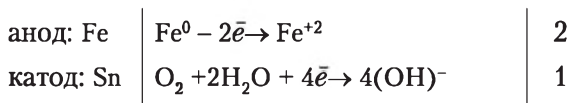
3. **Металлические защитные покрытия** (тонкий слой иного металла на поверхности защищаемого от коррозии металла). К преимуществам металлических покрытий относятся: возможность создания тонких прочных покрытий с высокой адгезией покрытия к металлу, сходные коэффициенты температурного расширения металлов, пластичность и т.д. Широкое распространение имеют металлические покрытия из цинка, никеля, хрома, меди, серебра, олова, золота и т.д.

Все металлические покрытия по возможностям дальнейшей защиты металла после их частичного разрушения подразделяют на катодные и анодные покрытия.

Катодное покрытие — это покрытие из металла, потенциал которого имеет большее значение, чем потенциал защищаемого металла. Катодными покрытиями, например для железа, являются, покрытия из олова (Sn), никеля (Ni), меди (Cu), серебра (Ag), свинца (Pb), золота (Au).

Рассмотрим в качестве примера белую жёсть или луженое железо, т.е. железо, покрытое оловом. При повреждении этого покрытия и при наличии электролита возникает гальванический элемент, в котором железо ($E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) выполняет функцию анода, а олово ($E_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$) будет катодом.

Электродные процессы при коррозии в нейтральной среде:

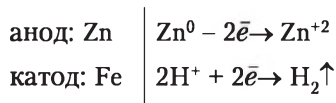


Разрушается, окисляясь, железо. Следовательно, катодное покрытие может защищать металл от коррозии только при отсутствии повреждений. В отсутствие механических повреждений и при достаточной толщине катодные покрытия являются очень долговечными.

Анодное покрытие — это покрытие металлом, потенциал которого имеет меньшее значение, чем потенциал защищаемого металла. Поэтому в случае повреждения покрытие станет функционировать как анод и разрушаться. Защищаемый металл будет катодом, на его поверхности происходит процесс восстановления, характер которого зависит от состава среды.

Рассмотрим коррозию оцинкованного железа в кислой среде. При нарушении целостности покрытия окисляется цинк ($E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), а на железе ($E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) протекает процесс восстановления ионов водорода.

Запишем процессы на аноде и на катоде:



Даже после частичного нарушения анодные покрытия продолжают защищать металл от коррозии. Только после разрушения значительных площадей покрытия начнется коррозия защищаемого металла. Такие покрытия более

эффективны, чем катодные или лакокрасочные, но иногда (при малой толщине покрытия) бывают недолговечными.

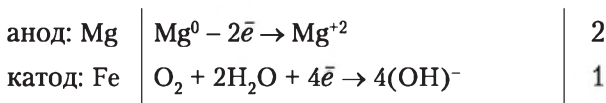
Электрохимические методы защиты от коррозии

Суть этих методов заключается в том, чтобы при возможном возникновении гальванических элементов защищаемый металл был бы заведомо катодом, так как разрушается, окисляясь, всегда металл-анод. Для создания подобных гальванических элементов используют более активный металл либо внешний источник постоянного тока.

Использование более активных металлов. Если более активный металл вводят в объем защищаемого металла, образуются *устойчивые к коррозии сплавы*. В частности, устойчивыми к коррозии сталями являются хромистые стали. При содержании хрома более 20% их часто называют нержавеющими. Хром имеет меньший потенциал, чем железо, поэтому железо в возможно образующихся на поверхности микрогальванических элементах будет катодом.

Активные металлы (имеющие меньшие значения потенциалов) или содержащие их сплавы используют в качестве *протекторов*. Металл-протектор присоединяют к поверхности защищаемой металлической конструкции. Обычно используют несколько протекторов, присоединяемых к одной конструкции. Создаются гальванические элементы, в которых защищаемый металл является катодом, а протектор — анодом. Для защиты стальных изделий в качестве протекторов используют цинк, алюминий или сплавы на основе магния и алюминия. Протектор работает как анодное покрытие при его частичном разрушении в течение некоторого времени.

Рассмотрим защиту стальной конструкции с помощью магниевых протекторов в воде с $\text{pH} = 7$. Магний в этой системе является анодом ($E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}}^0 = -2,38 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) и разрушается, а сталь является катодом, и на ее поверхности происходит восстановление кислорода. Процесс восстановления не затрагивает и не изменяет металл катода. Поэтому до тех пор, пока протекторы полностью не разрушатся, коррозия не затронет стальную конструкцию.





Возможные реакции при использовании цинка в качестве протектора для железа были рассмотрены ранее.

Протекторную защиту обычно применяют как дополнительный способ защиты в сочетании с различными гидроизолирующими покрытиями.

Электрозащита от коррозии. Сущность электрозащиты (защита наложенным постоянным током) состоит в том, что защищаемая металлическая конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (выпрямителя, генератора), поэтому в протекающем процессе электролиза она будет катодом, а анодом служит вспомогательный электрод (обычно сталь, чугун или металлолом), который присоединяется к положительному полюсу источника тока.

Электрозащиту чаще всего используют для массивных стальных конструкций, находящихся в воде или в почве, обычно в комбинации с изолирующими покрытиями. Преимущества электрозащиты заключаются в легкости регулирования подаваемого тока, поддержания необходимого защитного потенциала, возможности применения в качестве анодов дешевых черных металлов или металлолома.

Изменение свойств коррозионной среды

Уменьшение агрессивности среды достигается снижением ее кислотности (нейтрализацией), уменьшением содержания в ней растворенного кислорода (деаэрация) и коррозионно активных растворенных веществ (соли — хлориды).

Для защиты от коррозии металлов, находящихся в контакте со стационарными (циркулирующими) жидкостями, применяют ингибиторы (замедлители) коррозии, присутствие которых в среде в небольших количествах (< 1%) значительно снижает риск коррозии.

Защитное действие ингибиторов коррозии связано с образованием (вследствие химического взаимодействия металла с ингибитором) тонкой поверхностной пленки из малорастворимых соединений. По своему действию ингибиторы подразделяют на анодные и катодные. Ингибиторы анодного действия, к которым относят хроматы, фосфаты, нитриты и другие соли неорганических кислот, образуют пленки на анодных участках металлического изделия и тем самым замедляют анодный процесс окис-

ления металла. Катодные ингибиторы образуют пленки на катодных участках и снижают интенсивность катодных процессов, а следовательно, также замедляют скорость коррозии. Применение ингибиторов коррозии часто сочетают с катодной электрозащитой или нанесением защитных покрытий.

5.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Какие факторы влияют на величину электродного потенциала?
2. Как определяют стандартные электродные потенциалы металлов?
3. Как «работают» гальванические элементы?
4. Какой металл с раствором его соли нужно взять в пару к полужелезу, состоящему из магниевого электрода в растворе сульфата магния $MgSO_4$, чтобы получить гальванический элемент с наибольшей ЭДС?
5. Электродвижущая сила элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, опущенных в 1 моль/л растворы соответствующих солей, равна 0,47 В. Изменится ли ЭДС, если взять растворы солей с концентрацией 0,001 моль/л?
6. На каком из электродов в процессе электролиза протекает реакция восстановления, а на каком — окисления?
7. Как влияет выделение газов на электродах на величину напряжения тока, необходимого для осуществления электролиза?
8. В каких случаях растворенное вещество при электролизе не участвует в электродных процессах?
9. Почему металлический алюминий получают электролизом из расплава, а не из водных растворов?
10. К какому типу коррозии можно отнести окисление железа хлором?
11. Может ли протекать электрохимическая коррозия в отсутствии электролита?
12. В каком случае пленка из продуктов коррозии металла, покрывающая его поверхность, ускоряет процесс его разрушения?
13. Будет ли защищен металл от коррозии другим, более активным металлом, соединенным с ним проволокой?

Тесты

1. Чему равен потенциал водородного электрода в кислой среде с $\text{pH} = 3$?

Выберите правильный ответ: 1) $+0,177 \text{ В}$; 2) $+1,177 \text{ В}$; 3) $-1,177 \text{ В}$; 4) $0,177 \text{ В}$; 5) $-0,088 \text{ В}$.

2. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из свинцового и медного электродов, погруженных соответственно в раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10^{-4} моль/л и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10^{-2} моль/л . Стандартные электродные потенциалы свинца и меди соответственно равны $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ и $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

Выберите правильный ответ: 1) $0,529 \text{ В}$; 2) $0,47 \text{ В}$; 3) $0,21 \text{ В}$; 4) $0,94 \text{ В}$; 5) $0,42 \text{ В}$.

3. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе водного раствора, содержащего одинаковые концентрации ионов Ni^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} ?

Выберите правильный ответ: 1) Ni^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} ; 2) Ag^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ; 3) Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ; 4) Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ ; 5) Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} .

4. Какие из находящихся в водном растворе ионов: а) Ag^+ ; б) Cu^{2+} ; в) Ca^{2+} ; г) Al^{3+} ; д) Co^{2+} — не восстанавливаются при электролизе?

Выберите правильный ответ: 1) б, в; 2) а, б; 3) в, г; 4) б, г; 5) г, д.

5. Что выделяется на катоде при электролизе водного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

Выберите правильный ответ: 1) H_2SO_4 ; 2) $\text{Al}(\text{OH})_3$; 3) Al ; 4) O_2 ; 5) H_2 .

6. Что выделяется на аноде при электролизе водного раствора ZnSO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) O_2 ; 2) H_2SO_4 ; 3) Zn ; 4) SO_2 ; 5) H_2 .

7. При электролизе, каких водных растворов, содержащих ионы: а) Sn^{2+} ; б) Ca^{2+} ; в) Ni^{2+} ; г) Al^{3+} ; д) Cu^{2+} — на катоде будет выделяться водород?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) а, в; 3) б, г; 4) б, д; 5) в, д.

8. При электролизе, каких водных растворов, содержащих соли: а) KI ; б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; в) K_2SO_4 ; г) AlCl_3 ; д) NaBr — на аноде будет выделяться кислород?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) а, д; 3) б, г; 4) б, в; 5) в, д.

9. В каких случаях при электролизе следующих солей: а) NaBr ; б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; в) K_3PO_4 ; г) ZnCl_2 ; д) CuSO_4 — их количество в водном растворе не изменится?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) б, в; 3) в, г; 4) г, д; 5) в, д.

10. Какие из следующих покрытий: а) цинковое; б) оловянное; в) медное; г) никелевое; д) хромовое — даже при их нарушении будут защищать железо от коррозии?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, г.

5.3. Лабораторные работы

1. Сравнительная активность металлов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 5%-ные растворы сульфата цинка ZnSO_4 , сульфата меди(II) CuSO_4 и хлорида свинца(II) PbCl_2 ;
- кусочки цинка, железа и свинца;
- шесть пробирок.

Экспериментальная часть

В шесть пробирок налейте по 1–2 мл 5%-ных растворов следующих солей: в первые две пробирки — сульфата цинка ZnSO_4 , во вторые две — сульфата меди(II) CuSO_4 и в последние две — хлорида свинца(II) PbCl_2 .

Опустите в пробирки с сульфатом меди(II) CuSO_4 и хлоридом свинца(II) PbCl_2 по одному кусочку цинка; в пробирки с сульфатом цинка ZnSO_4 и хлоридом свинца(II) PbCl_2 — по одному кусочку меди; и в пробирки с сульфатом цинка ZnSO_4 и сульфатом меди(II) CuSO_4 — по одному кусочку свинца.

Через 10–15 мин отметьте, в каких пробирках происходит вытеснение металла из его соли. Какой цвет имеет вытесненный металл? Напишите уравнения соответствующих реакций. Запишите металлы по убыванию их восстановительной способности, определенной экспериментально. Выпишите значения их стандартных электродных потенциалов. Соответствует ли экспериментальный ряд металлов их положению в электрохимическом ряду напряжений?

2. Медно-цинковый гальванический элемент (элемент Вольта) $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Cu}$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор серной кислоты;
- химический стакан на 250 мл;
- гальванометр или высокоомный вольтметр;
- цинковая пластинка с клеммами;
- медная или серебряная пластинка с клеммами;
- провода.

Экспериментальная часть

В химический стакан налейте водный раствор серной кислоты (в качестве электролита А. Вольта применял платино,

пропитанное раствором поваренной соли или серной кислоты, которое разделяло металлы) и в него отдельно поместите электроды, соединенные через прибор для измерения напряжения электрического тока — гальванометр или высокоомный вольтметр. Один электрод — из металлического цинка, другой — из меди или серебра. Наблюдайте появление электрического тока в цепи между цинковым и медным электродами и постепенное снижение разности потенциалов.

Что наблюдается на поверхности металлов? Какой из металлов является анодом, а какой катодом? Запишите уравнения электродных процессов на аноде и катоде. Почему происходит разрядка гальванического элемента? Вычислите ЭДС элемента Вольта в стандартных условиях.

3. Медно-цинковый гальванический элемент (элемент Даниэля — Якоби) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$

Схема гальванического элемента представлена на рис. 5.3 и 5.4 (см. с. 174).

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфата цинка ZnSO_4 ;
- два химических стакана на 150 мл;
- U-образная трубка, содержащая электролит;
- высокоомный вольтметр или гальванометр;
- два провода.

Экспериментальная часть

В один химический стакан налейте 1 моль/л раствор сульфата цинка ZnSO_4 , в другой — 1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 . Соедините растворы при помощи U-образной трубки, содержащей электролит (водный раствор хлорида калия, загущенный желатином или агар-агаром).

Поместите электроды (из металлических пластинок цинка и меди), соединенные через прибор для измерения напряжения электрического тока (гальванометр или высокоомный вольтметр), в соответствующие растворы солей. Цинковый электрод опустите в раствор сульфата цинка ZnSO_4 , медный — в раствор сульфата меди(II) CuSO_4 .

Наблюдайте появление электрического тока в цепи между цинковым и медным электродами и постепенное снижение разности потенциалов.

Запишите уравнения электродных процессов, протекающих на аноде и катоде. Почему происходит разрядка галь-

ванического элемента? Вычислите ЭДС элемента Даниеля — Якоби в стандартных условиях.

4. Исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от концентрации соли

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 0,01; 0,1 и 1 моль/л растворы сульфата цинка ZnSO_4 ;
- четыре химических стакана на 150 мл;
- U-образная трубка, содержащая электролит;
- высокоомный вольтметр или гальванометр;
- два провода.

Экспериментальная часть

Работу проводят с гальваническим элементом $\text{Zn}^0 | \text{Zn}^{+2} || \text{Cu}^{+2} | \text{Cu}^0$, схема которого представлена на рис. 5.3 и 5.4. В стакан налейте 10–20 мл 1 моль/л раствора CuSO_4 , концентрация которого в ходе измерений не изменяется. В остальные стаканы налейте растворы ZnSO_4 в порядке возрастания концентрации (0,01; 0,1 и 1 моль/л). В раствор CuSO_4 опустите медный электрод; цинковый электрод опустите в раствор ZnSO_4 наименьшей концентрации. Полуэлементы соедините U-образным солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента с помощью милливольтметра. Не отключая милливольтметр, перенесите цинковый электрод и соответствующий конец солевого мостика в более концентрированный раствор ZnSO_4 и снова измерьте ЭДС, затем тоже проделайте с 1 моль/л раствором ZnSO_4 . Результаты измерений и рассчитанные данные ЭДС запишите по форме, представленной в таблице (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Концентрация CuSO_4 , моль/л	Концентрация ZnSO_4 , моль/л	ЭДС экспериментальная, В	ЭДС теоретическая, В	Относительная ошибка, %
1	0,01			
1	0,1			
1	1			

Какой из факторов — природа металла или концентрация его ионов в растворе — в большей мере определяет значение электродного потенциала металла и, следовательно, ЭДС гальванического элемента?

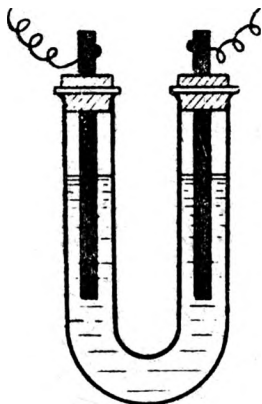


Рис. 5.5. Прибор для электролиза с угольными электродами

- 1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфата натрия Na_2SO_4 ;
- фенолфталеин;
- лакмус.

Экспериментальная часть

А. Электролиз водного раствора йодида калия KI

Заполните электролизер 1 моль/л водным раствором йодида калия KI. Подайте на графитовые электроды постоянный электрический ток. К раствору у катода добавьте несколько капель индикатора фенолфталеина. Наблюдайте, что происходит у поверхности анода и катода.

Запишите наблюдения: как окрашивается раствор у анода, как изменяется окраска фенолфталеина у катода? Почему? Сделайте выводы. Напишите электронно-ионные уравнения процессов, происходящих на аноде и катоде.

Б. Электролиз водного раствора сульфата меди(II) CuSO_4 с графитовым анодом

Заполните электролизер 1 моль/л водным раствором сульфата меди(II) CuSO_4 . Добавьте к нему несколько капель индикатора лакмуса. Подайте на графитовые электроды постоянный электрический ток. Наблюдайте, что происходит у поверхности анода и катода. Сравните потенциалы возможных процессов и запишите уравнения реакций на аноде и катоде. Сделайте выводы.

5. Электролиз водных растворов йодида калия KI, сульфата меди(II) CuSO_4 и сульфата натрия Na_2SO_4

Электролиз водных растворов йодида калия KI, сульфата меди(II) CuSO_4 и сульфата натрия Na_2SO_4 проводится в приборе с U-образной стеклянной трубкой с клеммами и электродами, представленном на рис. 5.5.

Необходимые реактивы и принадлежности

- U-образная стеклянная трубка с клеммами;
- два графитовых электрода;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI;

В. Электролиз водного раствора сульфата меди(II) CuSO_4 с растворимым медным анодом

Заполните электролизер 1 моль/л водным раствором сульфата меди(II) CuSO_4 . Графитовый электрод присоедините к отрицательному полюсу источника постоянного электрического тока, а медный — к положительному. Опустите электроды в раствор электролита, включите ток. Наблюдайте, что происходит у поверхности анода и катода.

Сравните потенциалы возможных процессов и запишите электронные уравнения реакций на аноде и катоде. Сделайте выводы.

Г. Электролиз водного раствора сульфата натрия Na_2SO_4 .

Налейте в U-образную трубку 1 моль/л раствор сульфата натрия Na_2SO_4 , к которому добавьте 2–3 капли лакмуса. Вставьте в оба колена трубки угольные электроды, включите ток и наблюдайте проходящее через 2–3 мин изменение окраски раствора у электродов.

Сравните потенциалы возможных процессов и запишите реакции на аноде и катоде. Объясните причину изменения окраски у анода и у катода. Изменилось ли содержание сульфата натрия Na_2SO_4 в растворе электролита? Сделайте выводы.

6. Влияние образования микрогальванических элементов на скорость коррозии цинка в кислой среде***Необходимые реактивы и принадлежности***

- Гранулированный цинк;
- 30%-ный раствор уксусной (этановой) кислоты CH_3COOH ;
- две пробирки;
- 1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- пипетка.

Экспериментальная часть

В две пробирки налейте по 2–3 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH и опустите в них по одной грануле цинка. Затем в одну из пробирок добавьте немного 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 . Обратите внимание на изменение интенсивности выделения пузырьков водорода в этой пробирке.

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции цинка с уксусной кислотой CH_3COOH .

Приведите схему одного из микрогальванических элементов, возникающих в пробирке с добавленным раствором

сульфата меди(II) CuSO_4 . Напишите уравнения анодной и катодной реакций. Сделайте вывод о причине увеличения скорости реакции растворения цинка в уксусной кислоте CH_3COOH во втором случае.

7. Коррозия железа при неравномерной аэрации в нейтральной среде (демонстрационный опыт)

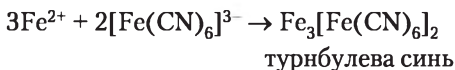
Необходимые реактивы и принадлежности

- Гель, содержащий электролит (раствор NaCl , загущенный желатином или агар-агаром);
- индикатор фенолфталеин;
- гексацианоферрат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- химический стакан на 150 мл;
- железный гвоздь.

Экспериментальная часть

Приготовьте в стаканчике гель электролита, загущенного желатином или агар-агаром, содержащего раствор хлорида натрия NaCl с добавлением гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который является реактивом на ион Fe^{2+} . Добавьте в полученный гель несколько капель индикатора фенолфталеина для обнаружения ионов OH^- . Затем погрузите в гель на половину длины железный гвоздь.

Анодные участки, где железо окисляется и переходит в состояние Fe^{2+} , обнаруживаются по синему цвету образующегося комплексного соединения:



Области, окрасившиеся в розовый цвет, соответствуют катодным участкам, где происходит процесс кислородной деполяризации (восстановления кислорода) с образованием ионов OH^- , что и обнаруживается по малиновой окраске фенолфталеина.

Зарисуйте увиденное, укажите расположение анодных и катодных участков, запишите уравнения электродных процессов. Сделайте вывод.

8. Моделирование коррозии железа в различных электролитах (демонстрационный опыт)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 0,1 моль/л раствор хлорида натрия;

- 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- водопроводная вода;
- дистиллированная вода;
- пять пробирок;
- пять стальных гвоздей;
- наждачная бумага.

Экспериментальная часть

В пять пробирок налейте на $\frac{1}{4}$ объема соответственно: 0,1 моль/л растворов хлорида натрия, гидроксида натрия, серной кислоты, водопроводную и дистиллированную воду. Затем во все пробирки добавьте по две капли раствора гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирок перемешайте и аккуратно опустите в каждую по стальному гвоздю, предварительно очищенному наждачной бумагой.

Через некоторое время отметьте наблюдаемые изменения в пробирках. О скорости коррозии железа можно судить по окраске раствора (чем больше ионов Fe^{2+} образуется в результате окисления железа, тем большей интенсивности будет синяя окраска раствора). Сравнительную скорость коррозии обозначьте цифрами от 1 до 5 (1 — наименьшая скорость, 5 — наибольшая). Составьте схемы электрохимической коррозии железа, протекающей в каждой из пробирок. Сделайте вывод об интенсивности процесса коррозии в разных средах. Заполните данные в форме, представленной в таблице (табл. 5.3).

Таблица 5.3

№ п/п	Среда	pH раствора	Интенсивность окраски раствора	Сравнительная скорость коррозии и формула продукта
1	0,1 моль/л раствор NaCl	7		
2	0,1 моль/л раствор NaOH	13		
3	0,1 моль/л раствор H_2SO_4	1		
4	Водопроводная вода	6		
5	Дистиллированная вода	8		

9. Защитные свойства металлических покрытий

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор серной кислоты;
- полоска «белой жести»;
- полоска оцинкованного железа;
- гвоздь;
- дистиллированная вода;
- 0,1 моль/л раствор гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

В две пробирки налейте дистиллированную воду

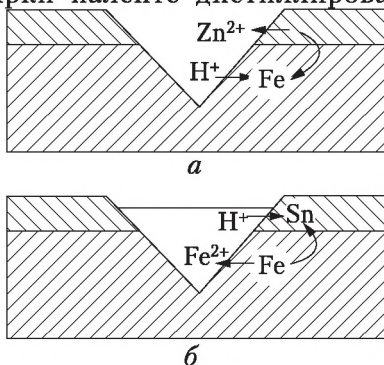


Рис. 5.6. Коррозия луженого (а) и оцинкованного (б) железа

на $\frac{1}{4}$ объема, в каждую добавьте понемногу раствора серной кислоты и по 2–3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В первую опустите кусочек белой жести (железо, покрытое слоем олова, — луженое), в другую — кусочек оцинкованного железа, предварительно поцарапанные гвоздем.

Наблюдайте, какие изменения произойдут с образцами белой жести и оцинкованного железа, а также в растворах (рис. 5.6). Составьте схемы образующихся гальванических элементов, учитывая, что процесс коррозии происходит в кислой среде.

Напишите уравнения реакций, происходящих на аноде и на катоде. Какое из покрытий является катодным, а какое анодным? Сравните эффективность защитного действия исследованных покрытий.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Теоретическая часть

Комплексные соединения имеют исключительно большое значение в природе и практической химии. На основе образования комплексных соединений разработаны эффективные методы получения химически чистых металлов из руд, редких металлов, красителей и др. С использованием комплексных соединений связана возможность получения лаков, красок, электрохимических покрытий, фотоматериалов, средств переработки и консервирования продуктов питания. Гемоглобин и хлорофилл, ответственные за жизненные процессы дыхания и фотосинтеза в животных и растительных организмах, являются комплексными соединениями железа и магния.

Комплексными (координационными) соединениями называются молекулярные соединения, в узлах кристаллической решетки которых содержатся сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах.

Теория комплексных соединений разрабатывалась А. Вернером, который ввел важные для целого исторического периода понятия «главной» и «побочной» валентности, а также представления о координации, координационном числе, геометрии комплексной молекулы. Основателем отечественной химической школы по всестороннему изучению комплексных соединений, в частности установлению связи между строением комплексных соединений и реакционной способностью координированных групп, является Л. А. Чугаев.

В основе любого комплексного соединения лежит центральный атом или ион, называемый *комплексобразователем*, который способен координировать вокруг себя различные частицы — *лиганды* (атомы, ионы или молекулы).

Вместе комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения, которая может иметь как положительный, так и отрицательный заряд, а также быть нейтральной. Если внутренняя сфера имеет заряд, то она за счет сил электростатического притяжения способна удерживать ионы противоположного знака, которые образуют *внешнюю сферу*. Принято при написании формулы комплексного соединения символы комплексообразователя и лигандов, т.е. частиц образующих внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки, причем символ комплексообразователя указывается первым, а ионы внешней сферы за скобками:

внешняя сфера	внешняя сфера
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
внутренняя сфера	внутренняя сфера

Комплексообразователем во всех случаях образования комплексов является *катион металла*. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся катионы *d*-элементов групп 3—12: Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} и др. У всех этих ионов на внешнем и предвнешнем уровнях есть свободные орбитали.

В качестве лигандов обычно выступают либо анионы (кислотные остатки), либо нейтральные молекулы: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^- , CN^- , CNS^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O , NH_3 , CO , NO .

Электронеутральные лиганды обычно могут присоединяться к комплексообразователю в большем числе, чем ионы противоположного знака, например: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

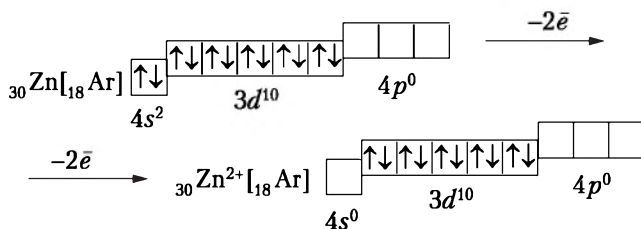
Чем меньше объем лиганда, тем больше координационное число комплексообразователя. Например, с ионами Cl^- , Br^- , I^- алюминий (Al) проявляет координационное число 4, а с меньшим по размеру ионом F^- — 6, например $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$.

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называется *координационной емкостью* лиганда. Для большинства лигандов координационная емкость равна 1, реже 2. Анионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), ион CN^- , молекулы NH_3 и H_2O занимают в комплексах

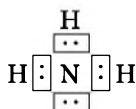
одно координационное место и называются *монодентатными лигандами*. Ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} занимают по два координационных места и называются *бидентатными лигандами*. Лиганды с большей емкостью называются *полидентатными*.

У лигандов на каком-либо атоме обычно имеется свободная пара электронов, за счет которой они способны координироваться вокруг комплексообразователя, образуя химическую связь с комплексообразователем по донорно-акцепторному механизму.

В качестве примера рассмотрим строение комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. На внешнем энергетическом уровне иона цинка Zn^{2+} имеется четыре свободные орбитали:



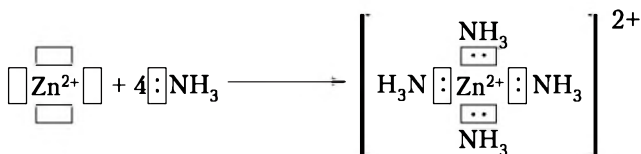
Молекула аммиака (лиганд) имеет неподеленную пару электронов у атома азота:



и способна образовывать ковалентную связь с ионом цинка Zn^{2+} по донорно-акцепторному механизму.

Ион цинка находится в состоянии sp^3 -гибридизации и координирует четыре молекулы аммиака:

Общее число химических связей, которое образует ком-



плексообразователь с лигандами, называется *координационным числом* комплексообразователя. Значение координационного числа для различных комплексообразователей

определяется их размерами, зарядом и наличием свободных орбиталей у комплексообразователя. Чаще всего координационное число равно 6, 4 и 2.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него лигандов.

Пример 6.1.

Определите величину заряда (z) комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{z\pm}$, если заряд железа равен +3.

Решение.

Общий заряд цианогруппы ($-\text{CN}$) как аниона циановодородной (синильной) кислоты HCN составляет -1 . Тогда заряд данного комплексного иона будет равен

$$z = (+3) + 6 \cdot (-1) = -3,$$

т.е. можно написать формулу данного комплексного иона как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

По структурной формуле комплексного соединения возможно также определить заряд комплексообразователя, учитывая, что вся молекула комплексного соединения электронейтральна.

Пример 6.2.

Определите заряды (z) железа (Fe) и кремния (Si) в следующих комплексных соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Решение.

Известно, что заряды калия и водорода равны +1, фтора — -1 , а общий заряд цианогруппы ($-\text{CN}$) как аниона циановодородной (синильной) кислоты HCN тоже -1 . Обозначим буквой z заряд комплексообразователя — атома железа Fe . Тогда, учитывая, что молекула $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ электронейтральна, можно написать

$$4 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +2,$$

т.е. заряд Fe в данном соединении равен +2.

Аналогичным образом можно определить заряд z атома кремния Si в $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:

$$2 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +4,$$

т.е. заряд Si в данном соединении равен +4.

Классификация комплексных соединений**1. По принадлежности к определенному классу соединений:**

- комплексные кислоты — во внешней сфере комплекса находятся ионы водорода: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;

- комплексные основания — во внешней сфере комплекса находятся ионы гидроксида: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;

- комплексные соли — во внешней сфере комплекса находятся ионы металлов или кислотные остатки: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

2. По природе лигандов:

- аквакомплексы (гидраты) — соединения, в которых лигандами являются молекулы воды: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$;

- аммиакаты — соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;

- карбонилы — соединения, в которых лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода(II) CO: $[\text{Ti}(\text{CO})_7]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и т.д.;

- ацидокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов анионы различных кислот: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — цианидный, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — йодидный и т.д.;

- гидроксокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксидные группы: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

3. По заряду комплекса:

- катионные комплексы — соединения, в которых комплексный ион имеет положительный заряд, например аквакомплексы и аммиакаты: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}\text{Cl}_4^-$;

- анионные комплексы — соединения, в которых комплексный ион имеет отрицательный заряд, например ацидокомплексы и гидроксокомплексы: $\text{H}_2^{+}[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $\text{K}_2^{+}[\text{HgI}_4]^{2-}$, $\text{K}_3^{+}[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;

- катионно-анионные комплексы — соединения, содержащие одновременно комплексный катион и комплексный анион: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$;

- нейтральные комплексы (не имеют внешней сферы) — заряд комплекса равен нулю: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Номенклатура комплексных соединений

Название комплексного соединения образуется из названий образующих его частиц с указанием их количества. Так, лиганды в комплексных соединениях имеют следующие названия (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Ионы		Молекулы
F^- — фторо-	NO_2^- — нитрито-	H_2O — аква-
Cl^- — хлоро-	CN^- — циано-	NH_3 — аммин-

Окончание табл. 6.1

Ионы		Молекулы
Br^- — бромо-	CNS^- — родано-	NH_2R — амин-
I^- — йодо-	S^{2-} — тио-	NO_2 — нитро-
OH^- — гидроксо-	PO_4^{3-} — фосфато-	CO — карбонил-
NO_3^- — нитрато-	CO_3^{2-} — карбонато-	NO — нитрозил-

Если в комплексном соединении есть несколько однотипных лигандов, то перед их названием указывается их количество греческим числительным:

2 — ди-	5 — пента-	8 — окта-
3 — три-	6 — гекса-	9 — нона-
4 — тетра-	7 — гепта-	10 — дека-

В названии комплексного соединения сначала дается название аниона, затем катиона в родительном падеже. При наименовании комплексного катиона сначала указывают числа (используя греческие числительные: ди-, три-, тетра- и т.д.) и названия нейтральных лигандов; вода называется «аква», а аммиак — «аммин», затем указывают числа и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl — хлоро-, SO_4^{2-} — сульфато-, OH^- — гидроксо- и т.д.); последним называют комплексообразователь, указывая в скобках римской цифрой степень его окисления. В случае комплексных анионов название комплексообразователя заканчивается суффиксом «-ат». Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисления не указывают: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины(IV), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ — нитрат дихлоротетраакважелеза(III), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(II) калия, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{CNS})_4]$ — тетрароданомолибдат(II) аммония, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ — триакватрифторохром.

Диссоциация комплексных соединений

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

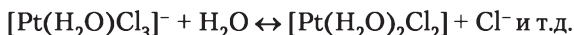
В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как

сильные электролиты, образуя положительно и отрицательно заряженные ионы внутренней и внешней сфер, причем сами комплексные ионы (внутренняя сфера) диссоциируют по типу слабого электролита. Например, комплексное соединение $K_2[PtCl_4]$ диссоциирует в водном растворе главным образом по уравнению



Это объясняется тем, что в комплексных соединениях взаимодействие между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет ионной связи. Во внутренней сфере (комплексном ионе) между центральным атомом и его лигандами существуют более прочные ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. В связи с этим нейтральные комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, например тетракарбонил никеля(II) $[Ni(CO)_4]$, в водных растворах практически не диссоциируют.

Для образовавшихся в растворе комплексных ионов характерно наличие сольватационных равновесий с образованием аквакомплексов:



В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымываемые» из комплекса ионы или молекулы.

Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа. Например:



Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия у комплексных соединений более резко выражены, чем последующие.

Комплексные ионы в растворах подвергаются так же, но в значительно меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации по типу слабых электролитов.

Прочность комплексного иона характеризуется его *константой нестойкости* (K_n).

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивее комплекс.

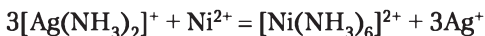
В аналитической химии вместо константы нестойкости K_n в последнее время используют *константу устойчивости* $K_{уст}$ комплексного иона, которая равна обратной величине константы нестойкости:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_n}.$$

Усилить диссоциацию комплексного иона и даже разрушить его можно нагреванием, разбавлением, добавлением веществ, которые с одним из компонентов комплексного иона образуют еще менее диссоциирующие молекулы или ионы, а также применением окислителей и восстановителей. Числовые значения констант нестойкости и устойчивости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

Пример 6.3.

Комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_n = 9,3 \cdot 10^{-8}$) можно разрушить добавлением ионов Ni^{2+} , так как ион Ni^{2+} образует с молекулами NH_3 более прочный комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ($K_n = 9,8 \cdot 10^{-9}$):



Добавление сильной кислоты к комплексным ионам, содержащим молекулы NH_3 , приводит к их разрушению, так как ионы водорода кислоты с молекулами NH_3 образуют более прочные ионы NH_4^+ :



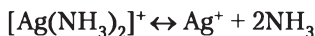
Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно также вычислить равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда.

Пример 6.4.

Вычислите равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда в растворе $[Ag(NH_3)_2]^+$ с концентрацией 1 моль/л.

Решение.

Для $[Ag(NH_3)_2]^+$ если обозначим концентрацию ионов серебра $[Ag^+]$ в растворе через x , то согласно уравнению



можем написать

$$[[Ag(NH_3)_2]^+] = 1 - x; [Ag^+] = x; [NH_3] = 2x.$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексообразователя $[Ag^+]$ и лиганда $[NH_3]$:

$$([Ag^+] \cdot [NH_3]^2) / [[Ag(NH_3)_2]^+] = [x \cdot (2x)^2] / (1 - x) = \\ = K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

В силу того что равновесная концентрация ионов серебра $[Ag^+]$ в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение $(1 - x)$ приравнять к единице. Тогда получим

$$K_{\text{н}} = 4x^3 = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{9,3 \cdot 10^{-8} / 4} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[NH_3] = 2x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

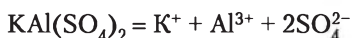
Отличие комплексных соединений от двойных солей

Двойные соли — это кристаллические комплексные соединения, образованные из простых солей и имеющие малоустойчивую внутреннюю сферу. Часто формулу двойной соли обозначают перечислением формул простых солей, разделяя их точкой. Например, соль $K_2[CuCl_4]$ представляют формулой $CuCl \cdot 2KCl$. Такая формула не означает смеси двух солей. Двойные соли образуют отдельную область среди комплексных соединений.

Для примера можно привести формулы и названия некоторых двойных солей:

$KAl(SO_4)_2$ — сульфат алюминия-калия; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ — сульфат диаммония-железа(II); $LiAl(SiO_3)_2$ — метасиликат алюминия-лития; $Ca(ClO)Cl$ — хлорид-гипохлорит кальция; $Na_3CO_3(HCO_3)$ — гидрокарбонат-карбонат натрия; $Na_2IO_3(NO_3)$ — нитрат-йодат натрия.

Двойные соли существуют только в твердом виде. При растворении в воде они, в отличие от комплексных соединений, диссоциируют как сильные электролиты на отдельные ионы, например:



6.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Может ли число лигандов в комплексе быть меньше координационного числа комплексообразователя и почему?

2. Какие частицы могут входить в состав внутренней координационной сферы комплексного соединения?
3. Какие комплексные соединения не имеют внешней сферы?
4. Какие химические связи существуют между частицами внутренней сферы, а также между внутренней и наружными сферами комплексного соединения?
5. Чем определяется заряд комплексного иона, содержащего молекулярные лиганды?
6. К какому виду комплексов относятся так называемые купоросы?
7. Чем отличаются двойные соли от комплексных соединений?

Тесты

1. Какие из нижеперечисленных химических связей: а) ковалентная; б) ионная; в) водородная; г) металлическая; д) межмолекулярная — имеются в молекуле $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$?
Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) д; 3) в; 4) г, д; 5) в, г.
2. Чему равно координационное число комплексообразователя в соединении $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$?
Выберите правильный ответ: 1) 4; 2) 6; 3) 2; 4) 1; 5) 3.
3. Какова степень окисления комплексообразователя в соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$?
Выберите правильный ответ: 1) +3; 2) -3; 3) +5; 4) -2; 5) +2.
4. Какой из приведенных комплексных ионов имеет заряд +2: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$ со степенью окисления меди +2, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$ со степенью окисления серебра +1, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$ со степенью окисления железа +2, $[\text{CrCl}_6]^x$ со степенью окисления хрома +3, $[\text{CuCl}_4]^x$ со степенью окисления меди +2?
Выберите правильный ответ: 1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$; 2) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^x$; 3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$; 4) $[\text{CrCl}_6]^x$; 5) $[\text{CuCl}_4]^x$.
5. На сколько ионов диссоциирует внутренняя сфера комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
Выберите правильный ответ: 1) 6; 2) 3; 3) 7; 4) 10; 5) 4.
6. Какое выражение имеет константа нестойкости комплексного иона $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$?
Выберите правильный ответ: 1) $K_{\text{н}} = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-][\text{Br}^-]}$;
2) $K_{\text{н}} = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]^2}$; 3) $K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-][\text{Br}^-]}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-]}$;
4) $K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-]}$; 5) $K_{\text{н}} = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2[\text{Br}^-]^2}{[[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-]}$.
7. Какой из перечисленных комплексных ионов обладает большей устойчивостью: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$), $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ($K_{\text{н}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$), $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-13}$), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_{\text{н}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-34}$)?

Выберите правильный ответ: 1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; 2) $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$; 3) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$; 4) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

8. Брутто-состав комплексного соединения — $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Какая из нижеприведенных координационных формул: $[\text{CrCl}_3](\text{NH}_3)_5$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — соответствует этому составу, если при диссоциации этого комплексного соединения образуется три иона?

Выберите правильный ответ: 1) $[\text{CrCl}_3](\text{NH}_3)_5$; 2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$; 3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; 4) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$; 5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

9. На растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ действовали: а) Br_2 ; б) HNO_3 ; в) KI ; г) K_2CrO_4 ; д) K_2S . В каких случаях идет образование $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

Выберите правильный ответ: 1) а, б, в; 2) б, в, г; 3) в, д; 4) г, д; 5) в, г, д.

10. На растворы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ действовали: а) Cl_2 ; б) KMnO_4 ; в) HI ; г) KOH ; д) KBr . В каких случаях идет образование $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

Выберите правильный ответ: 1) а, б; 2) а, б, в; 3) б, в, г; 4) в, г, д; 5) г, д.

6.3. Лабораторные работы

1. Получение и диссоциация гидроксида тетрааммин-меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 0,1 моль/л водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- две пробирки;
- 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия NaOH ;
- 0,1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Экспериментальная часть

К 1–2 мл 0,1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 добавьте по каплям 0,1 моль/л водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до выпадения зеленоватого осадка основной соли меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ — гидроксосульфата меди(II). Напишите соответствующее уравнение реакции.

К этому осадку добавьте избыток раствора аммиака до растворения осадка и образования раствора интенсивного темно-синего цвета, содержащего комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Назовите образовавшиеся соединения и напишите уравнение реакции. Эта реакция является характерной и используется для обнаружения ионов меди в растворе.

Полученный раствор разделите на две части. В первую пробирку добавьте 1–2 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия. Почему не выпадает осадок?

Во вторую пробирку добавьте 1–2 мл 0,1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. При этом наблюдается выпадение черного осадка сульфида меди(II) CuS . Напишите уравнение диссоциации комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2. Комплексные соединения в реакциях обмена

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- 0,1 моль/л раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

В отдельные пробирки налейте по 3–4 мл 0,1 моль/л растворов сульфата меди(II) CuSO_4 и хлорида железа(III) FeCl_3 . Прилейте в каждую пробирку по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметьте цвет полученных соединений $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

3. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- 0,1 моль/л раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

Налейте в пробирку 5–6 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 , 3–4 мл 0,1 моль/л раствора серной кислоты и добавьте 3–5 мл 0,1 моль/л раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Обесцвечивание раствора KMnO_4 происходит вследствие его восстановления до сульфата марганца MnSO_4 . При этом комплексное соединение $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окисляется до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и уравняйте его методом полуреакций.

4. Проверка нестойкости двойных солей

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$;
- 0,1 моль/л раствор гидроксид натрия;
- три пробирки;
- 0,1 моль/л раствор роданида аммония NH_4CNS ;
- 0,1 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;

Экспериментальная часть

В три пробирки налейте по 5–6 мл 0,1 моль/л раствора железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В первую пробирку добавьте 5–6 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия для обнаружения ионов NH_4^+ (по слабому запаху аммиака) и ионов Fe^{3+} (по выпадению бурого осадка), во вторую пробирку — 5–6 мл 0,1 моль/л раствора роданида аммония NH_4CNS для обнаружения ионов Fe^{3+} , в третью пробирку — 5–6 мл 0,1 моль/л раствора хлорида бария BaCl_2 для обнаружения сульфат ионов SO_4^{2-} . Напишите уравнения диссоциации квасцов и трех качественных реакций.

Сделайте вывод из проведенных опытов.

Раздел II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Освоение изложенного в разделе II материала позволит:

знать план выполняемой экспериментальной работы, основные характеристики и свойства используемых и получаемых веществ, правила безопасной работы в лаборатории; практическое назначение изучаемых реакций;

уметь самостоятельно решать экспериментальные задачи, соблюдая технику безопасности работы, рассчитывать возможный теоретический выход целевого продукта и сравнивать его с практическим выходом; составлять химические уравнения реакций, зная свойства исходных веществ, и практическое применение изучаемого химического процесса; сравнивать свойства химических элементов по группе и по периоду Периодической системы химических элементов;

владеть знанием и умением практической экспериментальной работы в химической лаборатории. Практические навыки закрепляют теоретическую подготовку в науке химии. Для этого к каждой группе химических элементов имеются примерные вопросы для самоконтроля полученных знаний. Выбор выполняемых лабораторных работ определяется имеющимся направлением и профилем подготовки студентов.

7. Группа 1. Водород и щелочные металлы

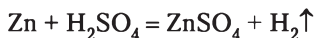
В состав группы 1 Периодической системы химических элементов входят: водород H, литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr.

7.1. Теоретическая часть

На внешнем энергетическом уровне элементов группы 1 находится один s-электрон.

Водород H занимает особое место в Периодической системе элементов, так как объединяет признаки химических элементов групп 1 и 17. Водород имеет три изотопа: ^1H -протий (простейший), тяжелый $^2\text{H}(\text{D})$ -дейтерий и сверхтяжелый $^3\text{H}(\text{T})$ -тритий. Первые два стабильны, а третий является радиоактивным нуклидом с периодом полураспада $\approx 12,3$ года. Степени окисления водорода: +1; 0; -1. Катион H^+ (протон) имеет минимальный размер и может протонировать соединения, имеющие неподеленную пару электронов на каком-либо атоме. Поэтому в свободном виде протон H^+ не существует.

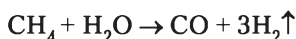
В лабораторных условиях водород получают в реакциях активных металлов с водными растворами минеральных кислот (кроме азотной HNO_3) и из гидридов:



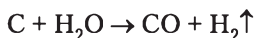
алюмогидрид

лития

В больших количествах водород образуется в процессе конверсии природного газа и из коксового газа, получаемого при коксовании углей:

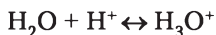


а также из продуктов неполного сгорания топлива:



Водород выделяется на катоде при электролизе воды.

Соединяясь с молекулой воды, протон H^+ образует ион оксония или гидроксония H_3O^+ :



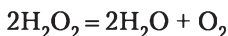
Атомы водорода в молекуле H_2 образуют прочную ковалентную связь. В реакции обычно вступает атомарный водород H , для чего нужно преодолеть энергию диссоциации молекулы H_2 (435 кДж/моль), что происходит заметно лишь при температуре свыше 2000 °С. Поэтому в реакциях гидрирования органических соединений (присоединения водорода) используют катализаторы, которые снижают энергию активации, и гидрирование протекает при температуре примерно 500 °С.

Некоторые практически важные соединения водорода

Твердые ионные гидриды: LiH , NaH , MgH_2 , $LiAlH_4$ — тетрагидридоалюминат лития, $NaBH_4$ — тетрагидридоборат натрия.

Газообразные ковалентные соединения: HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 .

Пероксид водорода H_2O_2 — нестойкое вещество, постепенно разлагающееся на воду и кислород:



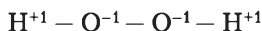
Разложение пероксида водорода ускоряется в присутствии катализаторов, например оксида марганца(IV) MnO_2 .

В водных растворах H_2O_2 ведет себя как слабая кислота:

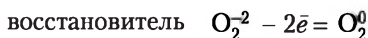


Ионы HO_2^- называются гидропероксид-ионами, а содержащие их соли ($MeOOH$) — гидропероксидами.

Атомы кислорода в пероксиде водорода имеют степень окисления -1 .

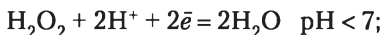


Пероксид водорода проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:

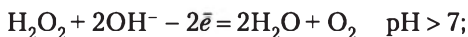


Электронно-ионные уравнения:

окислитель

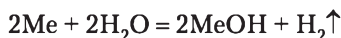


восстановитель

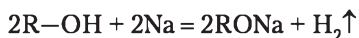


Элементы группы 1, кроме водорода, называют *щелочными металлами*. Они имеют невысокую удельную массу, низкие температуры плавления, очень мягки, легко режутся ножом (кроме Li). При обычной температуре Rb, Cs и Fr почти пастообразны. Наиболее твердый из них Li (мягче талька). Во всех соединениях эти металлы одновалентны. Высокая химическая активность металлов группы 1 объясняется большими радиусами атомов и небольшими значениями энергии ионизации. Большая часть их соединений хорошо растворима в воде. Обнаружение щелочных металлов основано на способности их катионов окрашивать пламя в определенный цвет (проба Бейльштейна): Li⁺ — карминно-красный, Na⁺ — желтый, K⁺ — фиолетовый, Rb⁺ — беловато-розовый, Cs⁺ — фиолетово-красный.

Щелочные металлы проявляют восстановительные свойства, отдавая электрон и превращаясь в катионы Kat⁺, которые, в свою очередь, являются очень слабыми окислителями и из водных растворов не восстанавливаются. Щелочные металлы получают электролизом расплавов их солей или гидроксидов. Реакционная способность металлов возрастает от Li к Fr (Li медленно реагирует с водой при 20 °C; натрий взаимодействует с водой бурно; в аналогичных условиях K, Rb и Cs реагируют со взрывом):

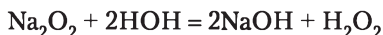


Обрезки и кусочки металлического натрия нельзя «гасить» водой, их растворяют в спирте, например этаноле $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ или пропаноле-2 $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ с образованием водорастворимых алколюлятов натрия, так как эта реакция протекает спокойно:



Гидроксиды щелочных металлов являются сильными основаниями (щелочами) и хорошо растворимы в воде.

Основность гидроксидов возрастает с увеличением радиуса атомов, т.е. порядкового номера элемента. С кислородом воздуха металлы образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}$, пероксиды $\text{Э}_2\text{O}_2$ и надпероксиды ЭO_2 . Оксиды обладают основными свойствами. Пероксиды рассматривают как производные пероксида водорода H_2O_2 , например $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$, т.е. как соли слабой кислоты пероксида водорода, которая образуется при взаимодействии пероксида натрия с водой:



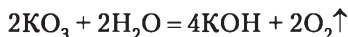
Надпероксиды ЭO_2 в аналогичной реакции реагируют так же, но при этом выделяется еще и кислород:



Известны озониды щелочных металлов с общей формулой MeO_3 . В ионе O_3^- имеется неспаренный электрон, что придает молекуле озонида парамагнитные свойства, а озонидам — окраску (красный цвет). Озониды на воздухе постепенно разлагаются:

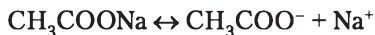


При взаимодействии с водой озониды реагируют бурно с выделением кислорода:



Пероксиды, надпероксиды и озониды — сильные окислители.

Соли щелочных металлов (за исключением некоторых солей Li) хорошо растворяются в воде. Соли щелочных металлов и слабых кислот гидролизуются по аниону ($\text{pH} > 7$):



7.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Есть ли элементы-аналоги у водорода?

2. Какие изотопы водорода известны? Все ли они встречаются в природе?

3. Какими способами получают молекулярный водород: а) в лаборатории; б) в промышленности?

4. Могут ли атомы водорода при взаимодействиях с другими химическими элементами выступать в роли окислителя?

5. К какому типу реакций относится реакция разложения пероксида водорода?

6. Объясните, какие химические свойства характерны для щелочных металлов и как они изменяются в ряду литий — натрий — калий — рубидий — цезий.

7. Почему по химическим свойствам литий сильно отличается от остальных s-элементов группы 1?

8. На чем основаны способы получения щелочных металлов в промышленности?

9. Какие кислородные соединения образуют щелочные металлы?

10. В чем причина различного характера реакций взаимодействия щелочных металлов с водой?

11. На чем основаны промышленные способы получения гидроксидов щелочных металлов?

12. На чем основан промышленный способ получения соды? Почему Na_2CO_3 называют кальцинированной содой?

13. Объясните, почему среда водных растворов средних солей Na_2CO_3 и K_2CO_3 щелочная, а кислых солей NaHCO_3 и KHCO_3 — почти нейтральная?

Тесты

1. Какие методы используются в промышленности для получения водорода: а) пароводяная конверсия метана CH_4 ; б) пароводяная конверсия оксида углерода(IV) CO_2 ; в) пароводяная конверсия оксида углерода(II) CO ; г) электролиз водного раствора хлорида натрия NaCl ; д) взаимодействие цинка с хлороводородной (соляной) кислотой?

Выберите правильный ответ: 1) а, в; 2) в, г; 3) а, г; 4) а, д; 5) а, б, д.

2. С какими из следующих веществ взаимодействует водород при нагревании: а) с бором; б) с кальцием; в) с кремнием; г) с оксидом меди(II); д) с фосфором?

Выберите правильный ответ: 1) б, в, г; 2) а, в, д; 3) в, г, д; 4) а, г; 5) а, б.

3. В результате какой из реакций можно получить пероксид водорода?

Выберите правильный ответ: 1) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 3) $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 5) $\text{BaO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

4. Из перечисленных ниже свойств отметьте характерные свойства пероксида водорода: а) проявляет только окислительные свой-

ства; б) проявляет только восстановительные свойства; в) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства; г) неустойчив, разлагается при нагревании; д) термически устойчив.

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.

5. Какое вещество образует натрий при взаимодействии с кислородом?

Выберите правильный ответ: 1) оксид; 2) пероксид; 3) надпероксид; 4) озонид; 5) не взаимодействует.

6. Какие вещества образуют калий, рубидий и цезий при взаимодействии с кислородом?

Выберите правильный ответ: 1) оксиды; 2) пероксиды; 3) надпероксиды; 4) озониды; 5) не взаимодействуют.

7. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{NaNH} + \text{H}_2\text{O}$: а) NaOH ; б) Na_2O ; в) Na_2O_2 ; г) H_2 ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

8. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{KO}_2 + \text{CO}_2$: а) K_2O ; б) K_2CO_3 ; в) K_2O_2 ; г) O_2 ; д) CO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

9. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$: а) Na_2O ; б) NaO_2 ; в) NaOH ; г) O_2 ; д) H_2O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{CsO}_2 + \text{NH}_3$: а) H_2O ; б) CsNO_3 ; в) H_2 ; г) N_2 ; д) CsOH ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, г, д.

7.3. Лабораторные работы

1. Восстановительные свойства водорода H_2

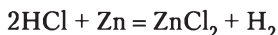
Необходимые реактивы и принадлежности

• 1 Моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;

- гранулированный цинк;
- оксид меди(II) CuO ;
- две пробирки;
- пробка с газоотводной трубкой;
- штатив с лапками;
- горелка Бунзена;
- спички;
- воронка;
- мензурка.

Экспериментальная часть

В пробирку, закрепленную в лапке штатива, налейте 5 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Внесите в жидкость 2–3 гранулы цинка. В пробирке происходит реакция, приводящая к выделению водорода:



Вставьте в горло пробирки пробку с газоотводной трубкой.

В другую пробирку поместите примерно 0,5 см³ оксида меди(II) CuO. Зажмите пробирку в лапке штатива и опустите в нее конец газоотводной трубки первой пробирки так, чтобы он был над оксидом меди(II) CuO.

Нагрейте с помощью горелки Бунзена пробирку с оксидом меди(II) CuO в том месте, где находится вещество. После появления на стенке пробирки и на поверхности кристаллов оксида меди(II) CuO красного налета меди нагревание прекратите. Дайте пробирке остыть.

Составьте уравнение реакции и укажите ее тип.

2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода H₂O₂

Необходимые реактивы и принадлежности

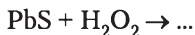
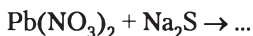
- 1 Моль/л раствор нитрата свинца(II) Pb(NO₃)₂;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na₂S;
- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO₄;
- 3%-ный раствор пероксида водорода H₂O₂;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- дистиллированная вода;
- две пробирки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

А. Окисление сульфида свинца PbS (под тягой)

К 3–4 мл 1 моль/л раствора нитрата свинца(II) Pb(NO₃)₂ прибавьте 1–2 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na₂S (или сероводородной воды). Образующийся осадок сульфида свинца PbS промойте водой путем декантации и обработайте его 2–3 мл 3%-го раствора пероксида водорода H₂O₂. Наблюдайте изменения цвета осадка вследствие перехода сульфида свинца PbS в белый малорастворимый сульфат свинца PbSO₄.

Напишите молекулярные уравнения соответствующих реакций:

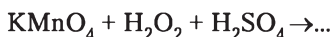


Расставьте коэффициенты во второй реакции, используя метод электронного баланса.

Б. Восстановление перманганата калия KMnO_4

К 1–2 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 , подкисленного 1 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, добавьте 2–3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . Как и почему изменился цвет раствора?

Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции:



3. Взаимодействие натрия с кислородом воздуха

Опыт следует проводить строго по методике. Кусочки щелочного металла нельзя ронять на пол, стол, одежду. *Запрещено приближать лицо к тиглю*, в котором будет происходить реакция, *следует надеть защитные очки*.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кусочек натрия или калия $\approx 0,2$ г;
- штатив;
- горелка Бунзена;
- тигель;
- треугольник для тигля;
- щипцы;
- защитные очки или экран;
- фильтровальная бумага;
- спички.

Экспериментальная часть

У лаборанта получите небольшой кусочек натрия, отрезанный ножом от образца, хранящегося под слоем керосина в металлической банке. Обсушите его от следов керосина фильтровальной бумагой и поместите в тигель, размещенный в треугольном креплении в штативе в вытяжном шкафу. Зажгите горелку Бунзена и нагрейте тигель. Сгорая, натрий образует на воздухе пероксид Na_2O_2 . Охладите его.

Напишите уравнение реакции. Сохраните полученный продукт до следующего опыта.

4. Окислительные свойства пероксида натрия Na_2O_2

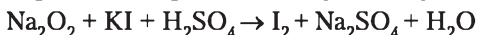
В этой работе используется пероксид натрия Na_2O_2 , полученный в опыте 3.

Необходимые реактивы и принадлежности

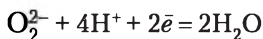
- Пероксид натрия Na_2O_2 ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI;
- 0,1 моль/л раствор серной кислоты;
- воронка;
- пробирка;
- шпатель;
- крахмальный клейстер;
- мензурка.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 1–2 мл 0,1 моль/л раствора H_2SO_4 . Шпателем добавьте небольшое количество пероксида щелочного металла и введите 1–2 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI. Добавьте одну каплю крахмального клейстера. Как окрасился водный раствор? Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию, представленную следующей схемой:



Учтите, что двухвалентный ион O_2^{2-} является в кислой среде окислителем и реагирует следующим образом:

**5. Взаимодействие металлического натрия (калия) с водой**
Опыт выполняется в защитных очках.**Необходимые реактивы и принадлежности**

- Кусочек натрия (калия) $\approx 0,2$ г;
- дистиллированная вода;
- фарфоровая чашка;
- фильтровальная бумага;
- часовое стекло или воронка;
- лакмус или фенолфталеин;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

Налейте в фарфоровую чашку немного воды и опустите в нее кусочек натрия или калия, взятого у лаборанта и предварительно обсушенного от керосина фильтровальной бумагой. Быстро прикройте чашку часовым стеклом или воронкой, чтобы предотвратить разбрызгивание раствора гидроксида щелочного металла. С помощью индикаторов (лакмус или фенолфталеин) убедитесь в щелочной реакции полученного раствора.

Напишите уравнение протекающей реакции.

6. Получение хлора Cl_2 из хлорида натрия NaCl

Опыт *выполняется в вытяжном шкафу.*

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид натрия NaCl ;
- перманганат калия KMnO_4 ;
- оксид марганца(IV) MnO_2 ;
- оксид свинца(IV) PbO_2 ;
- концентрированная серная кислота;
- три пробирки;
- микрошпатель.

Экспериментальная часть

Возьмите три пробирки. Поместите в них по одному микрошпателью хлорида натрия NaCl . В первую пробирку добавьте один микрошпатель перманганата калия KMnO_4 , во вторую — оксида марганца(IV) MnO_2 , в третью — оксида свинца(IV) PbO_2 . Тщательно перемешайте полученные смеси. Добавьте в каждую пробирку по 1–2 капли концентрированной серной кислоты, наблюдайте выделение хлора. Какую окраску имеет этот газ?

В отчете напишите уравнения реакций и объясните, почему данные реакции не протекают между твердыми веществами в этих смесях и при добавлении вместо серной кислоты воды.

7. Гидролиз карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов***Необходимые реактивы и принадлежности***

- Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ;
- карбонат натрия Na_2CO_3 ;
- карбонат калия K_2CO_3 ;
- дистиллированная вода;
- мензурка;
- три пробирки;
- универсальная индикаторная бумага;
- микрошпатель,
- воронка.

Экспериментальная часть

Поместите в три пробирки по одному микрошпателью карбоната натрия Na_2CO_3 , гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и карбоната калия K_2CO_3 . Прилейте в каждую пробирку 10–15 мл дистиллированной воды и растворите указанные соли. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH полученных растворов.

В отчете приведите значения рН, напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза указанных солей и ответьте на следующие вопросы:

а) почему рН растворов Na_2CO_3 и K_2CO_3 выше семи и практически одинаков;

б) почему реакция среды раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 близка к нейтральной?

8. Окрашивание пламени ионами щелочных металлов (проба Бейльштейна)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Нихромовая или платиновая проволочка;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- горелка Бунзена;
- концентрированные растворы солей лития, натрия и калия;
- стеклянная призма с раствором синего индиго;
- щипцы;
- спички.

Экспериментальная часть

Некоторое время подержите нихромовую или платиновую проволочку в хлороводородной (соляной) кислоте HCl и прокалите ее в пламени горелки. Окуните проволоку в концентрированный раствор соли лития и внесите в бесцветное пламя горелки. Запишите по форме, указанной в табл. 7.1, указав цвет пламени. Точно так же поступите с солью калия и только потом испытайте, в какой цвет окрасит пламя натрий.

Таблица 7.1

Ион	Цвет пламени
Li^+	
K^+	
Na^+	

Окрашивание пламени солью калия рассматривайте через стеклянную призму с раствором синего индиго, который поглощает желтые лучи. Они могут появиться из-за примесей солей натрия, которые маскируют фиолетовую окраску, характерную для калия.

8. Группа 2. Бериллий, магний и щелочноземельные металлы

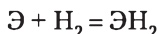
В состав группы 2 Периодической системы химических элементов входят: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra.

8.1. Теоретическая часть

На внешнем энергетическом уровне атомов группы 2 находится два *s*-электрона. Бериллий и магний значительно отличаются по свойствам от последующих щелочноземельных элементов этой группы — кальция, стронция, бария и радия. Кальций Ca, стронций Sr и барий Ba называют щелочноземельными элементами, поскольку их оксиды (земли) при растворении в воде образуют гидроксиды, имеющие щелочную реакцию среды.

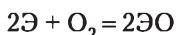
В свободном состоянии все элементы этой группы представляют собою легкие тугоплавкие металлы стального цвета (магний — серебристого). На воздухе они неустойчивы, кроме бериллия. Это особенно касается щелочноземельных металлов. Поэтому металлы Ca, Sr, Ba хранят без доступа воздуха в герметичных сосудах либо под слоем низкокипящих углеводородов.

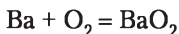
При нагревании элементы группы 2, кроме бериллия, образуют с водородом солеобразные гидриды ЭН₂:



Бериллий в отличие от других элементов группы 2 до температуры плавления непосредственно с водородом не соединяется.

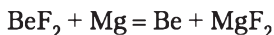
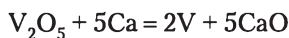
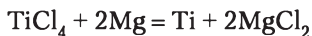
При взаимодействии с кислородом все металлы указанной группы образуют оксиды ЭО, а для бария при температуре 500 °С устойчивым является пероксид BaO₂:





Однако тенденция к образованию пероксидов выражена слабее, чем у щелочных металлов.

Металлы группы 2, как показывают величины стандартных окислительных потенциалов, — сильные восстановители. Поэтому магний и щелочноземельные металлы могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:

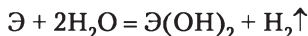


Активность металлов и их восстановительная способность увеличиваются в ряду: Be — Mg — Ca — Sr — Ba. В своих соединениях элементы группы 2 имеют степень окисления +2.

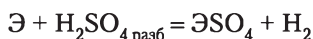
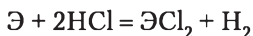
Из-за наличия защитной оксидной пленки бериллий и магний не очень активны в реакциях с водой. Бериллий практически не реагирует с холодной водой, очень медленно взаимодействует с горячей водой и водяным паром. Магний является сильным восстановителем ($E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}}^0 = -2,3 \text{ В}$), но с холодной водой реакция ограничивается образованием пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворение ускоряется только при нагревании. Особенно бурно магний взаимодействует с водяным паром:



Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода и образованием сильного основания:



Все металлы группы 2 растворяются в растворах разбавленных сильных кислот, не являющихся окислителями, с выделением водорода:



Отметим, что HF и H_3PO_4 любой концентрации не оказывают заметного действия на магний.

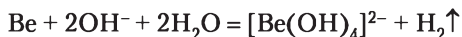
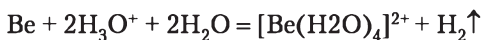
Разбавленную азотную кислоту металлы группы 2 восстанавливают главным образом до аммиака или нитрата аммония:



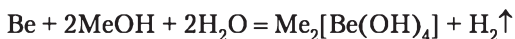
Бериллий растворяется в HNO_3 лишь при нагревании.

Концентрированные кислоты-окислители HNO_3 и H_2SO_4 без нагревания пассивируют бериллий. Однако горячая концентрированная серная кислота медленно его растворяет, выделяя SO_2 или H_2S . В крепкой серной кислоте щелочноземельные элементы почти не растворяются ввиду образования на их поверхности пленки из малорастворимых солей ЭSO_4 .

Бериллий типично *амфотерный* элемент. Он взаимодействует и с кислотами, и с концентрированными растворами щелочей уже при комнатной температуре, вытесняя водород:



Для него характерно образование комплексных ионов анионного типа:

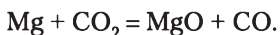


В этом бериллий сходен с алюминием.

В реакциях с неметаллами элементы группы 2 при нагревании образуют соответствующие бинарные соединения: галогениды ($\text{Э} + \text{Cl}_2 = \text{ЭCl}_2$), сульфиды ($\text{Э} + \text{S} = \text{ЭС}$), нитриды ($3\text{Э} + \text{N}_2 = \text{Э}_3\text{N}_2$).

Магний образует нитриды уже просто при хранении на воздухе, карбиды ($\text{Э} + 2\text{C} = \text{ЭC}_2$), фосфиды ($3\text{Э} + 2\text{P} = \text{Э}_3\text{P}_2$).

Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами. При горении магниевой ленты в атмосфере оксида углерода(IV) CO_2 магний, имеющий высокое сродство к кислороду, отбирает кислород у CO_2 :

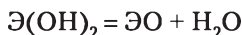
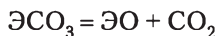


Поэтому горящий магний нельзя тушить углекислотным огнетушителем.

Щелочноземельные металлы качественно можно определить по окраске пламени горелки (проба Бейльштейна): Са — розовато-оранжевая, Sr — красно-малиновая, Ba — зеленая, в то время как Be и Mg не дают характерных цветов.

Оксиды ЭО — порошкообразные вещества белого цвета. В промышленности и лаборатории оксиды получают

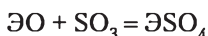
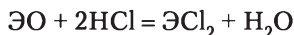
не из металлов, а термическим разложением карбонатов или гидроксидов (кроме BaO):



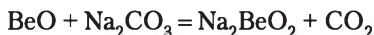
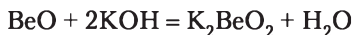
Оксид бария получают по реакции



Все оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



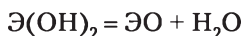
BeO как *амфотерный* оксид реагирует также с щелочами с образованием комплекса и с основными солями (при сплавлении):



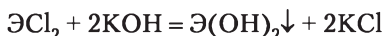
Гидроксиды Э(OH)_2 элементов группы 2 — белые порошкообразные вещества с ионной кристаллической решеткой. Они могут быть получены как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов с одной, двумя, тремя, восемью молекулами воды. Растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от Be(OH)_2 к Ba(OH)_2 .

Гидроксиды Э(OH)_2 — более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства увеличиваются от Be(OH)_2 к Ba(OH)_2 . Так, Be(OH)_2 и Mg(OH)_2 — слабые основания, Ba(OH)_2 — щелочь (сильное основание).

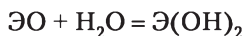
При нагревании гидроксиды разлагаются, переходя в оксиды:



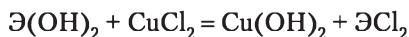
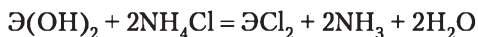
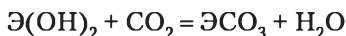
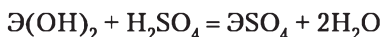
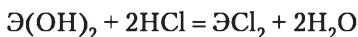
Гидроксиды бериллия и магния получают обменными реакциями между растворимой солью металла и щелочью (в случае Be(OH)_2 следует избегать избытка щелочи):



Гидроксиды кальция, стронция и бария получают взаимодействием их оксидов с водой:



Гидроксиды щелочноземельных металлов энергично взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами, участвуют в обменных реакциях с солями:

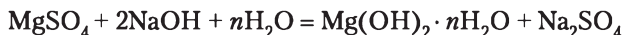


$\text{Be}(\text{OH})_2$ *амфотерен*, растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- и гидроксокомплексы, а при сплавлении со щелочами — оксосоли:



Бериллаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{BeO}_2$ (Me^{I} — катион щелочного металла) являются солями с анионом BeO_2^{2-} , в чем проявляется кислотная функция бериллия. Но наличие кислоты H_2BeO_2 в водных растворах только предполагается.

Сильно гидратированный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выпадает при взаимодействии солей магния со щелочами:



Он не растворим в щелочах, но легко растворяется в минеральных кислотах:



Гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ считают основанием средней силы. Соли магния слабо подвержены гидролизу.

Соединения кальция и магния в огромных масштабах применяются в строительной технологии в качестве вяжущих веществ. Еще в глубокой древности для скрепления каменной или кирпичной кладки применяли так называемый кирпичный раствор — смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и воды. Постепенно реагируя с CO_2 воздуха и песком, гидроксид кальция образует очень прочную камнеподобную массу, состоящую из карбонатов и гидросиликатов каль-

ция. В настоящее время им пользуются редко, применяя в основном цементный раствор.

Обычный портландцемент получают спеканием смеси известняка, глины и песка; при этом получается цементный клинкер, состоящий из оксидов: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др. Клинкер размалывают в тонкий порошок — цемент с добавлением 5–6% полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При затворении водой цемент твердеет, при этом происходит ряд сложных физико-химических процессов с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

Магнезиальный цемент получают смешиванием MgO (жженная магнезия, каустический магнезит) с 30%-ным раствором MgCl_2 . При твердении этой смеси образуется неорганический полимер $\text{НОMg}(-\text{Mg}-\text{O}-)_n\text{MgCl}$, устойчивый к кислотам и щелочам. Из магнезиального цемента (с различными наполнителями) делают фибролитовые плиты, подоконники и ступеньки лестниц в домах.

Важным вяжущим материалом является алебастр, состоящий из $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и высокодисперсного CaSO_4 . Его получают частичным обезвоживанием (при 150–160 °С) гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При добавлении воды к алебастру вновь образуется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого переплетаются, сворачиваются, образуя прочную массу.

Наличие в природной воде растворимых солей кальция и магния обуславливают ее жесткость. Единой международной единицы измерения жесткости воды не существует. В различных странах приняты свои единицы жесткости, например, существуют немецкий градус (do , dH), французский градус (fo), американский градус (ppm карбоната кальция) и т.п. В России начиная с 1951 г. единицей измерения жесткости является 1 мг-экв/л, что соответствует 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} . Таким образом, зная концентрации в воде ионов кальция и магния, ее жесткость (Ж) можно определить по уравнению

$$\text{Ж} = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{20,04} + \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}}{12,16}.$$

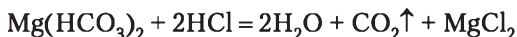
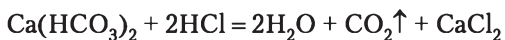
Определяют следующие типы жесткости воды:

временную — карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ и железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$;

постоянную — некарбонатную жесткость, характеризующуюся присутствием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов, нитратов и хлоридов кальция и магния, которые хорошо растворяются в воде;

общую жесткость, которая определяется как сумма карбонатной и некарбонатной жесткости.

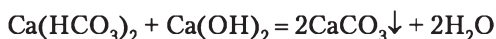
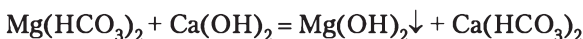
Карбонатную жесткость воды определяют титрованием хлороводородной (соляной) кислотой:



Карбонатная жесткость устраняется либо длительным кипячением:

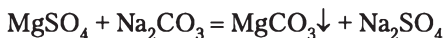
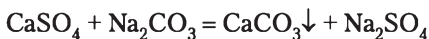


либо реагентным методом, например содово-известковым:



При этом в осадок выпадают мало растворимые в воде гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и карбонат кальция CaCO_3 .

Для устранения некарбонатной жесткости воды к ней добавляют соду:



Следует отметить, что реагентные методы довольно дороги, поэтому в настоящее время для устранения жесткости воды все большее распространение получает метод ионного обмена. В этом методе используется способность некоторых природных и искусственных высокомолекулярных соединений — ионитов — обменивать входящие в их состав радикалы на ионы, находящиеся в растворе.

Общую жесткость воды определяют комплексометрическим методом с помощью ее титрования раствором трилона Б — органического комплексона-III — динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

8.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Чем определяются специфические особенности химических свойств бериллия в сравнении с остальными элементами группы 2 и в чем они проявляются?
2. Почему кальций, стронций, барий и радий относятся к щелочноземельным элементам, а бериллий и магний не относятся?
3. В чем заключаются особенности химических свойств магния?
4. Объясните, как изменяются кислотно-основные свойства оксидов в ряду $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$. Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Объясните, как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$. Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Как изменяется растворимость сульфатов и карбонатов элементов группы 2?
7. Какие соли обуславливают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды?
8. Какие методы применяются для умягчения воды?
9. Что такое цемент, гипс и алебастр? Какие природные минералы используются для их получения?

Тесты

1. Какие из элементов практически не реагируют с холодной водой: а) бериллий; б) магний; в) кальций; г) стронций; д) барий?
Выберите правильный ответ: 1) а, в; 2) в, г, д; 3) а, г; 4) а, д; 5) а, б.
2. Какой элемент группы 2 реагирует со щелочами?
Выберите правильный ответ: 1) бериллий; 2) магний; 3) кальций; 4) стронций; 5) барий.
3. Гидроксид какого элемента группы 2 является самым сильным основанием?
Выберите правильный ответ: 1) гидроксид бериллия; 2) гидроксид магния; 3) гидроксид кальция; 4) гидроксид стронция; 5) гидроксид бария.
4. Какие вещества образуются при сплавлении бериллия с гидроксидом натрия NaOH : а) H_2 ; б) $\text{Be}(\text{OH})_2$; в) BeO ; г) Na_2BeO_2 ; д) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.
5. Какие соединения образуются в растворе при действии избытка гидроксида натрия NaOH на хлорид бериллия BeCl_2 : а) $\text{Be}(\text{OH})_2$; б) H_2O ; в) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; г) Na_2BeO_2 ; д) NaCl ?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

6. Какие вещества образуются при нагревании сульфата бария BaSO_4 с углем: а) CO ; б) BaO ; в) SO_3 ; г) BaS ; д) CS_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии гидроксида кальция Ca(OH)_2 и хлора Cl_2 : а) HClO ; б) Ca(ClO)_2 ; в) H_2O ; г) $\text{Ca(ClO}_4)_2$; д) CaCl_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

8. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: а) K_2SO_4 ; б) $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; в) BeCO_3 ; г) Be(OH)_2 ; д) CO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

9. Какие вещества образуются при действии воды на карбид магния Mg_2C : а) $\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$; б) Mg(OH)_2 ; в) C_2H_2 ; г) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$; д) H_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

10. Какие вещества образуются при действии воды на нитрид магния Mg_3N_2 : а) NH_3 ; б) N_2 ; в) Mg(OH)_2 ; г) NO_2 ; д) MgH_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) а, в.

8.3. Лабораторные работы

1. Получение и свойства гидроксида бериллия Be(OH)_2

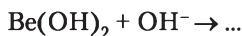
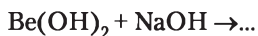
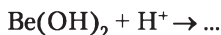
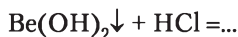
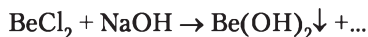
Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,25 Моль/л раствор хлорида бериллия BeCl_2 ;
- 0,5 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- две пробирки;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В две пробирки поместите по 2—3 мл 0,25 моль/л раствора хлорида бериллия BeCl_2 , внесите по каплям 0,5 моль/л раствор гидроксида натрия NaOH до выпадения осадка Be(OH)_2 . В первую пробирку добавьте по каплям 2 моль/л раствор HCl , во вторую — избыток 0,5 моль/л раствора гидроксида натрия. Что произойдет в каждом случае?

Напишите уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах:



Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида бериллия.

2. Получение и свойства карбоната бериллия BeCO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,25 Моль/л раствор хлорида бериллия BeCl_2 ;
- насыщенный раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
- мензурка на 10 мл;
- пробирка;
- горелка Бунзена;
- спички;
- воронка.

Экспериментальная часть

К 3—4 мл 0,25 моль/л раствора хлорида бериллия BeCl_2 прилейте по каплям насыщенный раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Объясните выпадение осадка и растворение его в избытке реактива. Напишите уравнения реакций.

Прокипятите полученный раствор. Объясните, с чем связано выпадение осадка при кипячении раствора.

3. Гидролиз солей бериллия

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида BeCl_2 или нитрата бериллия $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$;
- пробирка;
- универсальная индикаторная бумага;
- мензурка на 25 мл;
- воронка.

Экспериментальная часть

Налейте в пробирку 10—15 мл 0,1 моль/л раствора хлорида BeCl_2 или нитрата $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ бериллия. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH данного раствора.

В отчете приведите измеренное значение pH и напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнение гидролиза хлорида BeCl_2 или нитрата бериллия $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$.

4. Взаимодействие магния с кислотами

Опыты с концентрированной серной и азотной HNO_3 кислотами *проводятся в вытяжном шкафу*.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Стружка магния;
- 1 моль/л растворы хлороводородной (соляной), серной, азотной кислот;
- концентрированная серная кислота;
- четыре пробирки;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В четыре пробирки опустите по кусочку магниевой стружки. Внесите в первую пробирку 2–3 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, во вторую – такое же количество 1 моль/л раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты, в четвертую – 1 моль/л раствора азотной кислоты. По окраске и запаху определите выделяющиеся из пробирок газы.

В отчете опишите опыты и напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Взаимодействие магния, кальция и их оксидов с водой

Необходимые реактивы и принадлежности

- Стружка металлического магния и кусочки кальция;
- оксиды магния MgO и кальция CaO ;
- 1 моль/л раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
- дистиллированная вода;
- универсальная индикаторная бумага;
- пять пробирок;
- горелка Бунзена;
- спички.

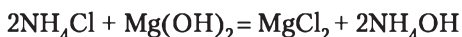
Экспериментальная часть

Поместите в пробирку кусочек металлического кальция и налейте на него воды. Наблюдайте быстрое протекание реакции. Напишите уравнение реакции



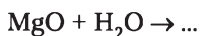
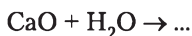
В две пробирки налейте воду и поместите в каждую немного стружки магния. Взаимодействует ли магний с холодной водой? Затем одну пробирку нагрейте, а в другую добавьте раствор хлорида аммония NH_4Cl . Что наблюдается?

В первом случае заметное взаимодействие магния с водой обусловлено увеличением растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при нагревании, а во втором — тем, что хлорид аммония NH_4Cl растворяет защитную пленку $\text{Mg}(\text{OH})_2$, покрывающую поверхность данного металла:



Удаление защитной пленки приводит к бурному взаимодействию магния с водой.

Поместите в две пробирки отдельно немного оксида магния MgO и оксида кальция CaO . Налейте в каждую из них воды. Какие изменения происходят в пробирках? Определите pH полученных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида кальция (известь, «кипелка») CaO и оксида магния MgO с водой:



6. Получение и свойства гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- 0,1 и 1 моль/л растворы гидроксида натрия;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- две пробирки;
- капельницы;
- воронки.

Экспериментальная часть

В две пробирки внесите по 5 мл 0,1 моль/л раствора соли магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и такой же объем 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет и характер выпавшего осадка. В одну из пробирок прилейте по каплям 1 моль/л раствор сильной хлороводородной (соляной) кислоты, а в другую — избыток 1 моль/л раствора гидроксида натрия. В какой из пробирок осадок растворился? Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Напишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения реакций получения гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и его взаимодействия с кислотой.

7. Получение нерастворимых солей щелочноземельных металлов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфата натрия Na_2SO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор ортофосфата калия K_3PO_4 ;
- 0,1 моль/л растворы хлоридов или нитратов щелочно-земельных металлов (кальция, стронция и бария);
- девять пробирок;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Возьмите девять пробирок. В три из них налейте по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , в следующие три — по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора сульфата натрия Na_2SO_4 , в последние три — по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора ортофосфата калия K_3PO_4 . Поочередно в каждую из пробирок добавьте такое же количество 0,1 моль/л растворов хорошо растворимых солей кальция, стронция и бария. В каких случаях выпали осадки?

Какова растворимость карбонатов, сульфатов и фосфатов щелочноземельных металлов? Как она согласуется с величинами ПР этих веществ? Напишите уравнения реакций: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и K_3PO_4 с солями кальция, стронция и бария в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8. Дробное осаждение сульфата CaSO_4 и карбоната кальция CaCO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида кальция CaCl_2 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфата натрия Na_2SO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- две пробирки;
- пипетка.

Экспериментальная часть

Получите сульфат кальция CaSO_4 , добавив к 1–2 мл 0,1 моль/л раствора CaCl_2 2–3 мл 0,1 моль/л раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Дайте раствору отстояться

и пипеткой перенесите его осветленную часть в чистую пробирку. В раствор введите 2–3 мл 0,1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Что при этом наблюдается?

Напишите уравнения реакций и объясните, почему в растворе после того как из него выпал осадок CaSO_4 , снова образуется осадок при действии Na_2CO_3 . Сравните значения ПР сульфата CaSO_4 и карбоната кальция CaCO_3 .

9. Открытие ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} по окрашиванию пламени (проба Бейльштейна)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л растворы хлоридов или нитратов кальция, стронция и бария;
- нихромовая или платиновая проволока;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- спички;
- горелка Бунзена.

Экспериментальная часть

Очистите поверхность нихромовой или платиновой проволоки погружением ее в раствор концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Опустите очищенную проволоку в раствор соли кальция, например CaCl_2 , и внесите ее в бесцветное пламя горелки. Точно так же поступите с солями стронция и бария. В какой цвет окрашивается пламя солями щелочноземельных металлов? Наблюдения запишите в виде табл. 8.1.

Таблица 8.1

Ион	Соль	Цвет пламени
Ca^{2+}		
Sr^{2+}		
Ba^{2+}		

10. Схватывание (твердение) гипса

Необходимые реактивы и принадлежности

- Природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- песчаная баня;
- фарфоровые чашки диаметром 100 мм;
- стеклянные палочки;
- мелкие монеты;
- термометр до 200 °С;

- часовое стекло;
- вазелин;
- тигли;
- горелка Бунзена;
- спички.

Экспериментальная часть

Небольшое количество природного гипса поместите в фарфоровую чашку и нагрейте на песчаной бане в течение 8–10 мин до температуры не выше 150–160 °С. Полученный алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ смешайте с небольшим количеством воды до образования кашеобразной массы. Полученную массу вылейте на смазанную вазелином монету, положенную на часовое стекло.

После затвердения гипса (10–15 мин) выньте слепок. Объясните причину твердения гипса.

11. Получение магнезильного цемента

Необходимые реактивы и принадлежности

- Гексагидрат хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- оксид магния MgO ;
- дистиллированная вода;
- теххимические весы;
- фарфоровая чашка;
- стеклянные палочки;
- часовое стекло.

Экспериментальная часть

Растворите в фарфоровой чашке в небольшом количестве воды навеску 2 г гексакристаллогидрата хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и добавьте при перемешивании 2 г оксида магния MgO . Полученную тестообразную массу поместите на часовое стекло и оставьте до следующего занятия. Цемент застывает в твердую, хорошо полирующуюся массу.

12. Жесткость воды. Умягчение воды

Необходимые реактивы и принадлежности

- Водный раствор мыла — стеарата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$;
- жесткая вода (возможна водопроводная вода с малыми добавками растворимых солей железа и щелочноземельных металлов — хлоридов и нитратов);
- насыщенный раствор сульфата кальция CaSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;
- 0,1 моль/л раствор гидроксида кальция (гашеная известь) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- пробирки;
- горелка Бунзена;
- спички;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

А. Термическое умягчение

В пробирку налейте 5 мл жесткой воды и нагрейте ее в пламени газовой горелки. Что наблюдается?

Объясните причину этого явления и напишите уравнения протекающих реакций.

Б. Реагентный (химический) метод умягчения воды

К 3 мл 0,1 моль/л раствора гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ прилейте такое же количество 0,1 моль/л раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

К 3 мл насыщенного раствора сульфата кальция CaSO_4 прилейте 2 мл 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

К 2 мл 0,1 моль/л раствора гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ добавьте 1 мл насыщенного раствора сульфата кальция CaSO_4 и 3 мл 1 моль/л раствора соды Na_2CO_3 . Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора мыла и прибавьте к нему 2–3 мл жесткой воды. Перемешайте растворы. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции взаимодействия гидрокарбоната кальция со стеаратом натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$.

9. Группа 3. Редкоземельные элементы

В состав группы 3 Периодической системы химических элементов входят: скандий Sc, иттрий Y, лантан La, лантаниды (14 элементов), актиний Ac и актиниды (14 элементов).

9.1. Теоретическая часть

По распространению на Земле элементы группы 3 находятся на 40—80 местах. Кларки этих элементов составляют в основном 10^{-3} — $10^{-5}\%$ по массе. Месторождения их еще недостаточно разведаны. Всего в группе 3 находится 32 химических элемента. Причем 17 элементов, включая скандий, иттрий, лантан и 14 лантанидов, относятся к *редкоземельным*. Актиний и актиниды радиоактивны и поэтому в лабораторном практикуме не рассматриваются.

По электронной конфигурации скандий Sc Z 21 ($[\text{Ar}]3d^1 4s^2$), иттрий Y Z 39 ($[\text{Kr}]4d^1 5s^2$) и La Z 57 ($[\text{Xe}]5d^1 6s^2$) относятся к *d*-элементам и переходным металлам, а лантаниды — к *f*-элементам, у которых последовательно заполняется *4f*-орбиталь. Лантаниды подразделяются на две подгруппы по семь элементов: *легкие лантаниды* от церия Ce до европия Eu и *тяжелые лантаниды* от гадолиния Gd до лютеция Lu.

По свойствам элементы группы скандия (Sc, Y, La) и лантаниды близки. У Sc, Y и La в образовании химической связи участвуют *d*- и *s*-электроны, у других редкоземельных элементов могут участвовать также *f*-электроны. В химических соединениях редкоземельные элементы проявляют в основном степени окисления +3, а также +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) и +2 (Sm, Eu, Tm и Yb).

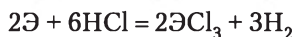
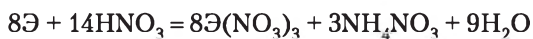
Редкоземельные элементы — пластичные, электропроводные металлы серебристо-белого цвета, некоторые с желтоватым оттенком (Pr, Nd), легко поддающиеся механической обработке и отличающиеся высокой химической активно-

стью. При нагревании они реагируют с водородом (гидриды ЭН_2 , ЭН_3), углеродом (карбиды $\text{Э}_2\text{C}_3$, ЭC_2), серой (сульфиды ЭС , $\text{Э}_2\text{S}_3$), кремнием (силициды ЭСi_2), азотом (нитриды ЭN), фосфором (фосфиды ЭP , ЭP_2), углеводородами, оксидами углерода(II) и (IV), галогенами (ЭHal_2 , ЭHal_3 , ЭHal_4) и другими неметаллами. В состоянии металлов редкоземельные элементы быстро окисляются на воздухе с образованием соответствующих оксидов ($\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO , ЭO_2). С водой редкоземельные элементы реагируют только при нагревании:

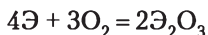
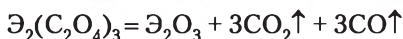
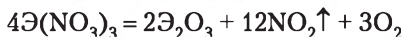
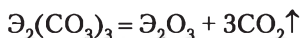
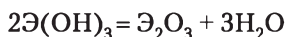


с образованием сильных оснований. Отметим, что скандий с водой не реагирует.

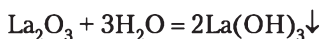
Все элементы легко взаимодействуют с разбавленными кислотами (кроме HF и H_3PO_4), причем разбавленную HNO_3 они восстанавливают максимально:



Оксиды общей формулы $\text{Э}_2\text{O}_3$ (степень окисления +3) образуют все редкоземельные элементы. Все оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, исключая оксиды Ce , Pr , Tb , получают прокаливанием на воздухе их гидроксидов или солей кислородсодержащих кислот (кроме H_3PO_4) или окислением металлов.

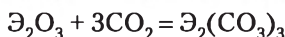
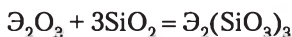
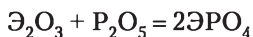


Все оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ плохо растворяются в воде и в щелочных растворах. Процесс гидратации оксида лантана экзотермичен, вплоть до вскипания воды.

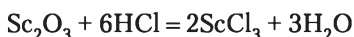
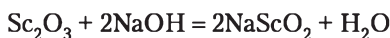


Основность оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ с увеличением атомного номера падает, что снижает их реакционную способность. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ взаимодействуют с CO_2 воздуха с образованием *оксо-* и *оксогидроксокарбонатов* переменного состава, а при нагревании они реагируют с галогенами CCl_4 , COCl_2 , NH_4HF_2 , HF .

При отсутствии осаждающих ионов оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ растворяются в сильных минеральных кислотах с образованием кристаллогидратов соответствующих солей. При взаимодействии $\text{Э}_2\text{O}_3$ с кислотными оксидами неметаллов (P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 и т.д.) получают неокрашенные соли металлов группы 3: *фосфаты, силикаты, карбонаты* и т.д.

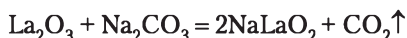


Оксид скандия проявляет *амфотерные* свойства:



Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ также реагируют с неметаллами: с серой с образованием *сульфидов* $\text{Э}_2\text{S}_3$ (в основном), с азотом — *нитридов* общей формулы ЭN , с фосфором — *фосфидов* ЭP , с углеродом — *карбидов*.

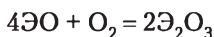
В твердофазной реакции



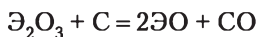
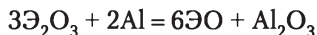
образуется солеобразное соединение — лантанат натрия, который считают *смешанным оксидом*, в котором ионы O^{2-} в равной степени принадлежат катионам Na^+ и La^{3+} . С другими редкоземельными металлами этой группы реакция протекает аналогично, причем предпочтение отдается наличию катиона щелочного металла меньшего размера, который электростатически взаимодействует с анионом ЭO_2^- .

При нагревании оксидов редкоземельных элементов с оксидами трехвалентных металлов (Al, Ga, Fe и др.) образуется соединение со структурой минерала перовскита ЭO_3 .

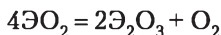
Монооксиды ЭО (степень окисления +2) в кристаллическом состоянии образуют Sm, Eu, Yb, Tm и Nd. При нагревании на воздухе они превращаются в оксиды общей формулы $\text{Э}_2\text{O}_3$:



Монооксиды ЭО получают восстановлением $\text{Э}_2\text{O}_3$ металлами или углеродом в вакууме:

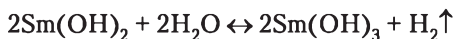


Диоксиды ЭO_2 (степень окисления +4) образуют Ce, Pr, Tb и Dy. При нагревании оксиды ЭO_2 разлагаются с частичным отщеплением O_2 :

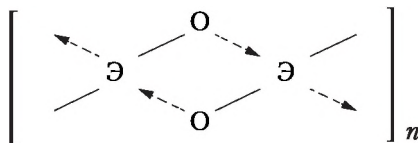


Диоксиды ЭO_2 растворяются в HNO_3 , а при нагревании взаимодействуют с восстановителями. Их получают прокаливанием гидроксидов или солей редкоземельных элементов в присутствии O_2 .

Гидроксиды европия, самария, иттербия, тулия и неодима Э(OH)_2 со степенью окисления +2 проявляют основные свойства. Гидроксид европия(II), в отличие от прочих гидроксидов редкоземельных элементов, растворим в воде. Соединения лантанидов в степени окисления +2 являются сильными восстановителями. Так, гидроксид самария(II) восстанавливает даже воду:

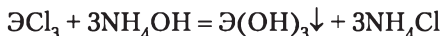
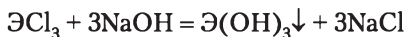


Гидроксиды Э(OH)_3 (степень окисления +3) — аморфные или кристаллические (с гексагональной решеткой) вещества. При нагревании они разлагаются до оксигидроксидов (ЭOОН) и оксидов ($\text{Э}_2\text{O}_3$). Гидроксиды редкоземельных элементов плохо растворимы в воде, поскольку образуют мостиковые связи и имеют полимерную структуру:



Такие гидроксиды имеют желеобразную консистенцию. Они быстро поглощают CO_2 из воздуха, легко растворяются в минеральных кислотах.

Гидроксиды получают из водорастворимых растворов солей, осаждая их водными растворами щелочей или аммиака, например:

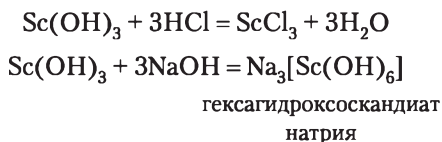


В ряду гидроксидов $\text{Sc(OH)}_3 - \text{La(OH)}_3$ усиливаются основные свойства и возрастает растворимость оснований в воде. Чем меньше радиус положительно заряженного иона, тем прочнее связываются с ним отрицательно заря-

женные ионы гидроксида. Поэтому в ряду гидроксидов $\text{La}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$ связь $\text{Э}^{3+} - \text{OH}^-$ с увеличением атомного номера лантанида в соответствии с уменьшением ионного радиуса усиливается и понижается основной характер гидроксидов. В том же направлении понижается и их растворимость.

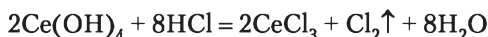
Благодаря уменьшению ионных радиусов в ряду $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ склонность солей к гидролизу увеличивается. Поэтому растворы солей одинаковой концентрации при переходе от лантана к лютецию будут все более кислыми.

При нагревании $\text{La}(\text{OH})_3$ со щелочами получают лантанат натрия NaLaO_2 , что формально относят к амфотерности этого гидроксида. Амфотерность $\text{Sc}(\text{OH})_3$ проявляет в реакциях с кислотами и с водными растворами щелочей:



При действии пероксида водорода H_2O_2 на $\text{Ce}(\text{OH})_3$ образуется гидрат пероксида церия $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OON}$ красно-оранжевого цвета. Эта очень чувствительная реакция применяется для открытия церия.

Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_4$ со степенью окисления +4 являются сильными окислителями, но слабыми основаниями. Они, например, способны окислять концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту до хлора:



Основными, имеющими практическое значение солями редкоземельных элементов являются: галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты, карбонаты, оксалаты, ацетаты, смешанные соли и др. Соли $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$ очень сильно гидролизуются до $[\text{Ce}_6(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(24-n)+}$ — ионы оранжевого цвета, которые образуют полимерную структуру и поэтому соли церия существуют в растворимой форме только в подкисленных растворах.

Хлориды, сульфаты и нитраты растворимы в воде и кристаллизуются большей частью в виде кристаллогидратов различного состава. Фториды, оксалаты, фосфаты, карбонаты и ферроцианиды малорастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах. Карбиды редкоземельных элементов ЭС_2 разлагаются водой аналогично карбиду

кальция CaC_2 до ацетилена и водорода. Редкоземельные элементы дают также комплексные соединения со многими органическими веществами.

9.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Почему элементы подгруппы скандия и лантаниды называют редкоземельными?
2. Сколько известно f -элементов?
3. Приведите примеры уравнений реакций, подтверждающие амфотерность гидроксида скандия.
4. Какой гидроксид в большей мере обладает амфотерными свойствами — $\text{Sc}(\text{OH})_3$ или $\text{Lu}(\text{OH})_3$? Ответ необходимо обосновать.
5. Назовите лантанид, обладающий самыми сильными восстановительными свойствами.
6. Возможно ли взаимодействие между металлическим лантаном и расплавом хлорида лютетия(III)? Ответ необходимо обосновать.
7. Как изменяется склонность к гидролизу солей лантанидов с увеличением порядкового номера?
8. У каких лантанидов устойчивы степени окисления +2 и +4 и почему?

Тесты

1. Какой из перечисленных ниже редкоземельных элементов образует устойчивые соединения, в которых металл находится в степени окисления +4?
Выберите правильный ответ: 1) церий; 2) прометий; 3) европий; 4) эрбий; 5) иттербий
2. Какие из перечисленных ниже редкоземельных элементов образуют устойчивые соединения, в которых металл находится в степени окисления +2: а) церий; б) прометий; в) европий; г) эрбий; д) иттербий?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.
3. Какие соединения образуются при взаимодействии церия Ce с горячей водой: а) $\text{Ce}(\text{OH})_3$; б) $\text{Ce}(\text{OH})_4$; в) Ce_2O_3 ; г) O_2 ; д) H_2 ?
Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, г, д.
4. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида европия(II) EuO с горячей водой: а) Eu_2O_3 ; б) $\text{Eu}(\text{OH})_2$; в) $\text{Eu}(\text{OH})_3$; г) O_2 ; д) H_2 ?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.
5. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между сульфатом церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

и пероксидом водорода H_2O_2 : а) H_2SO_4 ; б) H_2 ; в) O_2 ; г) H_2SO_3 ; д) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции $\text{KI} + \text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$: а) CeI_3 ; б) $\text{Ce}(\text{OH})_3$; в) I_2 ; г) K_2CeO_3 ; д) KOH ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, д; 4) б, г; 5) а, в.

7. Какое из приведенных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции $\text{SmSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$?

Выберите правильный ответ: 1) $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$; 2) K_2SO_4 ; 3) MnSO_4 ; 4) MnO_2 ; 5) H_2O .

8. Какие вещества образуются при сплавлении оксида церия(IV) CeO_2 и гидроксида натрия NaOH : а) Na_2O ; б) Na_2CeO_3 ; в) H_2 ; г) H_2O ; д) $\text{Ce}(\text{OH})_4$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии нитрида празеодима PrN с водой: а) NO ; б) N_2O ; в) NO_2 ; г) NH_3 ; д) $\text{Pr}(\text{OH})_3$?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются при действии воды на карбид празеодима PrC_2 : а) $\text{Pr}(\text{OH})_3$; б) CO_2 ; в) CO ; г) H_2 ; д) C_2H_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в, г; 3) а, г, д; 4) б, г; 5) а, в, д.

9.3. Лабораторные работы

1. Получение и изучение кислотно-основных свойств гидроксидов редкоземельных элементов(III)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л растворы хлоридов цезия CsCl_3 , лантана LaCl_3 , церия CeCl_3 и неодима NdCl_3 ;
- восемь пробирок;
- микропипетка;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Возьмите четыре пробирки. Налейте в них соответственно по 2—3 мл 0,1 моль/л растворов хлорида цезия CsCl_3 , хлорида лантана LaCl_3 , хлорида церия CeCl_3 и хло-

рида неодима NdCl_3 . Поочередно в каждую из пробирок с разными растворами прилейте по каплям 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия.

Разделите каждый из полученных осадков на две части путем переноса части смеси в другие чистые пробирки. К первым частям осадка по каплям добавьте 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты, а ко второй части — 1–2 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH . Какие явления при этом наблюдаются?

Напишите уравнения соответствующих реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов указанных редкоземельных элементов.

2. Получение малорастворимых солей редкоземельных элементов(III)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- 0,1 моль/л раствор оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- 0,1 моль/л раствор фторида калия KF ;
- 0,1 моль/л растворы хлоридов или нитратов иттрия, лантана, церия(III), неодима(III);
- 12 пробирок;
- воронки,
- мензурки.

Экспериментальная часть

Возьмите 12 пробирок. В четыре из них налейте по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , в следующие четыре — по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в последние четыре — по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора фторида калия KF .

Поочередно в первые четыре пробирки с 0,1 моль/л растворами карбоната натрия Na_2CO_3 прилейте такое же количество 0,1 моль/л растворов хлоридов или нитратов иттрия, лантана, церия(III) и неодима(III) соответственно. Повторите опыт с растворами оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и фторида калия KF . Что наблюдается?

Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярном и молекулярном виде.

3. Сравнение растворимости оксалатов церия $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и кальция CaC_2O_4 в хлороводородной (соляной) кислоте

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида церия CeCl_3 ;
- 0,1 моль/л раствор хлорида кальция CaCl_2 ;
- две пробирки;
- 0,1 моль/л раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Возьмите две пробирки. В одну налейте 2–3 мл 0,1 моль/л раствора хлорида церия CeCl_3 , а в другую — 2–3 мл 0,1 моль/л раствора хлорида кальция CaCl_2 . Добавьте в обе пробирки 0,1 моль/л раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до выпадения осадков соответствующих оксалатов.

Затем к полученным осадкам добавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, при этом осадок оксалата кальция CaC_2O_4 растворяется, а оксалата церия $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ — нет. Это объясняется значительно меньшим произведением растворимости оксалата церия по сравнению с оксалатом кальция.

Напишите соответствующие уравнения реакций получения оксалатов кальция CaC_2O_4 и церия $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и растворения первого в хлороводородной (соляной) кислоте.

4. Восстановительные свойства соединений церия(III)**Необходимые реактивы и принадлежности**

- 0,1 Моль/л раствор нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 15%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- оксид свинца(IV) PbO_2 ;
- две пробирки;
- воронки;
- концентрированная азотная кислота;
- горелка Бунзена;
- стеклянный фильтр;
- химический стакан;
- микрошпатель;
- щипцы;
- спички;
- мензурки на 10 мл.

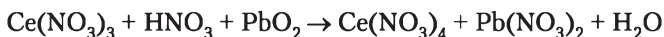
Экспериментальная часть**А. Взаимодействие гидроксида церия(III) $\text{Ce}(\text{OH})_3$ с пероксидом водорода H_2O_2**

Налейте в пробирку 2–3 мл 0,1 моль/л раствора нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и осадите гидроксид церия(III) $\text{Ce}(\text{OH})_3$ добавлением 1 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

К полученному белому осадку $\text{Ce}(\text{OH})_3$ прилейте 1–2 мл 15%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 . При этом осадок окрашивается в красно-оранжевый цвет вследствие образования гидрата пероксида церия(IV) $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OON}$. Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции, представленной следующей схемой:

**Б. Взаимодействие нитрата церия(III) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с оксидом свинца(IV) PbO_2**

Налейте в пробирку 2–3 мл 0,1 моль/л раствора нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, сильно подкислите этот раствор введением 1–2 мл концентрированной азотной кислотой, добавьте один шпатель оксида свинца(IV) PbO_2 , прокипятите образовавшуюся смесь и отфильтруйте осадок через стеклянный фильтр. Полученный фильтрат окрашен в оранжевый цвет за счет образовавшегося нитрата церия(IV) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции, представленной ниже схемой:

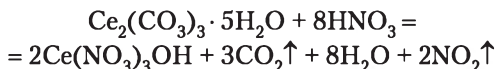
**5. Получение и окислительные свойства соединений церия(IV)****Необходимые реактивы и принадлежности**

- Пентагидрат карбоната церия(III) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- концентрированная азотная кислота;
- 15%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- 10%-ный раствор йодида калия KI;
- химический стакан емкостью 250–400 мл;
- две пробирки;
- стеклянные палочки;
- шпатель;
- пипетки на 10 мл;
- электроплитка.

Экспериментальная часть

Поместите в химический стакан небольшое количество (около 0,1 г) пентагидрата карбоната церия(III)

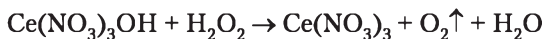
$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и прилейте по каплям по палочке концентрированную азотную кислоту. Полученную суспензию *под тягой* нагрейте на электроплитке до образования, согласно приведенному уравнению, желтого раствора, содержащего гидроксотринитрат церия(IV):



Небольшое количество (1–2 мл) получившегося раствора соединения церия(IV) перенесите с помощью пипетки в две пробирки. В первую пробирку добавьте несколько капель 10%-ного раствора йодида калия KI. Раствор становится бурым из-за образования диiodодата(I) калия $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$. Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции, представленной ниже схемой:



Во вторую пробирку добавьте по каплям 15%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 до обесцвечивания раствора. Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции, представленной ниже схемой:



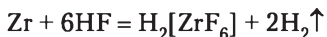
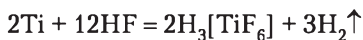
10. Группа 4. Титан, цирконий

В состав группы 4 Периодической системы химических элементов входят: титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf, резерфордий Rf.

10.1. Теоретическая часть

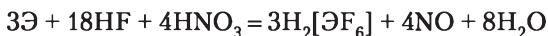
Элементы титан, цирконий, гафний и резерфордий представляют собой серебристо-белые тугоплавкие металлы с общей электронной формулой валентных подуровней атомов $(n - 1)d^2ns^2$, т.е. имеют четыре валентных электрона — два на s - и два на d -подуровнях. Резерфордий радиоактивен и поэтому не применяется в лабораторных практикумах. Гафний является рассеянным элементом, не имеющим собственных месторождений. Он извлекается попутно при получении реакторного циркония, причем на 50 кг циркония получают приблизительно 1 кг гафния. Поэтому мировое производство гафния невелико и составляет около 60 т в год. Учитывая редкость этого элемента, его также не применяют в лабораторных практикумах.

В виде *чистых металлов* титан и цирконий обладают высокой стойкостью по отношению к различным химическим воздействиям. Более реакционноспособны они в мелкораздробленном состоянии. При обычной температуре из всех кислот они легко взаимодействуют лишь со фтороводородной кислотой HF с выделением водорода и образованием гексафторидного комплекса:



При этом титан переходит в *трехвалентное состояние*, а цирконий — в *четырёхвалентное*.

Лучшим растворителем для этих металлов является смесь плавиковой (фтороводородной) и азотной кислот. Реакция протекает по следующей схеме:



При высоких температурах Ti и Zr становятся химически очень активными. В этих условиях они энергично соединяются не только с галогенами, кислородом и серой, но также с атомами углерода и азота. Уже при 100 °С титан реагирует с водой с выделением водорода:



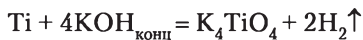
При общей высокой устойчивости чистых металлов к различным химическим воздействиям указанные элементы проявляют и некоторые индивидуальные особенности. Так, по отношению к хлороводородной (соляной) или серной кислоте цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или «царской водке» — смеси концентрированных азотной (1 часть) и хлороводородной (соляной, 3 части) кислот — наоборот. При наличии ионов F^- эти металлы постепенно реагируют даже со слабыми кислотами. Концентрированной азотной кислотой титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой *титановой (метатитановой) кислоты*:



В крепких растворах сильных щелочей порошок титана растворяется с выделением водорода и образованием солей *метатитановой кислоты*:



При длительном нагревании в этих условиях образуются соли *ортотитановой кислоты*:

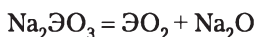
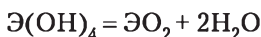
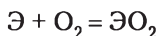


При сплавлении со щелочами титан образует *метасоли*, например K_2TiO_3 .

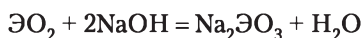
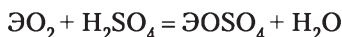
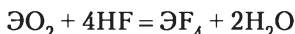
Цирконий по отношению к щелочам очень устойчив.

В своих важнейших и наиболее характерных производных титан и цирконий *четырёхвалентны*. Титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он *трехвалентен*. Производные *двухвалентного* титана немногочисленны и весьма неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония, соединения которого по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям титана. От титана к цирконию идет понижение устойчивости низших валентностей.

Оксиды ЭO_2 (со степенью окисления элементов +4) являются бесцветными тугоплавкими кристаллическими веществами. Их получают при нагревании металла в атмосфере кислорода, а также прокаливанием соответствующих гидроксидов или солей кислородосодержащих кислот:

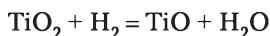
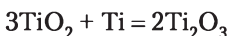
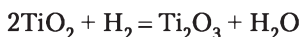


Эти оксиды очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. Лишь при длительном нагревании ЭO_2 медленно взаимодействуют с кислотами, а при сплавлении — со щелочами:



У ZrO_2 наблюдается усиление основных свойств и ослабление окислительной активности по сравнению с TiO_2 .

У титана известны также оксиды TiO и Ti_2O_3 со степенями окисления +2 и +3 соответственно, которые могут быть получены восстановлением TiO_2 водородом или титаном при высокой температуре:



В ряду $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}$ усиливаются основные свойства. Золотисто-желтый TiO и темно-фиолетовый Ti_2O_3 взаимодействуют с разбавленными HCl и H_2SO_4 . С кислотами-окислителями оба оксида реагирует как восстановители.

При нагревании Ti_2O_3 диспропорционирует:

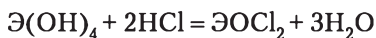


Отвечающие диоксидам ЭO_2 гидроксиды Э(ОН)_4 могут быть получены действием щелочей на соединения типа ЭCl_4 . Они представляют собой студенистые осадки, почти

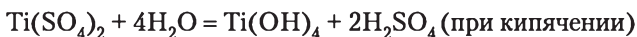
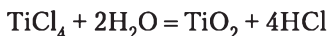
нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы). Свежеполученный студневидный осадок (золь) имеет переменный состав $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Переходу в полимер (гель) способствуют нагревание, щелочная среда и выдержка во времени. Вследствие амфотерности гидратированные оксиды $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ иногда записывают в виде кислот. Например, форму, где $n = 2$, называют α -формой (у титана *ортотитановая кислота*, H_4TiO_4). При нагревании она дегидратируется до $\text{ЭО}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$). Эту форму называли β -формой (*метатитановая кислота*, H_2TiO_3).

Таким образом, эти кислоты отличаются разным содержанием воды. Переход $\text{Zr}(\text{OH})_4$ к более бедной водой форме $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ осуществляется при 140°C .

Гидрат оксида титана(IV) имеет *амфотерный* характер, причем и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо. При переходе к Zr кислотные свойства еще более ослабевают, а основные усиливаются. Так, гидроксид титана(IV) растворим в концентрированных щелочах; гидроксид циркония(IV) со щелочами практически не взаимодействуют. Эти гидроксиды растворяются в сильных кислотах с образованием соответствующих *оксопроизводных*.

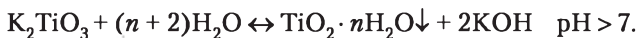


Так как основные свойства выражены сильнее кислотных, то в воде соли бесцветных катионов Э^{4+} устойчивее у титанатов, чем у цирконатов. Но гидролиз этих солей очень значителен, что приводит к образованию соответствующих оксидов, гидроксидов и двухвалентных катионов титанила (TiO^{2+}) и цирконила (ZrO^{2+}):



Разбавленные щелочи почти не действуют на $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Растворение гидроксидов в крепких растворах сильных щелочей ведет к образованию гидроксокомплексов: $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_8]^{4-}$. Первый образуется при концентрации NaOH до 10 г-экв/л, например $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OH})_6]$, второй — при более высокой концентрации, например $\text{Na}_4[\text{Ti}(\text{OH})_8]$.

Титанаты и *цирконаты* получают сплавлением соответствующих диоксидов с оксидами элементов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы Me_2EO_3 и Me_4EO_4 (где Me — одновалентный металл). Большинство их нерастворимо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу по следующей схеме:

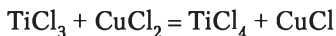


Золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ коагулирует.

Гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_3$ образуется в виде темно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трехвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при $\text{pH} = 4$, проявляет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. При стоянии переходит в гель состава $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Твердофазные реакции (сплавление) позволяют получать производные от HTiO_2 , *титаниты металлов* (Li, Na, Mg, Mn). Гидроксид титана(III) легко окисляется кислородом воздуха. Реакция протекает по уравнению



Соединения $\text{Ti}(\text{II})$ и $\text{Ti}(\text{III})$ являются хорошими восстановителями и легко окисляются до $\text{Ti}(\text{IV})$:



10.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Почему металлы группы 4 довольно устойчивы по отношению к сильным минеральным кислотам, но в то же время взаимодействуют с такими слабыми кислотами, как HF , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, с горячей H_3PO_4 и др.?

2. В какой смеси металлы группы 4 растворяются более энергично: $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ или $\text{HF} + \text{HNO}_3$?

3. Напишите уравнения реакций, отражающих взаимодействие металлов группы 4 с расплавом щелочи на воздухе. Осуществляются ли подобные взаимодействия в растворе щелочи? Какие выводы о природе элементов и их характеристических соединений можно сделать на основании этого факта?

4. Какие оксиды образует титан? Какими свойствами они обладают? Какие оксиды известны для циркония?

5. Как изменяется сравнительная устойчивость оксидов TiO_2 и ZrO_2 ?

6. Какими способами можно получить гидроксиды элементов группы 4, отвечающие высшей степени окисления? Какими свойствами они обладают?

7. Напишите формулы метатитаната и ортоцирконата натрия.

8. Какой из гидроксидов проявляет более основные свойства: а) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или $\text{Ti}(\text{OH})_3$; б) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или $\text{Zr}(\text{OH})_4$? Дайте мотивированный ответ.

9. Какими особыми свойствами обладают гидроксиды титана в степенях окисления +3 и +2? В какой мере выражены эти свойства? Ответ подтвердите примерами.

Тесты

1. Какие значения степеней окисления наиболее характерны для атомов титана в соединениях: а) +1; б) +2; в) +3; г) +4; д) +5?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в; 3) в, г; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие значения степеней окисления наиболее характерны для атомов циркония в соединениях?

Выберите правильный ответ: 1) +1; 2) +2; 3) +3; 4) +4; 5) +5.

3. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{Ti} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$: а) $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$; б) NO_2 ; в) NO ; г) H_2O ; д) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) а, в, г; 3) а, г, д; 4) б, г; 5) а, в, д.

4. Какие соединения образуются в результате реакции $\text{Ti} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$: а) K_4TiO_4 ; б) K_2TiO_3 ; в) $\text{Ti}(\text{OH})_3$; г) H_2 ; д) $\text{Ti}(\text{OH})_4$?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются при стоянии раствора гидроксида титана(III) $\text{Ti}(\text{OH})_3$ на открытом воздухе: а) $\text{TiO}(\text{OH})$; б) $\text{TiO}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ti}(\text{OH})_4$; г) H_2 ; д) H_2O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида титана(IV) TiCl_4 в воде при комнатной температуре: а) TiOHCl_3 ; б) $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$; в) TiOCl_2 ; г) HCl ; д) $\text{Ti}(\text{OH})_4$?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида титана(IV) TiCl_4 в горячей воде: а) TiOHCl_3 ; б) $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$; в) $\text{Ti}(\text{OH})_4$; г) $\text{TiO}(\text{OH})_2$; д) HCl ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) г, д.

8. Какие соединения образуются при сплавлении оксида циркония(IV) ZrO_2 с гидроксидом натрия NaOH : а) Na_2ZrO_3 ; б) Na_4ZrO_4 ; в) $\text{Zr}(\text{OH})_3$; г) O_2 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, д; 5) в, д.

9. Какие соединения образуются при растворении оксида титана(IV) TiO_2 в концентрированной серной кислоте: а) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$; б) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$; в) SO_2 ; г) TiOSO_4 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

10. Какие соединения образуются в результате прокаливании оксида циркония(IV) ZrO_2 с углем в токе хлора: а) ZrCl_2 ; б) ZrCl_4 ; в) COCl_2 ; г) CO_2 ; д) CO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

10.3. Лабораторные работы

1. Получение титаната калия K_2TiO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид титана(IV) TiO_2 ;
- карбонат калия K_2CO_3 ;
- вода;
- теххимические весы;
- фарфоровый тигель;
- щипцы;
- горелка Бунзена;
- асбестовая сетка;
- спички;
- химический стакан;
- железная ступка с пестиком.

Экспериментальная часть

Приготовьте смесь из 1 г оксида титана(IV) TiO_2 и 10 г карбоната калия K_2CO_3 и поместите в фарфоровый тигель. Прокалите смесь на асбестовой сетке до образования в тигле прозрачного остатка. Взяв горячий тигель щипцами, осторожно положите его в стакан с холодной водой. Отделившийся от стенок плав выньте из воды и измельчите в железной ступке. Если плав не отделяется от стенки, разбейте тигель.

Составьте уравнение реакции получения титаната калия K_2TiO_3 . Сохраните продукт реакции для следующего опыта.

2. Гидроксид титана(IV) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и его свойства

Необходимые реактивы и принадлежности

- Титанат калия K_2TiO_3 из опыта 1.
- 20%-ный раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 10%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

- 10%-ный раствор гидроксида натрия;
- химический стакан на 100 мл;
- горелка Бунзена;
- асбестовая сетка;
- складчатый фильтр;
- три пробирки;
- спички;
- пипетки;
- воронки;
- мензурка.

Экспериментальная часть

В химический стакан на 100 мл налейте 25 мл 20%-ного раствора хлороводородной (соляной) кислоты и внесите в него полученный в опыте 1 титанат калия K_2TiO_3 . Нагрейте на асбестовой сетке в пламени горелки Бунзена содержимое стакана до получения прозрачного раствора. Составьте уравнение реакции. Профильтруйте реакционную массу через складчатый фильтр. Отделите часть фильтрата в пробирку для проведения последующего опыта 3. К другой части фильтрата небольшими порциями добавьте 10%-ный раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$ до полного осаждения слегка желтоватого осадка титановой кислоты $Ti(OH)_4$. Составьте уравнения реакций.

Распределите полученный осадок в две пробирки. В одну из них прилейте по каплям 10%-ный раствор гидроксида натрия, в другую — 20%-ный раствор хлороводородной (соляной) кислоты. В первой пробирке осадок не растворяется, так как гидроксид титана(IV) $Ti(OH)_4$ не проявляет кислотных свойств. Во второй пробирке происходит растворение осадка с образованием раствора $H_2[TiCl_6]$. Сделайте вывод о свойствах гидроксида титана(IV) $Ti(OH)_4$. Составьте уравнения реакций.

3. Восстановление соединений четырехвалентного титана

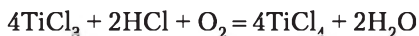
Необходимые реактивы и принадлежности

- цинк гранулированный;
- раствор хлорида титана(IV) $TiCl_4$;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

В пробирку с раствором $TiCl_4$, полученным в опыте 2, внесите две-три гранулы цинка. Через некоторое время раствор окрасится в характерный для Ti^{3+} фиолетовый цвет.

Отделите в чистую пробирку часть полученного раствора для проведения последующего опыта. Другую часть фиолетового раствора также перелейте в пробирку и наблюдайте его обесцвечивание кислородом воздуха ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$).



Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

4. Получение гидроксида титана(III) $\text{Ti}(\text{OH})_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид титана(III) TiCl_3 ;
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- стеклянная палочка;
- пробирка.

Экспериментальная часть

К полученному в опыте 3 раствору хлорида титана(III) TiCl_3 прилейте немного 2 моль/л раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет образовавшегося осадка гидроксида титана(III) $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Оставьте на некоторое время осадок в открытой пробирке, помешивая осторожно стеклянной палочкой. Почему при стоянии $\text{Ti}(\text{OH})_3$ обесцвечивается? Напишите уравнение реакции его окисления кислородом воздуха до гидроксида титана(IV) $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Какая степень окисления более характерна и устойчива для титана? Какой гидроксид должен обладать более выраженным основным характером: $\text{Ti}(\text{OH})_3$ или $\text{Ti}(\text{OH})_4$? Почему?

5. Гидролиз хлорида титана(IV) TiCl_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор хлорида титана(IV) TiCl_4 ;
- дистиллированная вода;
- химический стакан на 50 мл;
- лакмус;
- воронки;
- мензурки на 10 и 25 мл.

Экспериментальная часть

В химический стакан налейте около 20 мл дистиллированной воды и несколько капель индикатора лакмуса. Осторожно введите в стаканчик 2–3 мл 0,1 моль/л раст-

вора хлорида титана(IV) TiCl_4 . При этом раздается сильное шипение, выделяется большое количество белого дыма (аэрозоля титановой кислоты) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и вода в стаканчике окрашивается в красный цвет.

Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида титана(IV).

6. Осаждение малорастворимых солей титана и циркония

Необходимые реактивы и принадлежности

- Концентрированный раствор сульфата титанила TiOSO_4 ;
- концентрированный раствор сульфата циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$;
- концентрированный раствор динатрийфосфата Na_2HPO_4 ;
- две пробирки;
- воронки;
- две мензурки на 10 мл.

Экспериментальная часть

В две пробирки с 2—3 мл концентрированных растворов сульфата титанила TiOSO_4 и сульфата циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ добавьте равные объемы концентрированного раствора динатрийфосфата Na_2HPO_4 . При этом выпадают белые осадки соответствующих малорастворимых солей титана и циркония. Напишите ионно-обменные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

11. Группа 5. Ванадий, ниобий, тантал

В состав группы 5 Периодической системы химических элементов входят: ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta, дубний Db.

11.1. Теоретическая часть

Атомы элементов группы 5 имеют пять валентных электронов. Поэтому максимальная степень их окисления равна +5. У атомов ниобия наблюдается «проскок» одного электрона с 5s- на 4d-подуровень. Вследствие этого на внешнем энергетическом уровне атомов ванадия и тантала находится по два s-электрона, а у атомов ниобия один s-электрон. На d-подуровне предпоследнего энергетического уровня у атомов ванадия и тантала расположено по три электрона, у атомов ниобия четыре электрона. Атомные и ионные радиусы у ниобия и тантала почти одинаковы вследствие лантанидного сжатия, поэтому по химическим свойствам ниобий и тантал близки друг к другу и ближе, чем к ванадию. Наименьшим стандартным электродным потенциалом $E_{\text{Э}^{5+}/\text{Э}^0}^0$ обладает тантал, что является показателем его большей химической активности.

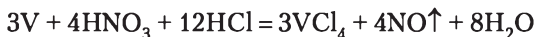
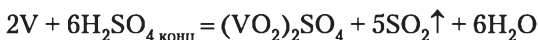
По своим физическим характеристикам элементы группы 5 представляют собой блестящие серого цвета металлы с высокими температурами плавления и кипения. Эти металлы устойчивы на воздухе и не образуют газообразных соединений с водородом. Дубний — радиоактивный элемент, и поэтому он не применяется в лабораторном практикуме.

Простые вещества Э⁰ проявляют типично металлические свойства. Два внешних валентных ns²-электрона участвуют в образовании катионов Э²⁺, а d-электроны — в переходе к более высоким степеням окисления.

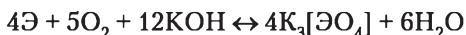
Металлы и соединения со степенями окисления атомов +2 и +3 проявляют сильнейшие восстановительные свойства. Соединения со степенью окисления атомов +4, напри-

мер $\text{VO}(\text{OH})_2$, уже *амфотерны*, т.е. реагируют как с кислотами, так и со щелочами, а соединения с Э^{5+} являются окислителями. При переходе от V к Ta возрастает устойчивость состояния со степенью окисления +5. Вещества с указанной степенью окисления элементов группы 5 наиболее устойчивы и достаточно хорошо изучены.

В обычных условиях металлы группы 5 отличаются высокой химической стойкостью. Ванадий на холоду растворяется только в концентрированных кислотах: серной, азотной, плавиковой (фтороводородной) и их смесях, в том числе «царской водке», ниобий и тантал — только в смеси HF и HNO_3 :

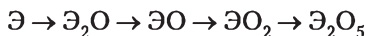


Металлы группы 5 не реагируют с растворами щелочей, но при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода) образуют анионные комплексы, отвечающие их высшей степени окисления +5:



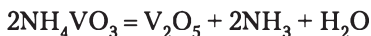
При увеличении степени окисления от +2 до +5 увеличивается кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов подгруппы ванадия. Устойчивость высших степеней окисления растет в ряду V — Nb — Ta. Для ванадия наиболее устойчива степень окисления +4 (из-за образования *иона ванадила* VO^{2+}), а для ниобия и тантала — +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для ванадия, но устойчивость их крайне низка.

Оксиды простых веществ, например ванадия, образуются по следующей схеме при прокаливании мелко раздробленного металла в токе кислорода:



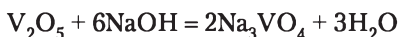
Кислотность оксидов постепенно усиливается при переходе от низших оксидов к высшим.

В лабораторных условиях V_2O_5 можно получить при нагревании метаванадата аммония:

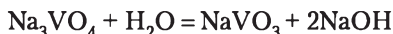
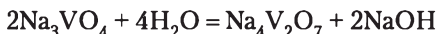


При гидратации оксида ванадия(V) по аналогии с P_2O_5 образуются оксиды общей формулы $xV_2O_5 \cdot yH_2O$, обладающие кислотными свойствами: метаванадиевая кислота $V_2O_5 \cdot H_2O$ или HVO_3 ; пированадиевая кислота $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ или $H_4V_2O_7$; ортованадиевая кислота $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ или H_3VO_4 .

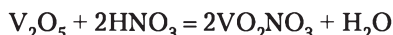
При растворении V_2O_5 в избытке водных растворов гидроксидов щелочных металлов образуются производные ортованадиевой кислоты — растворимые ортованадаты:



которые гидролизуются на холоде до пированадатов, а при кипячении — до метаванадатов:



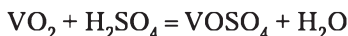
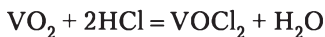
Оксид ванадия V_2O_5 *амфотерен*, растворяется также и в кислотах, проявляя слабые основные свойства:



Оксид четырехвалентного ванадия VO_2 также *амфотерен* и одинаково легко растворяется как в водных растворах щелочей:



так и в кислотах, образуя ион *ванадила* VO^{2+} :

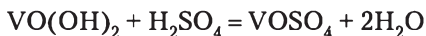


Оксиды V(III) и V(II) обладают основными свойствами и при растворении в кислотах образуют катионы V^{3+} зеленого цвета и V^{2+} фиолетового цвета.

Ионы VO_2^+ и VO^{2+} , как и ион V^{3+} , являются хорошими комплексообразователями с координационным числом $KЧ = 6$.

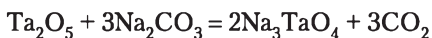
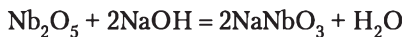
В щелочной среде различные катионы ванадия дают гидроксиды. Основные свойства проявляют гидроксид $V(OH)_2$ и $V(OH)_3$. Они переводятся в раствор при дей-

ствии кислот-неокислителей; $\text{VO}(\text{OH})_2$ реагирует как с кислотами, так и со щелочами (амфотерен):



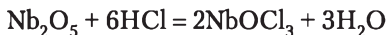
Как указывалось ранее, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проявляет кислотные свойства (V^{5+}) и является полигидратом оксида ванадия(V).

Оксиды ниобия(V) Nb_2O_5 и тантала(V) Ta_2O_5 в воде практически нерастворимы. Они проявляют *амфотерные* свойства, реагируя при сплавлении со щелочами или карбонатами с образованием *ниобатов* и *танталатов*, например:



Форма этих солей позволяет считать их производными ниобиевых и танталовых кислот. В чистом виде эти кислоты получить нельзя, поэтому их скорее можно рассматривать как оксиды, имеющие связь с молекулами воды. Например, мета-форма — это $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а орто-форма — $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Оксид ниобия(V) Nb_2O_5 реагирует с сильными кислотами с образованием соответствующих *оксисолей*, например:



Оксид тантала(V) Ta_2O_5 , в отличие от оксида ниобия(V) Nb_2O_5 , не растворяется ни в соляной, ни в азотной кислотах.

11.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Какими способами получают металлические ванадий, ниобий и тантал?

2. Назовите способы, которыми обычно переводят ванадий, ниобий и тантал в растворы. Какие вещества образуются при этом? Приведите примеры соответствующих реакций.

3. Напишите формулы всех оксидов ванадия и охарактеризуйте их свойства. Приведите примеры уравнений соответствующих реакций.

4. Какие комплексные ионы могут образоваться при растворении оксидов ванадия(II) и (III) в кислотах-неокислителях? Приведите уравнения соответствующих реакций. Какой из этих ионов является более сильным восстановителем?

5. Приведите примеры уравнений реакций растворения оксида ванадия(V) в кислотах и щелочах.

6. Чем различаются высшие оксиды ванадия, ниобия и тантала по отношению к водным растворам кислот и щелочей? Какими способами можно перевести в раствор Nb_2O_5 и Ta_2O_5 ?

7. Какой из перечисленных ниже оксидов имеет более кислотный характер: а) V_2O_5 или VO_2 ; б) V_2O_5 или Nb_2O_5 ? Дайте аргументированный ответ.

8. Почему белый порошок метаванадата аммония NH_4VO_3 краснеет при нагревании?

9. Устойчивы ли соединения ванадия со степенью окисления +4? Какие химические свойства они в основном проявляют в реакциях?

10. Опишите изменение кислотно-основных свойств соединений ванадия при повышении степени его окисления от +2 до +5. Приведите соответствующие примеры. Отличаются ли от них свойства соединений ниобия и тантала в соответствующих степенях окисления?

Тесты

1. В каких из перечисленных ниже кислотах на холоду растворяется ванадий: а) HCl ; б) разбавленной HNO_3 ; в) разбавленной H_2SO_4 ; г) концентрированной HNO_3 ; д) концентрированной H_2SO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) в, г; 4) б, г; 5) в, д.

2. В какой из перечисленных ниже кислот на холоду растворяются ниобий и тантал?

Выберите правильный ответ: 1) HCl ; 2) концентрированная HNO_3 ; 3) концентрированная H_2SO_4 ; 4) «царская водка» (смесь $HNO_3 + HCl$); 5) смесь $HNO_3 + HF$.

3. При каких условиях элементы группы 5 реагируют с сильными гидроксидами?

Выберите правильный ответ: 1) в разбавленных растворах; 2) в концентрированных растворах; 3) при сплавлении; 4) при сплавлении в присутствии сильных окислителей; 5) при сплавлении в присутствии сильных восстановителей.

4. Какие соединения образуются в результате реакции $V_2O_5 + NaOH$: а) H_3VO_4 ; б) $NaVO_3$; в) $Na_2V_2O_7$; г) H_2O ; д) Na_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются в результате сплавления оксида ниобия(V) Nb_2O_5 с карбонатом натрия Na_2CO_3 : а) Na_3NbO_4 ; б) $Nb_2(CO_3)_5$; в) $Nb(HCO_3)_5$; г) CO_2 ; д) CO ?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие степени окисления проявляет тантал в своих соединениях: а) +1; б) +2; в) +3; г) +4; д) +5?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) б, в; 5) в, д.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида ванадия(V) V_2O_5 с кальцием: а) CaO ; б) V_2O_3 ; в) VO_2 ; г) VO ; д) V ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, в; 5) г, д.

8. Какие соединения образуются при взаимодействии гептафторниобата калия $K_2[NbF_7]$ с натрием: а) NbF_5 ; б) NbF_4 ; в) Nb ; г) NaF ; д) KF ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) б, д; 5) в, г, д.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии гептафтортанталата калия $K_2[TaF_7]$ с серной кислотой: а) $Ta_2(SO_4)_5$; б) Ta_2O_5 ; в) K_2SO_4 ; г) HF ; д) KF ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) а, в, д.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии хлорида тантала(IV) $TaCl_4$ с водой: а) $Ta(OH)_2Cl_2$; б) $Ta(OH)_5$; в) $TaCl_3$; г) HCl ; д) H_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

11.3. Лабораторные работы

1. Взаимодействие оксида ванадия(V) V_2O_5 с кислотой и щелочью

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид ванадия(V) V_2O_5 ;
- концентрированная серная кислота;
- 50%-ный раствор гидроксида натрия;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

Налейте в одну пробирку 2–3 мл концентрированной серной кислоты, а в другую — такое же количество 50%-ного раствора щелочи. В обе пробирки добавьте немного оксида ванадия(V) V_2O_5 и хорошо перемешайте. Наблюдайте медленное растворение оксида ванадия(V) V_2O_5 в кислоте и щелочи. Напишите уравнения проведенных реакций, учитывая, что при взаимодействии V_2O_5 со щелочью образуется метаванадат натрия $NaVO_3$, а с кислотой — ванадинсульфат $(VO_2)_2SO_4$.

Какие свойства оксида ванадия(V) V_2O_5 характеризует проведенный опыт?

2. Получение и свойства гидратированных оксидов ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$, ниобия(V) $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ и тантала(V) $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$

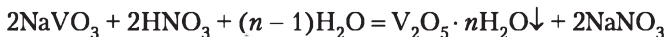
Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор ванадата натрия $NaVO_3$;
- насыщенный раствор ниобата калия $KNbO_3$;
- насыщенный раствор танталата калия $KTaO_3$;
- концентрированная серная кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 50%-ный раствор гидроксида калия;
- дистиллированная вода;
- шесть пробирок;
- два железных тигля;
- горелка Бунзена;
- спички;
- фильтровальная бумага;
- щипцы;
- термометр до 150 °C.

Экспериментальная часть

А. Получение и свойства гидратированного оксида ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$

В пробирку налейте 3—4 мл насыщенного раствора ванадата натрия $NaVO_3$ и нагрейте на горелке до 70—80 °C. Осторожно по каплям прибавьте концентрированной азотной кислоты до выпадения красного осадка гидратированного оксида ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ по следующему уравнению:



Часть жидкости с осадком перелейте в другую пробирку. В первую пробирку добавьте концентрированной серной кислоты, а во вторую — 50%-ный раствор гидроксида калия. В обоих случаях наблюдается быстрое растворение осадка, так как свежесажженный гидратированный оксид ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ обладает высокой химической активностью.

Напишите соответствующие уравнения реакций и сделайте оценку кислотно-основных свойств гидратированного оксида ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Б. Получение и свойства гидратированных оксидов ниобия(V) $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ и тантала(V) $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$

Для приготовления ниобата и танталата калия (KNbO_3 и KTaO_3) сплавьте в железных тиглях 2,66 г Nb_2O_5 с 11 г КОН и 4,4 г Ta_2O_5 с 11 г КОН. По охлаждении растворите сплавы в воде и полученные растворы профильтруйте.

В две пробирки налейте приготовленные таким образом (фильтраты) насыщенные растворы ниобата и танталата калия (KNbO_3 и KTaO_3) и добавьте к ним 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты. Выпадают белые осадки соответствующих гидроксидов ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Напишите уравнения реакций их получения.

Разделите содержимое каждой пробирки на две части и определите отношение полученных гидроксидов к азотной кислоте и щелочи. Отметьте, в какой пробирке произошло растворение осадка.

Напишите соответствующее уравнение реакции взаимодействия гидратированного оксида ниобия(V) с азотной кислотой, учитывая, что образуется оксонитрат ниобия $\text{NbO}(\text{NO}_3)_3$. Сделайте оценку кислотно-основных свойств гидратированных оксидов ниобия(V) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и тантала(V) $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Используйте полученные вещества в опытах работы 6.

3. Осаждение ванадата аммония NH_4VO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор ванадата натрия NaVO_3 ;
- пробирка;
- насыщенный раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
- стеклянная палочка.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 3–4 мл насыщенного раствора ванадата натрия NaVO_3 и прибавьте к нему избыток насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через 1–2 мин из раствора выпадают белые кристаллы ванадата аммония NH_4VO_3 .

Напишите уравнение указанной обменной реакции. Сделайте вывод о растворимости этого вещества в воде.

4. Восстановление соединений ванадия(V) цинком

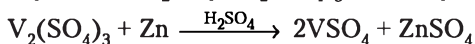
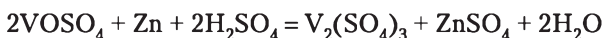
Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор ванадата натрия NaVO_3 ;
- концентрированная серная кислота;
- гранулированный цинк;
- химический стакан на 50 мл;

- белый экран;
- мензурки, воронки.

Экспериментальная часть

Налейте в стаканчик 15–20 мл насыщенного раствора ванадата натрия NaVO_3 , подкислите его 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Добавьте несколько гранул цинка и поставьте стаканчик на фоне белого экрана. Энергичная реакция восстановления ванадата натрия сопровождается изменением окраски раствора в следующем порядке: желтая (характерна для соединений V(V)) – голубая (характерна для соединений V(IV)) – зеленая (характерна для соединений V(III)) – фиолетовая (характерна для соединений V(II)).



Когда раствор приобретет голубую окраску, отлейте часть его в пробирку для проведения опыта 7.

Напишите электронные и ионно-молекулярные уравнения приведенных выше реакций.

5. Окисление хлороводородной (соляной) кислоты HCl оксидом ванадия(V) V_2O_5

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид ванадия(V) V_2O_5 ;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- пробирка;
- йодокрахмальная индикаторная бумажка;
- микрошпатель.

Экспериментальная часть

Поместите микрошпателем в пробирку немного оксида ванадия(V) V_2O_5 и добавьте концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту. Наблюдается выделение хлора, что можно установить с помощью йодокрахмальной бумажки. Напишите электронные, ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции, протекающей по схеме



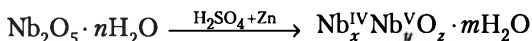
6. Восстановление гидроксидов ниобия(V) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и тантала(V) $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ цинком Zn

Необходимые реактивы и принадлежности

- Свежеосажденный гидроксид ниобия(V) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (из опыта 2);
- свежеосажденный гидроксид тантала(V) $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (из опыта 2);
- гранулированный цинк;
- концентрированная серная кислота;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента используйте полученный ранее (см. опыт 2) гидроксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сильно подкислите его концентрированной серной кислотой. Бросьте в раствор несколько кусочков восстановителя — цинка. Очень быстро раствор с осадком окрашивается в синий цвет вследствие образования соединения ниобия низшей валентности по следующей схеме:



Аналогичный опыт можно провести с соединением тантала(V) и показать, что в этих условиях тантал(V) не восстанавливается.

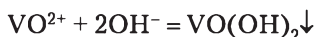
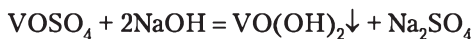
7. Свойства гидроксида ванадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Голубой раствор сульфата ванадила VOSO_4 (из опыта 4);
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

К полученному в опыте 4 голубому раствору сульфата ванадила VOSO_4 прибавьте по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида оксованадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$.



Осадок разделите на две части и исследуйте его свойства действием 2 моль/л раствора гидроксида натрия и 1

моль/л раствора серной кислоты. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида оксованадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций:

- а) получения гидроксида оксованадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$;
- б) растворения его в серной кислоте;
- в) растворения гидроксида оксованадия(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$ в водном растворе гидроксида натрия с образованием $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$.

8. Восстановление иона ванадия VO_3^- в V^{3+} и свойства гидроксида ванадия(III) $\text{V}(\text{OH})_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 ;
- кусочек олова;
- 0,1 моль/л раствор йодида калия KI;
- 2 моль/л раствор хлорида VCl_3 или сульфата ванадия $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- бензол;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 4 моль/л раствор гидроксида натрия;
- горелка Бунзена;
- спички;
- щипцы;
- пробирки;
- капельницы;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

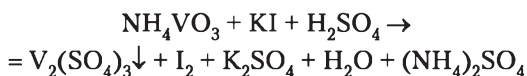
А. Восстановление VO_3^- до V^{3+} оловом

В пробирку с 3–5 мл насыщенного раствора метаванадата аммония NH_4VO_3 прибавьте равный объем концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты и внесите кусочек олова. Осторожно нагрейте пробирку на слабом пламени горелки и наблюдайте переход появившейся голубой окраски (VO^{2+}) в зеленый цвет (V^{3+}). Сохраните раствор для следующего опыта (В).

Напишите уравнение реакции восстановления метаванадата аммония NH_4VO_3 оловом.

Б. Восстановление VO_3^- до V^{3+} йодидом калия

К 2–3 мл насыщенного раствора NH_4VO_3 прибавьте 0,5 мл 0,1 моль/л раствора KI и несколько капель 1 моль/л раствора серной кислоты. Раствор нагрейте до кипения. Какую окраску приобретает раствор и почему? Пробирку с раствором охладите под струей воды из водопроводного крана. К охлажденному раствору прилейте 2–3 мл бензола и сильно взболтайте. В какие цвета окрашены бензольный и водный слои и почему? Составьте молекулярные, электронные и ионно-молекулярные уравнения реакции, протекающей по схеме

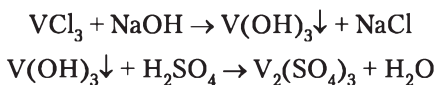


Ванадий(V) восстанавливается ионом I^- до ванадия(III).

В. Свойства гидроксида ванадия(III) $\text{V}(\text{OH})_3$

Полученный в предыдущих опытах раствор соли хлорида VCl_3 или сульфата ванадия $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ разделите на две части и к каждой части добавьте по каплям 4 моль/л раствор гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида ванадия(III) $\text{V}(\text{OH})_3$. Исследуйте отношение полученного осадка к кислоте и к щелочи. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида ванадия(III) $\text{V}(\text{OH})_3$.

Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах:



12. Группа 6. Хром, молибден, вольфрам

В состав группы 6 Периодической системы химических элементов входят: хром Cr, молибден Mo, вольфрам W, сиборгий Sg.

12.1. Теоретическая часть

Валентный электронный уровень атомов хрома и молибдена отвечает формуле $(n - 1)d^5ns^1$; электронная конфигурация валентных электронов атома вольфрама $5d^46s^2$, а сиборгия — $6d^47s^2$. Валентные электроны двух первых элементов группы проскакивают с s -подуровня на d -подуровень в силу их близкого энергетического состояния, образуя электронную конфигурацию повышенной устойчивости. У нейтрального атома вольфрама электроны, находящиеся на $6s$ -подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары. Иногда эти электроны называют «инертной парой». Все указанные элементы, имея на внешнем электронном s -подуровне один-два электрона, обладают свойствами металлов, не принимают электронов, не реагируют с водородом. Наличие шести электронов на d -и s -подуровнях создает разные степени окисления атомов: от +2 до +6. В ряду Cr — Mo — W увеличивается тенденция к образованию устойчивых соединений с высшей степенью окисления +6, а с низшей — уменьшается. Термодинамическая стабильность этих состояний зависит от кислотности среды (в кислой среде у вольфрама +6, у хрома +3).

В обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь со фтором, но при достаточном нагревании более или менее энергично соединяются и с другими типичными неметаллами. Общим для них является отсутствие химического взаимодействия с водородом.

При переходе в подгруппе сверху вниз (Cr → Mo → W) химическая активность металлов уменьшается. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам.

Хром растворим в разбавленных HCl и H_2SO_4 с образованием солей Cr^{3+} . В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром *пассивируется* (не растворяется). Это объясняется наличием на его поверхности защитной оксидной пленки Cr_2O_3 , которая при действии этих кислот-окислителей упрочняется. Однако при сильном нагревании хром растворяется в указанных кислотах.

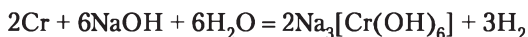
На молибден разбавленные и концентрированные кислоты при обычной температуре не действуют. Однако этот металл при сильном нагревании взаимодействует с концентрированными серной и азотной кислотами с образованием осадка молибденовой кислоты и выделением SO_2 или NO_2 :



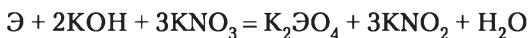
Вольфрам весьма устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям, кроме смеси фтороводородной (плавиковой) HF и азотной кислот. Последние способны растворять все элементы группы 6:



Растворы щелочей на элементы группы 6 практически не действуют. Однако расплавы щелочей в присутствии паров воды и отсутствии воздуха очень медленно реагируют с хромом с выделением H_2 :



В холодных растворах щелочей молибден и вольфрам являются очень стойкими, но они интенсивно окисляются расплавленными щелочами в присутствии окислителей с образованием солей своих высших кислот — молибденовой и вольфрамовой, а именно — молибдатов и вольфрамов:

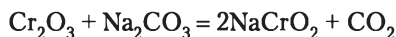
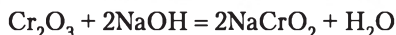
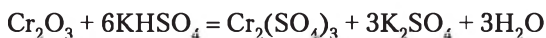
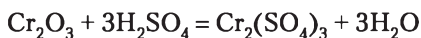


Свойства оксидов и соответствующих гидроксидов элементов группы 6 изменяются от основных до кислотных в зависимости от степени окисления металла. Хром образует пять оксидов: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_2O_5 , CrO_3 , в которых имеет соответственно степени окисления +2, +3, +4, +5, +6, но оксиды хрома со степенями окисления +4, +5 неустой-

чивы. Молибден образует ряд оксидов со степенями окисления в них молибдена от +2 до +6, а вольфрам — от +4 до +6.

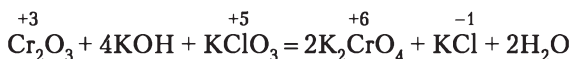
Кислородные соединения хрома в степени окисления +2 (оксид хрома(II) CrO и гидроксид хрома(II) Cr(OH)_2) имеют основной характер, реагируют с кислотами и кислотными оксидами и являются сильными восстановителями.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 проявляет *амфотерные* свойства. При взаимодействии Cr_2O_3 с кислотами, кислыми солями, щелочами и содой получают соединения хрома со степенью окисления +3:



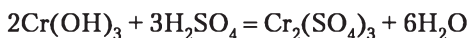
При сплавлении с оксидами или карбонатами металлов образуются соли, называемые *хромитами*. В приведенных выше примерах это хромит натрия — NaCrO_2 .

При сплавлении Cr_2O_3 со смесью щелочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления +6:

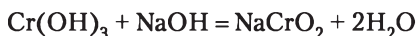


В данном примере получается соединение, называемое *хроматом калия* — K_2CrO_4 .

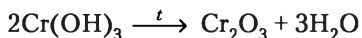
Гидроксид хрома(III) Cr(OH)_3 обладает *амфотерными* свойствами, растворяется как в кислотах (ведет себя как основание) с образованием солей хрома(III), так и в щелочах (ведет себя как кислота) с образованием *хромитов*, имеющих анион CrO_2^- :



или при сплавлении:

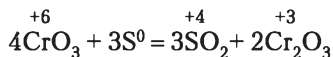


Хромитами с общей формулой Me^1CrO_2 называются соли *хромистой кислоты* HCrO_2 . При прокаливании гидроксида хрома(III) образуется оксид хрома(III) Cr_2O_3 :

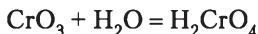


Все соединения хрома(II) и хрома(III) являются сильными восстановителями.

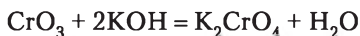
Оксид хрома(VI) CrO_3 (хромовый ангидрид) обладает кислотными свойствами и является сильным окислителем:



При растворении CrO_3 в воде образуется хромовая кислота H_2CrO_4 :



Как кислотный оксид CrO_3 , реагируя со щелочами, образует желтые *хроматы* CrO_4^{2-} :

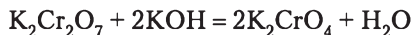


Кислоты хрома, отвечающие его степени окисления +6 и различающиеся соотношением числа молекул CrO_3 и H_2O , существуют только в виде растворов. При растворении кислотного оксида CrO_3 , как указывалось ранее, образуется *монохромовая кислота* (просто *хромовая*) H_2CrO_4 (существует только в растворах). Подкисление раствора или увеличение в нем содержания CrO_3 приводит к образованию кислот общей формулы $n\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; при $n = 2, 3, 4$ это, соответственно, *ди-, три- и тетрахромовые кислоты*. Самая сильная из них — *дихромовая*, т.е. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (существует только в растворах). Хромовые кислоты и их соли — сильные окислители.

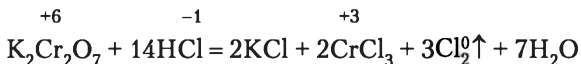
Хроматы — соли хромовых кислот. Соли монохромовой кислоты H_2CrO_4 называют *монохроматами* (*хроматы*) общей формулы Me_2CrO_4 , соли дихромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называют *дихроматы* — $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Монохроматы обычно окрашены в желтый цвет. Они устойчивы только в щелочной среде, а при подкислении превращаются в оранжево-красные дихроматы:



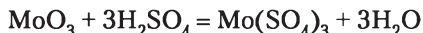
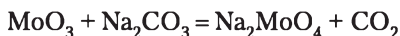
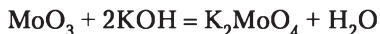
В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



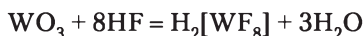
Все дихроматы и хроматы — сильные окислители. Например, при нагревании дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляет хлороводородную (соляную) кислоту HCl до свободного хлора:



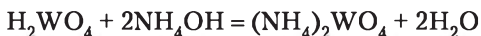
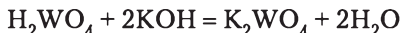
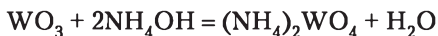
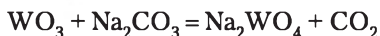
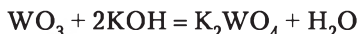
Оксид молибдена(VI) MoO_3 растворяется в избытке растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов, образуя *молибдаты*, реагирует с минеральными кислотами, т.е. проявляет *амфотерные* свойства:



Оксид вольфрама(VI) WO_3 практически нерастворим в минеральных кислотах, за исключением фтороводородной (плавиковой) кислоты HF с образованием *октафторовольфрамовой(VI) кислоты* (вольфрамофтористоводородной) $\text{H}_2[\text{WF}_8]$:



Гидрат WO_3 называется *вольфрамовой кислотой* H_2WO_4 . С растворами щелочей и карбонатами, например Na_2CO_3 , а также с аммиаком NH_3 (при нагревании) оксид вольфрама(VI) WO_3 и вольфрамовая кислота H_2WO_4 взаимодействуют с образованием *вольфраматов*:



Кроме кислородных соединений для элементов группы 6 характерно образование галогенидов (для хрома со степенью окисления +3, для молибдена +6; +5; +4 и +3, для вольфрама +6). При высоких температурах элементы группы 6 взаимодействуют с азотом, углеродом, серой, кремнием, бором, фосфором и другими неметаллами, давая соответствующие соединения, например сульфиды Cr_2S_3 , MoS_2 , WS_2 ; карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ; нитриды ЭN или $\text{Э}_2\text{N}$, силициды CrSi и т.д.

12.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Каковы общие принципы промышленного получения металлических хрома, молибдена и вольфрама? Как получают чистые металлы группы 6?

2. В чем заключается различие между хромом, молибденом и вольфрамом по отношению к агрессивным средам? В чем причины этого различия?

3. Какие оксиды образуют хром, молибден и вольфрам при сгорании в кислороде?

4. Какими способами можно перевести оксид хрома(III) в раствор?

5. Какой из оксидов: CrO_3 , MoO_3 или WO_3 — растворяется в воде, разлагается при нагревании и является сильным окислителем?

6. Какие оксиды получают при термическом разложении дихромата аммония и вольфрамата аммония? Напишите уравнения этих реакций и укажите, в чем заключается причина различного их протекания.

7. Приведите экспериментальные факты, позволяющие говорить о некоторой амфотерности гидроксидов молибдена и вольфрама в высшей степени окисления.

8. Какие из кислот: H_2CrO_4 , H_2MoO_4 или H_2WO_4 — существуют в свободном состоянии или только в растворах?

9. Дайте аргументированное объяснение, почему двуххромовая кислота является более сильной в растворе, чем хромовая.

10. Какими способами можно получить производные хрома(II)? Какие выводы о свойствах этих производных можно при этом сделать?

11. Как хлорид хрома(II) CrCl_2 ведет себя в водном растворе, а оксид хрома(II) CrO при умеренном нагревании? Как оксид хрома(II) CrO взаимодействует с кислотами?

12. Какие из элементов группы 6, находящиеся в степени окисления +6, восстанавливаются только при действии таких сильных восстановителей, как водород в момент выделения?

Тесты

1. Какие металлы группы 6 не реагируют при комнатной температуре с разбавленными серной и хлороводородной (соляной) кислотами?

Выберите правильный ответ: 1) только хром; 2) только молибден; 3) только вольфрам; 4) хром, молибден и вольфрам; 5) молибден и вольфрам.

2. Какие соединения образуются в результате реакции растворения молибдена в смеси азотной HNO_3 и фтороводородной (плавиковой) HF кислот: а) MoF_4 ; б) $\text{H}_2[\text{MoF}_8]$; в) NO ; г) NO_2 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какие соединения образуются при сплавлении хрома с гидроксидом калия KOH в присутствии паров воды и отсутствии воздуха: а) H_2 ; б) K_3CrO_3 ; в) KCrO_2 ; г) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

4. Какие соединения образуются при сплавлении вольфрама с гидроксидом калия KOH в присутствии окислителя нитрата калия KNO_3 : а) K_2WO_4 ; б) WO_3 ; в) KNO_2 ; г) H_2O ; д) WO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Какие соединения образуются при сплавлении оксида хрома(III) Cr_2O_3 с гидроксидом калия KOH : а) H_2O ; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) KCrO_2 ; г) $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$; д) K_2CrO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) а, в; 3) а, г; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между сульфатом хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и пероксидом водорода H_2O_2 в щелочной среде (KOH): а) K_2CrO_4 ; б) H_2O ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) KCrO_2 ; д) K_2SO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) в, д.

7. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции между дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и сульфатом железа(II) FeSO_4 в кислой среде (H_2SO_4)?

Выберите правильный ответ: 1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 2) K_2SO_4 ; 3) CrSO_4 ; 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 5) H_2O .

8. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при добавлении раствора щелочи к раствору дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

Выберите правильный ответ: 1) хромат калия K_2CrO_4 ; 2) хромовая кислота H_2CrO_4 ; 3) гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 4) оксид хрома(III) Cr_2O_3 ; 5) оксид хрома(VI) CrO_3 .

9. Какие соединения образуются при термическом разложении вольфрамовой кислоты H_2WO_4 : а) W ; б) W_2O_3 ; в) WO_3 ; г) H_2 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какими из перечисленных ниже способами может быть получен сульфид молибдена(IV) MoS_2 : а) при прокаливании молибденовой кислоты H_2MoO_4 в присутствии серы; б) при нагревании стехиометрических количеств простых веществ; в) разложением тиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в инертной атмосфере; г) при добавлении к оксиду молибдена(VI) MoO_3 концентрированной серной кислоты; д) нагреванием оксида молибдена(VI) MoO_3 в атмосфере сероводорода H_2S ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) а, г; 4) б, в, г; 5) в, д.

12.3. Лабораторные работы

1. Взаимодействие хрома с кислотами

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кусочки хрома;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- две пробирки;
- воронки;
- мензурки на 10 мл.

Экспериментальная часть

В две пробирки поместите по 1–2 мл концентрированных растворов хлороводородной (соляной) и азотной кислот, в каждую опустите по кусочку металлического хрома. Наблюдайте выделение в первой пробирке газа и появление голубой окраски, характерной для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Наблюдается ли взаимодействие хрома с азотной кислотой?

Напишите уравнение реакции хрома с хлороводородной (соляной) кислотой. Объясните, какое действие на хром оказывает концентрированная азотная кислота.

2. Осаждение гидроксида хрома(II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Гранулированный цинк;
- 1 моль/л раствор хлорида хрома(III) CrCl_3 ;
- 5 моль/л раствор гидроксида натрия;
- воронки;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- бензол;
- пробирка;
- мензурки на 10 мл.

Экспериментальная часть

В пробирку поместите несколько гранул цинка, прилейте 3–4 мл 1 моль/л раствора хлорида хрома(III) CrCl_3 , 1 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты и 1 мл бензола (для предохранения раствора от соприкосновения с воздухом). Через несколько минут в результате восстановления $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{II})$, протекающего по уравне-

нию: $2\text{CrCl}_3 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{CrCl}_2$, зеленый цвет раствора меняется на ярко-синий.

После этого добавьте к полученному раствору по каплям 5 моль/л раствор гидроксида натрия NaOH . Выпадает осадок гидроксида хрома(II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Осадок должен иметь желтый цвет, однако, как правило, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеет буроватую окраску вследствие частичного окисления $\text{Cr}(\text{II})$ до $\text{Cr}(\text{III})$ кислородом, оставшимся в пробирке.

Напишите уравнение реакции получения гидроксида хрома(II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Что произойдет при воздействии на него кислорода воздуха? Напишите соответствующее уравнение реакции.

3. Осаждение ацетата хрома(II) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Гранулированный цинк;
- 1 моль/л раствор хлорида хрома(III) CrCl_3 ;
- насыщенный раствор ацетата натрия CH_3COONa ;
- воронки;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- бензол;
- пробирка;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Методика проведения эксперимента такая же, как в предыдущем опыте. Однако когда раствор в пробирке в результате восстановления $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{II})$ станет синим, прилейте к нему не раствор щелочи, а насыщенный раствор ацетата натрия CH_3COONa . При этом выпадает ярко-красный осадок ацетата хрома(II) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Напишите уравнение реакции получения осадка ацетата хрома(II) $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

4. Получение и свойства оксида хрома(III) Cr_2O_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- карбонат калия K_2CO_3 ;
- фарфоровая чашка;
- фарфоровый тигель;

- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- спички;
- треножник;
- асбестовая сетка;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В фарфоровую чашку поместите горькой кристаллический дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Зажженной спичкой прикоснитесь к его поверхности. Что наблюдается в ходе реакции? Напишите схему реакции, учитывая, что продуктами разложения являются оксид хрома(III) Cr_2O_3 , свободный молекулярный азот N_2 и вода. Уравняйте реакцию методом электронного баланса. Какое природное явление в уменьшенном масштабе она напоминает? Какой цвет имеет полученный оксид?

Проверьте действие на оксид хрома(III) кислоты и щелочи. Для этого немного Cr_2O_3 поместите в две пробирки. В одну добавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а в другую — 2–3 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

Небольшую часть полученного оксида хрома(III) поместите в фарфоровый тигель, добавьте равный объем карбоната калия K_2CO_3 и сплавьте смесь. Охладите продукт сплавления, растворите его в воде. Отметьте цвет раствора. Напишите уравнение реакции оксида хрома(III) Cr_2O_3 с карбонатом калия K_2CO_3 с образованием хромита калия KCrO_2 . Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах оксида хрома(III) Cr_2O_3 .

5. Получение и свойства гидроксида хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида хрома(III) CrCl_3 ;
- 10%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- воронки;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- три пробирки;
- спички.

Экспериментальная часть

Налейте в пробирку 3–4 мл 1 моль/л раствора хлорида хрома(III) CrCl_3 и прибавьте к нему по каплям 10%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до образования серо-зеленого осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Распределите осадок в две пробирки. В одну прилейте 2–3 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия, а в другую — 2–3 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. В обоих случаях осадок растворяется с образованием растворов зеленого цвета.

В отчете напишите уравнения реакций получения гидроксида хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, его взаимодействия с хлороводородной (соляной) кислотой и щелочью, учитывая, что и в том и в другом случае образуются комплексные соли: хлорид гексааквахрома(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и гексагидроксохромат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (сохраните этот раствор для опыта 6). Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Поместите в пробирку немного раствора гексагидроксохромата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ и прокипятите. Из раствора снова выпадает осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ вследствие гидролиза указанного выше соединения при нагревании. Напишите соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций.

6. Восстановительные свойства солей хрома(III)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Раствор гексагидроксохромата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;
- бромная вода;
- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурка;
- воронка.

Экспериментальная часть

В пробирке получите гексагидроксохромат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (см. опыт 5). К раствору прилейте 2–3 мл бромной воды (опыт *выполняется под тягой*), пробирку слегка подогрейте. Наблюдайте изменение окраски раствора.

В отчете напишите уравнение реакции окисления $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в щелочной среде бромной водой, учитывая, что появление желтой окраски свидетельствует об образовании хромата натрия Na_2CrO_4 . Уравняйте реакцию методом полуреакций.

7. Получение хромового ангидрида CrO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- пробирка;
- концентрированная серная кислота;
- воронка;
- мензурка.

Экспериментальная часть

К 2—3 мл насыщенного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в пробирке при энергичном перемешивании осторожно прилейте по каплям концентрированную серную кислоту до выпадения ярко-красного осадка хромового ангидрида CrO_3 .

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакций получения оксида хрома(VI) CrO_3 .

8. Смещение химического равновесия между хроматами и дихроматами

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хромата калия K_2CrO_4 ;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- пробирка;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В пробирку поместите 2—3 мл 1 моль/л раствора хромата калия K_2CrO_4 и прибавьте 1—2 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. При этом желтый раствор превращается в оранжевый, что свидетельствует об образовании ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Затем в эту же пробирку добавьте 2—3 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия. При этом раствор приобретает первоначальную желтую окраску. Опыт повторите два-три раза.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение взаимных переходов хроматов в дихроматы. Сформу-

лируйте вывод о влиянии среды на существование растворимых хроматов и дихроматов.

9. Окислительные свойства дихромата калия $K_2Cr_2O_7$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- четыре пробирки;
- 1 моль/л раствор сульфата железа(II) $FeSO_4$;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В четыре пробирки внесите по 2–3 мл раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, добавьте в три пробирки по 1–2 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. В первую пробирку прилейте 2–3 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI, во вторую – такое же количество 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S и пробирку слегка подогрейте, в третью – такое же количество 1 моль/л раствора сульфата железа(II) $FeSO_4$, а в четвертую (без кислоты) – такое же количество 1 моль/л раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. В первой пробирке раствор из оранжевого становится бурозеленым за счет образования йода I_2 и иона Cr^{3+} , во второй и третьей пробирках – зеленым за счет образования иона Cr^{3+} , в четвертой – выпадает грязно-зеленый осадок смеси серы с гидроксидом хрома(III) $Cr(OH)_3$.

Напишите уравнения соответствующих реакций, коэффициенты перед веществами найдите методом полуреакций.

10. Сравнение летучести оксидов молибдена(VI) MoO_3 и вольфрама(VI) WO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Молибденовая и вольфрамовая проволоки диаметром 0,3–0,6 мм;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички.

Экспериментальная часть

Возьмите щипцами молибденовую и вольфрамовую проволоки и внесите их поочередно в пламя горелки. При нагревании молибден окисляется с образованием легко возгорающегося белого оксида молибдена(VI) MoO_3 . В случае вольфрамовой проволоки дым оксида вольфрама(VI) WO_3 не образуется, пламя лишь слегка окрашивается в зеленовато-желтый цвет. Различие свойств MoO_3 и WO_3 особенно заметно в момент извлечения раскаленной проволоки из пламени.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Получение и свойства молибденовой кислоты H_2MoO_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$;
- 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- две пробирки;
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- пипетка;
- фильтровальная бумага;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В две пробирки с 2–3 мл насыщенного раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ прилейте 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты до выпадения слегка желтоватого осадка молибденовой кислоты H_2MoO_4 . Дайте осадкам отстояться, после чего с помощью пипетки и фильтровальной бумаги аккуратно удалите с них жидкость. В одну из пробирок с осадком добавьте 2 моль/л раствор гидроксида натрия, а в другую — 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты. В первом случае молибденовая кислота H_2MoO_4 растворяется с образованием молибдата натрия Na_2MoO_4 , во втором — с образованием хлорида молибденила MoO_2Cl_2 .

Напишите уравнения соответствующих реакций. Какой характер имеет гидроксид молибдена?

12. Получение и свойства сульфида молибдена MoS_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$;
- 2 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- пробирка;

- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 2–3 мл 1 моль/л раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и слегка подкислите его 2 моль/л раствором хлороводородной (соляной) кислоты (если выпадает осадок молибденовой кислоты H_2MoO_4 , прилейте еще хлороводородной (соляной) кислоты до растворения осадка). Затем добавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. При этом выпадает бурый осадок трисульфида молибдена MoS_3 , который хорошо растворяется в избытке сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием тиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, окрашенного в желто-коричневый цвет. При действии хлороводородной (соляной) кислоты из такого раствора снова выпадает осадок трисульфида молибдена MoS_3 .

Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

13. Восстановление соединений молибдена(VI)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$;
- гранулированный цинк;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В пробирку с 2–3 мл 1 моль/л раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ добавьте несколько гранул цинка и такое же количество 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. При этом происходит постепенное восстановление молибдена(VI) сначала до оксида молибдена(V) Mo_2O_5 (синяя окраска), а затем до хлорида молибдена(III) MoCl_3 (бурая окраска).

Напишите электронные и молекулярные уравнения реакций восстановления молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ цинком.

14. Получение и свойства гидрата вольфрамовой кислоты $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;

- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички.

Экспериментальная часть

В пробирку внесите 2–3 мл 1 моль/л раствора вольфрамата натрия Na_2WO_4 и прилейте такое же количество 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. При этом выпадает белый осадок гидрата вольфрамовой кислоты $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Часть жидкости с осадком перенесите в другую пробирку и нагрейте до кипения. Осадок окрашивается в желтый цвет, так как при нагревании степень гидратации вольфрамовой кислоты уменьшается.

Напишите уравнения протекающих реакций.

15. Зависимость окраски осадка вольфрамовой кислоты от концентрации осаждающей кислоты

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- разбавленный (1 : 5) раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- разбавленный (1 : 20) раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- три пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Налейте в три пробирки 2–3 мл 1 моль/л раствора вольфрамата натрия Na_2WO_4 и прибавьте соответственно хлороводородную (соляную) кислоту в концентрациях 1 : 20, 1 : 5 и концентрированную. В первой пробирке осадок образуется не сразу и имеет белый цвет, во второй он выпадает быстро и имеет слегка желтоватый оттенок, в третьей сразу получается осадок желтого цвета. При нагревании желтый осадок приобретает желто-оранжевую окраску.

Объясните результаты проведенного опыта.

16. Гидролиз вольфрамата натрия Na_2WO_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- Вольфрамат натрия Na_2WO_4 ;
- индикатор лакмус;
- пробирка;
- микрошпатель.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте несколько миллилитров воды и введите туда несколько капель индикатора лакмуса. Затем добавьте на микрошпателе несколько кристаллов вольфрамата натрия Na_2WO_4 . При этом лакмус окрашивается в синий цвет в результате гидролиза соли и повышения рН среды.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза вольфрамата натрия Na_2WO_4 в воде.

17. Осаждение малорастворимых вольфраматов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 моль/л раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлорида кальция CaCl_2 ;
- 1 моль/л раствор ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- две пробирки;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В две пробирки налейте по 2—3 мл 1 моль/л раствора вольфрамата натрия Na_2WO_4 и добавьте в первую такое же количество 1 моль/л раствора хлорида кальция CaCl_2 , а во вторую — такое же количество 1 моль/л раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В обоих случаях выпадают белые осадки соответствующих малорастворимых вольфраматов.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения получения указанных малорастворимых вольфраматов.

13. Группа 7. Марганец

В состав группы 7 Периодической системы химических элементов входят: марганец Mn, технеций Tc, рений Re, борий Bh.

13.1. Теоретическая часть

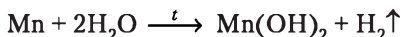
Валентные электроны химических элементов группы 7 располагаются на ns - и $(n - 1)d$ -подуровнях. Электронная конфигурация их внешних оболочек $(n - 1)d^5ns^2$. Таким образом, элементы группы 7 имеют наполовину заполненный d -подуровень, что является устойчивой электронной конфигурацией. Степень окисления +2, соответствующая потере двух s -электронов, характерна только для марганца. Для других элементов данной группы наиболее устойчивой является высшая степень окисления +7. В этой степени окисления высший оксид марганца Mn_2O_7 неустойчив. Все элементы группы 7 представляют собой серебристо-белые, тугоплавкие металлы.

Технеций и борий получены искусственно и в природе не встречаются. Рений — типичный рассеянный элемент. Его содержание в земной коре не превышает 10^{-7} – $10^{-8}\%$ по массе, т.е. в пять раз меньше золота, в 100 раз меньше серебра, в 1000 раз меньше вольфрама и в 900 тыс. раз меньше марганца. Поэтому в лабораторном практикуме будут рассмотрены свойства только одного элемента группы 7, а именно марганца.

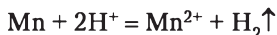
Химически марганец достаточно активен. Марганец энергично взаимодействует с галогенами, образуя соли $MnHal_2$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) и, кроме дифторида, трифторид. При нагревании энергично реагирует с неметаллами, образуя: сульфиды (MnS, MnS_2 , и Mn_3S_4), селениды ($MnSe, MnSe_2$), нитриды ($Mn_2N, Mn_3N_2, Mn_4N, Mn_7N_2, Mn_5N_2$), фосфиды (Mn_3P, Mn_2P, MnP, MnP_3), неформульного состава карбиды ($Mn_{23}C_6, Mn_{15}C_4, Mn_3C, Mn_7C_3$), сили-

циды (MnSi , Mn_5Si_3 , Mn_3Si), бориды (MnB , Mn_2B , Mn_3B_4 , MnB_4 и др.) и т.д. При окислении на воздухе он пассивируется. Его поверхность покрывается плотной оксидной пленкой (Mn_2O_3), которая предохраняет металл от дальнейшего окисления.

С холодной водой марганец реагирует очень медленно, но при нагревании скорость реакции значительно возрастает, образуется $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и выделяется водород:



В ряду напряжений марганец располагается до водорода. Он довольно активно взаимодействует с разбавленными хлороводородной (соляной) HCl и серной кислотами с образованием соответствующих солей $\text{Mn}(\text{II})$ и выделением водорода:



С концентрированной серной кислотой реакция протекает по следующему уравнению:



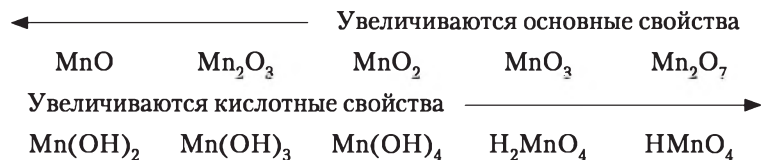
С разбавленной азотной кислотой HNO_3 марганец взаимодействует с выделением оксида азота(II) NO :



В щелочном растворе марганец устойчив. Не реагирует с водородом.

Наиболее устойчивые степени окисления марганца в соединениях: +2, +3, +4, +6, +7 (+1 и +5 мало характерны).

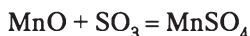
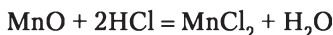
Характер оксидов и соответствующих гидроксидов при повышении степени окисления марганца изменяется от основного до кислотного.



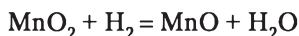
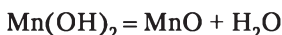
Степень окисления марганца +2 является наиболее устойчивой. Катион имеет электронную конфигурацию $3d^5$, где на пяти d -орбиталях размещено по одному электрону. Ионы Mn^{2+} устойчивы в кислой среде. В водных растворах эти ионы гидратированы. Комплексные ионы

гексааквамарганца(II) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашивают водные растворы в бледно-розовый цвет.

Оксид марганца(II) MnO малорастворим в воде. Обладает основными свойствами, т.е. реагирует только с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:



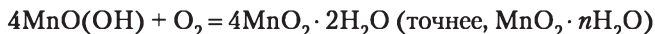
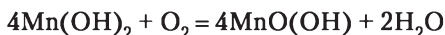
При нагревании на воздухе MnO может окисляться до MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Получают MnO прокаливанием гидроксида и карбоната марганца(II), восстановлением водородом оксидов марганца при нагревании:



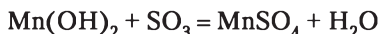
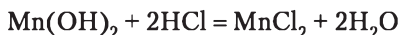
Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ также малорастворим в воде. Получают обработкой солей марганца(II) щелочами:



На воздухе Mn(II) в молекулах гидроксида легко окисляется сначала до Mn(III) , находящегося в оксоформе, и далее до Mn(IV) , гидратированного водой:



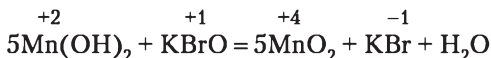
Гидроксид марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в растворах проявляет основные свойства и реагирует с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:



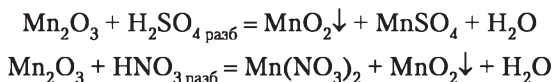
Гидроксид марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ обладает восстановительными свойствами. В присутствии сильных окислителей он может окисляться до перманганата:



При недостаточном количестве окислителя образуется диоксид марганца:



Оксид марганца(III) Mn_2O_3 проявляет основные или слабосекислотные свойства. Растворяется в плавиковой кислоте HF . Под действием разбавленных серной и азотной HNO_3 кислот оксид марганца(III) Mn_2O_3 диспропорционирует:



Восстанавливается водородом до MnO . Неустойчив в сильно щелочной среде. Получается прокаливанием оксида марганца(IV) MnO_2 при температуре 530—940 °C:



Если MnO_2 прокалывать при температуре около 950 °C, то наблюдается образование оксида марганца состава Mn_3O_4 :

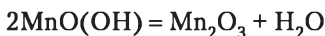


который представляет собой смесь оксидов MnO и Mn_2O_3 ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$).

Гидроксид Mn(III) $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или в неточной краткой форме $\text{Mn}(\text{OH})_3$ получают при слабом нагревании (100 °C) гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$, а также действием газообразного хлора или KMnO_4 на суспензию MnCO_3 в воде. Вследствие окисления этот гидроксид отвечает формуле $\text{MnO}(\text{OH})$, что доказывает реакция окисления марганца(II) избытком 3%-ного раствора H_2O_2 в аммиачной среде:

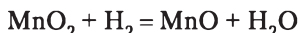


Последний при нагревании разлагается до Mn_2O_3 :

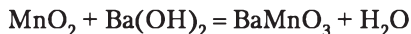


Основные свойства гидроксида $\text{Mn}(\text{III})$ выражены слабее, чем у $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

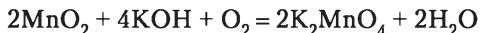
Оксид марганца(IV) MnO_2 обычно имеет переменный состав и черно-бурую окраску. При нагревании разлагается, постепенно отщепляя кислород и образуя оксид марганца(III) Mn_2O_3 , оксид марганца(II, III) Mn_3O_4 и оксид марганца(II) MnO . При 170 °C восстанавливается водородом:



Обладает *амфотерными* свойствами. При сплавлении со щелочами или основными оксидами образует *манганиты*:

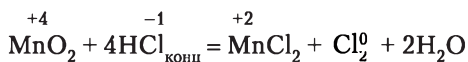


в присутствии кислорода — *манганаты*:

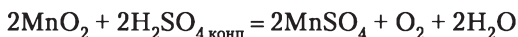


манганат калия

В воде MnO_2 нерастворим, устойчив при 20 °С к действию большинства водных растворов кислот. При нагревании с кислотами проявляет *окислительные свойства*, например, восстанавливает хлороводородную (соляную) кислоту до молекулярного хлора:

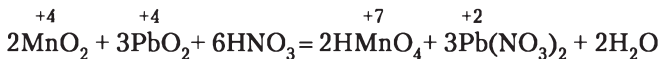
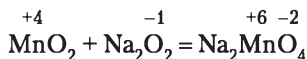


При взаимодействии с серной или азотной кислотой оксид марганца(IV) разлагается с выделением кислорода:

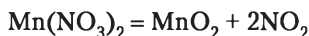


Эти реакции используют для получения хлора и кислорода в лабораторных условиях.

В присутствии сильных окислителей MnO_2 проявляет восстановительные свойства. При этом образуются либо манганаты (Me_2MnO_4), либо перманганаты (MeMnO_4):



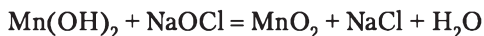
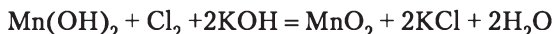
MnO_2 получается термическим разложением нитрата марганца(II) на воздухе:



или восстановлением перманганата калия в нейтральной среде:



а также окислением соединений марганца(II) в щелочной среде хлором или гипохлоритом натрия:



Гидроксид марганца(IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ — марганцоватистая кислота H_4MnO_4 (орто-форма) или H_2MnO_3 (пара-форма) — неустойчивое соединение, проявляет амфотерные свойства. В солях этой кислоты марганец(IV) входит в состав аниона — это соли ортомарганцоватистой кислоты — ортоманганаты Na_4MnO_4 и соли метамарганцоватистой кислоты — метаманганаты BaMnO_3 . Все известные манганаты неустойчивы, их трудно выделить в чистом виде.

Соединения $\text{Mn}(\text{VI})$ немногочисленны, поскольку это состояние окисления неустойчиво. Такое кислородосодержащее соединение, как гидроксид марганца(VI) или марганцовистая кислота H_2MnO_4 , в свободном виде не получено, а существует только в водных растворах.

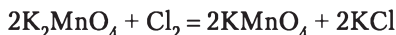
Манганат-ион MnO_4^{2-} (в растворе зеленого цвета) устойчив в щелочной среде, в нейтральной и кислой средах он диспропорционирует на соединения марганца(IV) и марганца(VII):



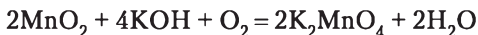
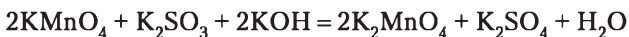
Соединения марганца(VI) — сильные окислители:



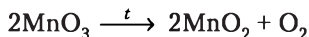
Однако при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства:



Соединение марганца со степенью окисления +6 образуется при восстановлении перманганата в щелочной среде, при сплавлении оксида марганца(IV) со щелочами в присутствии кислорода воздуха и при термическом разложении перманганата:



Одним из представителей соединений марганца(VI) является очень неустойчивый оксид марганца(VI) MnO_3 . Его получают в виде пурпурно-красных (фиолетовых) паров при нагревании раствора, образующегося при растворении KMnO_4 в концентрированной серной кислоте. При конденсировании пурпурно-красных паров получают темно-красную массу с характерным запахом, вызывающим кашель. При 50 °C она разлагается на MnO_2 и кислород:



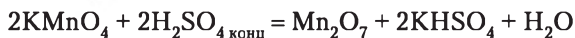
Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 проявляет кислотный характер, устойчив при температуре -5°C , отличается низкой температурой плавления (6°C), при комнатной температуре представляет собой маслянистую жидкость темно-зеленого цвета, которая разлагается при 55°C :



При ударе или нагреве до 95°C оксид марганца(VII) Mn_2O_7 взрывается:



Оксид марганца(VII) получают, приливая к водному раствору перманганата калия KMnO_4 небольшими порциями H_2SO_4 конц при активном перемешивании реагентов:

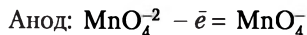


Этот оксид, как и все соединения марганца(VII), является очень сильным окислителем. При его контакте с органическими веществами происходит их возгорание и даже может последовать сильный взрыв.

Перманганат(VII) калия KMnO_4 — темно-фиолетовое кристаллическое с металлическим блеском соединение, устойчивое на воздухе. Растворяется в воде, жидком аммиаке, пиридине и метаноле. Разлагается при нагревании выше 200°C . Получают из природного минерала пиролюзита (MnO_2) по схеме



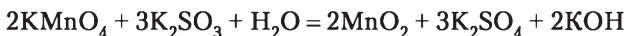
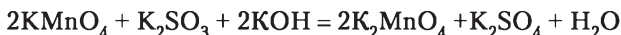
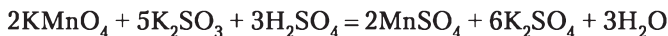
Последнюю стадию технологически осуществляют при анодном окислении манганата(VI):



Эта стадия процесса исключает побочное образование MnO_2 , возможное при диспропорционировании, что могло бы уменьшить выход целевого продукта (KMnO_4).

В зависимости от pH среды окислительно-восстановительные реакции с KMnO_4 протекают до разных степеней окисления марганца. В кислой среде при взаимодействии с восстановителем перманганат калия образует соли Mn(II) , в щелочной среде — Mn(VI) , в нейтральной

или слабощелочной среде продуктом реакции становится пиролюзит MnO_2 :



13.2. Примеры проверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Какие степени окисления известны для марганца? Какие из них наиболее характерны для этого элемента?
2. Какими способами получают марганец в промышленности? Какими методами его очищают от примесей?
3. Опишите химическую устойчивость марганца по отношению к агрессивным средам.
4. Опишите поведение марганца по отношению к разбавленным и концентрированным кислотам и щелочам.
5. Какие оксиды образует марганец при нагревании на воздухе?
6. Приведите формулы всех известных оксидов марганца. Как изменяются их кислотно-основные свойства при возрастании степени окисления марганца?
7. Какие продукты могут образоваться при взаимодействии оксидов марганца с хлороводородной (соляной) кислотой HCl ? Дайте аргументированные ответы.
8. Каковы свойства гидроксидов марганца в зависимости от степени его окисления?
9. В какой среде сильнее проявляются окислительно-восстановительные свойства оксида марганца(IV) MnO_2 ? Приведите соответствующие уравнения реакций.
10. По каким внешним признакам можно определить, в какой среде проходила реакция восстановления перманганата калия KMnO_4 ? Приведите примеры таких реакций. Чему равен химический эквивалент перманганата калия в каждом из этих случаев?

Тесты

1. Какое соединение марганца образуется при действии на него разбавленной азотной кислоты HNO_3 ?
Выберите правильный ответ: 1) MnO ; 2) MnO_2 ; 3) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; 4) H_2MnO_4 ; 5) Mn_2O_7 .

2. Какие соединения образуются в результате взаимодействия нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ с оксидом свинца(IV) PbO_2 в кислой среде (HNO_3): а) MnO ; б) H_2O ; в) HMnO_4 ; г) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; д) PbO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в реакции взаимодействия нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ с гипобромитом калия KBrO в щелочной среде (KOH)?

Выберите правильный ответ: 1) MnO_2 ; 2) KNO_3 ; 3) KBr ; 4) KMnO_4 ; 5) H_2O .

4. Какие соединения образуются в результате взаимодействия оксида марганца(IV) MnO_2 с хлором Cl_2 в щелочной среде (KOH): а) KMnO_4 ; б) H_2O ; в) MnO ; г) KCl ; д) MnCl_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

5. Какие соединения образуются при диспропорционировании манганата калия K_2MnO_4 в водной среде: а) MnO_2 ; б) KMnO_4 ; в) MnO ; г) KOH ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, в, г; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

6. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между манганатом калия K_2MnO_4 и хлором Cl_2 : а) MnO_2 ; б) KMnO_4 ; в) KCl ; г) MnO ; д) MnCl_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) б, в.

7. Какие продукты получаются при термическом разложении перманганата калия KMnO_4 : а) K_2O ; б) MnO_2 ; в) O_2 ; г) MnO ; д) K_2MnO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, д; 5) б, в, д.

8. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется в результате окислительно-восстановительной реакции между алюминием и перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде (H_2SO_4)?

Выберите правильный ответ: 1) K_2SO_4 ; 2) MnO_2 ; 3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4) H_2O ; 5) MnSO_4 .

9. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия KMnO_4 и сульфатом марганца MnSO_4 в нейтральной среде: а) K_2MnO_4 ; б) K_2SO_4 ; в) MnO_2 ; г) H_2SO_4 ; д) Mn ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции перманганатом калия KMnO_4 и оксидом серы(IV) SO_2 в щелочной среде (KOH): а) K_2MnO_4 ; б) MnO_2 ; в) H_2SO_4 ; г) H_2O ; д) K_2SO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

13.3. Лабораторные работы

1. Взаимодействие марганца с кислотами

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 1 моль/л раствор азотной кислоты;
- воронки;
- концентрированная серная кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- металлический марганец;
- пять пробирок;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В пять пробирок поместите по несколько кусочков металлического марганца и налейте соответственно по 2—3 мл следующих кислот: разбавленной 1 моль/л хлороводородной (соляной), разбавленной 1 моль/л серной, концентрированной серной, разбавленной 1 моль/л азотной, концентрированной азотной.

Опишите ход реакций, напишите их уравнения. Сделайте вывод об устойчивости марганца к воздействию кислот.

2. Получение и свойства гидроксида марганца(II) $Mn(OH)_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата марганца(II) $MgSO_4$;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- бромная вода;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- четыре пробирки;
- стеклянная палочка;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

В четыре пробирки внесите по 2—3 мл 1 моль/л раствора сульфата марганца(II) $MgSO_4$ и в каждую добавьте по 2—3 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование осадка $Mn(OH)_2$, отметьте цвет осадка.

В первую пробирку добавьте еще 5—6 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Растворяется ли осадок в избытке

щелочи? Во вторую пробирку добавьте 5–6 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. Что происходит с осадком? Содержимое третьей пробирки перемешайте стеклянной палочкой — осадок буреет вследствие окисления гидроксида марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха в гидроксид марганца(IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$. В четвертую пробирку прилейте 5–6 мл бромной воды — окраска осадка также изменяется из-за образования оксида марганца(IV) MnO_2 .

Напишите уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$; б) взаимодействия $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с серной кислотой; в) окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха при перемешивании; г) окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ бромной водой.

Сделайте вывод о кислотнo-основных и окислительно-восстановительных свойствах гидроксида марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

3. Осаждение основного карбоната марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCO}_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида марганца(II) MnCl_2 ;
- пробирка;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

Поместите в пробирку 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида марганца(II) MnCl_2 и прилейте к нему такой же объем 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . При этом выпадает белый осадок основного карбоната марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCO}_3$. Осадок с поверхности слегка окрашен в коричневый цвет вследствие окисления $\text{Mn}(\text{II})$ кислородом воздуха и образования гидроксидов марганца более высоких степеней окисления.

Напишите уравнение реакции образования основного карбоната марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCO}_3$.

4. Окислительно-восстановительные свойства оксида марганца(IV) MnO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид марганца(IV) MnO_2 ;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;

- гранулированный гидроксид калия;
- нитрат калия KNO_3 ;
- пробирка;
- тигель;
- щипцы;
- горелка Бунзена;
- спички;
- тренога;
- асбестовая сетка;
- микрошпатель

Экспериментальная часть

А. Окислительные свойства оксида марганца (IV) MnO_2

В сухую пробирку внесите на микрошпателе оксид марганца(IV) MnO_2 и прилейте 3–4 капли концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Наблюдайте выделение хлора Cl_2 . Если хлор не выделяется, пробирку подогрейте. Так как хлор очень токсичен, опыт *следует проводить только под тягой!*

Напишите уравнение реакции. Окислителем или восстановителем является MnO_2 в этой реакции?

Б. Восстановительные свойства оксида марганца(IV) MnO_2

В тигель поместите несколько гранул гидроксида калия и один микрошпатель нитрата калия KNO_3 . Смесь расплавьте в пламени горелки и внесите в расплав на кончике микрошпателя небольшое количество оксида марганца(IV) MnO_2 . Отметьте цвет полученного расплава.

Напишите уравнение реакции окисления MnO_2 до K_2MnO_4 (манганат калия), подберите коэффициенты методом полуреакций.

5. Получение и свойства манганата калия K_2MnO_4

Манганатами называются соли не полученной марганцевистой кислоты H_2MnO_4 со степенью окисления марганца +6.

Необходимые реактивы и принадлежности

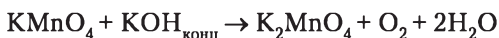
- 0,1 Моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- концентрированный (40%-ный) раствор гидроксида калия;
- хлорная вода;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- сульфит натрия Na_2SO_3 ;
- четыре пробирки;

- микрошпатель;
- горелка Бунзена;
- спички;
- щипцы.

Экспериментальная часть

А. Получение манганата калия K_2MnO_4

В пробирку внесите 2–3 мл концентрированного раствора КОН (или NaOH). Добавьте 1–2 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия $KMnO_4$ и нагрейте смесь до изменения цвета раствора на изумрудно-зеленый. Проведенная реакция протекает по схеме:



Укажите, к какому типу относится данная реакция, и расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

Полученный раствор манганата калия разлейте в три пробирки и используйте в следующих опытах.

Б. Взаимодействие манганата калия K_2MnO_4 с хлором

К раствору манганата калия K_2MnO_4 в первой пробирке прилейте 4–5 мл хлорной (или бромной) воды. При этом наблюдается изменение окраски раствора.

Напишите уравнение реакции. Определите окислитель и восстановитель. Найдите коэффициенты методом полуреакций.

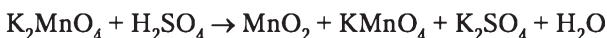
В. Взаимодействие K_2MnO_4 с сульфитом натрия Na_2SO_3

Во вторую пробирку с раствором манганата калия K_2MnO_4 добавьте с помощью микрошпателя немного кристаллического сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдайте обесцвечивание раствора и появление коричневого осадка MnO_2 .

Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции взаимодействия манганата калия K_2MnO_4 с сульфитом натрия Na_2SO_3 .

Г. Диспропорционирование манганата калия в нейтральной среде

Манганат калия K_2MnO_4 устойчив в сильнощелочной среде. При нейтрализации щелочи кислотой он разлагается. В пробирку с полученным щелочным раствором манганата калия K_2MnO_4 (третья пробирка) прибавьте по каплям 1 моль/л раствор серной кислоты. При этом наблюдаются изменение окраски раствора и выпадение осадка, что свидетельствует о протекании реакции по схеме:



Определите тип реакции, уравнийте ее методом полуреакций. Сделайте общий вывод об окислительно-восстановительных свойствах марганатов.

6. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия KMnO_4

Перманганатами называются соли марганцевой кислоты HMnO_4 со степенью окисления марганца +7.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- концентрированный раствор (40%-ный) гидроксида калия;
- сульфит калия K_2SO_3 ;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- дистиллированная вода;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

В три пробирки налейте по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую пробирку добавьте около 1 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, во вторую — такое же количество дистиллированной воды, в третью — концентрированного раствора KOH . Затем в каждую из пробирок прибавьте с помощью шпателя небольшую порцию порошка сульфита калия K_2SO_3 .

Таким образом, в первой пробирке реакция проводится в кислой среде:



Во второй пробирке реакция проводится в нейтральной среде:



В третьей пробирке — в щелочной среде:



Опишите изменения, происходящие в каждой из пробирок при протекании реакций. Закончите уравнения всех трех реакций, имея в виду, что в кислой среде перманганат-ионы восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , в нейтральной среде — до оксида марганца(IV) MnO_2 , а в щелочной среде — до манганат-ионов MnO_4^{2-} . Сделайте вывод о том, как изменяются окислительные свойства перманганата калия при переходе от кислой среды к нейтральной и щелочной.

14. Группы 8—10. Железо, кобальт, никель и палладиево-платиновые элементы

В состав группы 8 Периодической системы химических элементов входят: железо Fe; рутений Ru; осмий Os; хассий Hs; группы 9: кобальт Co; родий Rh; иридий Ir; мейтнерий Mt; группы 10: никель Ni; палладий Pd; платина Pt; дармштадтий Ds.

14.1. Теоретическая часть

Эта глава, в отличие от предыдущих, включает элементы трех групп 8—10. Последние элементы каждой группы, а именно хассий, мейтнерий и дармштадтий, радиоактивны, в лабораторном практикуме не применяются и поэтому в настоящем издании не рассматриваются.

Первые элементы каждой группы — железо, кобальт и никель — отличаются по своим свойствам от последующих элементов. *По группам возрастает устойчивость соединений, содержащих элемент в высшей степени окисления.* Например, для железа наиболее характерными являются степени окисления +2 и +3, а состояния +6 и особенно +8 неустойчивы, в то время как для осмия вполне стабильны соединения, содержащие элемент в наиболее высокой из возможных степеней окисления +8. Аналогичная закономерность наблюдается при переходе от кобальта и никеля к их тяжелым аналогам. Так, для никеля наиболее устойчивы соединения, где он имеет степень окисления +2, а для палладия и особенно для платины характерна степень окисления +4.

Выяснилось, что сходство указанных элементов по периодам более ярко выражено, чем по группам. В каждом периоде находится по три указанных элемента: в четвертом периоде Fe—Co—Ni — *триада железа*, в пятом периоде Ru—Rh—Pd — *триада палладия* и в шестом периоде Os—Ir—Pt — *триада платины*. У элементов каж-

дой из этих триад при неизменной структуре наружной электронной оболочки достраивается соответствующий *d*-подуровень, степень заполнения которого не оказывает определяющего влияния на размеры атомов и ионов, а также на свойства соединений. Другая важная закономерность состоит в том, что *в каждой из триад с ростом атомного номера элемента происходит уменьшение устойчивости соединений элемента в высшей степени окисления*. Это обусловлено увеличением числа электронов на *d*-подуровне, повышающем стабильность (по мере приближения подуровня к завершению).

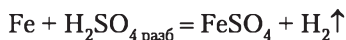
В то же время свойства соединений элементов триады железа (железо-кобальт-никель) очень существенно отличаются от свойств элементов триад палладия (рутений-родий-палладий) и платины (осмий-иридий-платина), которые получили совместное наименование *группы палладиево-платиновых элементов*.

Одной из причин большого сходства между собой соединений палладиево-платиновых элементов, по сравнению с соединениями триады железа, является влияние лантанидного сжатия. Атомные радиусы элементов триад палладия и платины почти одинаковы, но значительно отличаются от радиусов атомов элементов триады железа. Поэтому в настоящем учебном издании свойства элементов триады железа и палладиево-платиновых металлов рассмотрены отдельно.

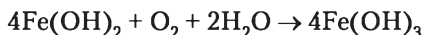
Железо Fe, кобальт Co, никель Ni

Триаду химических элементов Периодической системы групп 8—10, состоящую из Fe, Co, Ni, часто называют семейством железа. На внешнем энергетическом уровне атомов этих элементов находится по два *s*-электрона. На *d*-подуровне предпоследнего энергетического уровня у железа находятся 6 электронов, 7 — у кобальта, 8 — у никеля. Родственность этих элементов проявляется в ферромагнитности, в двух- и трехвалентности, в способности к комплексообразованию. Железо как металл активнее кобальта и никеля, которые ближе находятся к олову по значениям своих электродных потенциалов, чем к железу.

В реакциях железа с кислотами-неокислителями сначала образуется железо(II):

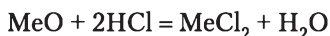


Ионы Fe^{2+} легко окисляются даже кислородом воздуха до Fe^{3+} :

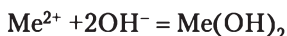


Окисление ионов Co^{2+} и Ni^{2+} происходит намного труднее. Никель образует только одно трехвалентное соединение Ni_2O_3 . Исключением являются комплексные соединения.

Растворы соединений с $\text{Fe}(\text{II})$ почти бесцветны, а растворы солей трехзарядного железа окрашены. Соли кобальта имеют розовую окраску, а соли никеля — зеленый цвет. Оксиды MeO обладают основными свойствами и хорошо растворяются в кислотах:



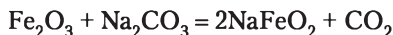
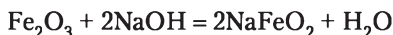
Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_2$ получают при действии сильных щелочей на соли этих металлов:



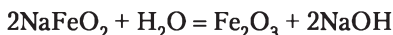
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ — бледно-зеленого цвета, на воздухе быстро темнеет и становится бурым, так как Fe^{+2} окисляется кислородом воздуха до Fe^{+3} . Гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розового цвета) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленого цвета) устойчивы на воздухе и могут быть окислены действием сильных или очень сильных окислителей до $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$:



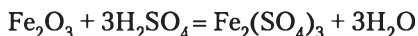
Из оксидов Me_2O_3 (III) важнейшим является Fe_2O_3 (в природе — красный железняк, применяется при изготовлении красок как сурик). Оксид железа (III) Fe_2O_3 обладает слабо выраженными амфотерными свойствами, что проявляется в образовании *ферритов* (солей не полученной в свободном состоянии *железистой кислоты* HFeO_2) при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов:



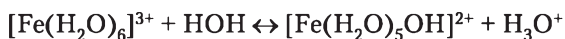
Ферриты полностью гидролизуются водой:



Оксид Fe_2O_3 хорошо растворим в кислотах:



Гидроксид железа(III) — более слабое основание, чем гидроксид железа(II), что выражается в том, что соли трехвалентного железа сильнее гидролизуются в водных растворах. Гидратированный ион $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветен, побурение раствора соли Fe^{3+} объясняется внедрением во внутреннюю сферу аквакомплекса гидроксид-ионов при протекании реакций гидролиза:



Окраска темнеет при нагревании. Подавление такого далекоидущего гидролиза возможно посредством прибавления кислот, вследствие чего окраска светлеет.

Соли $\text{Fe}(\text{III})$ являются окислителями:

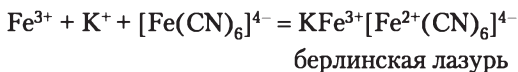
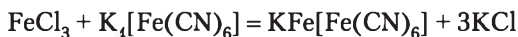
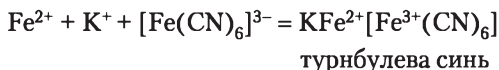
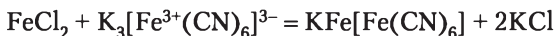


При сплавлении железа или оксида железа(III) с сильными окислителями в сильнощелочной среде образуются *ферраты* щелочных металлов, содержащие железо в степени окисления +6, например BaFeO_4 . Сама по себе *железная кислота* H_2FeO_4 и ее ангидрид FeO_3 как индивидуальные соединения в свободном состоянии не получены.

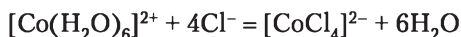
Несмотря на то что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не взаимодействует со щелочью, он имеет признаки амфотерности. Его кислотные свойства проявляются только при сплавлении со щелочами либо с карбонатами щелочных металлов. В результате получаются соли *железистой кислоты*, называемые *ферритами* (ЭFeO_2).

Элементы группы железа — сильные комплексообразователи. Для железа характерны октаэдрические комплексы ($\text{КЧ} = 6$); для никеля и особенно кобальта известны как октаэдрические ($\text{КЧ} = 6$), так и тетраэдрические ($\text{КЧ} = 4$) комплексы.

Нашли практическое применение гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ или «красная кровяная соль» (тривиальное название) как реактив на ионы железа Fe^{2+} , в результате взаимодействия которых выпадает синий осадок «турнбулевой сини», и гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ или «желтая кровяная соль» (тривиальное название) как реактив на ион Fe^{3+} , в результате взаимодействия которых образуется осадок под названием «берлинская лазурь».



Аммиачных комплексов ионы железа не образуют. Кобальт(III) и никель(III) имеют устойчивые аммиакаты в воде. С ионом Co^{2+} получаются тетраэдрические комплексы легче, чем у всех других ионов переходных металлов, причем тетраэдрический комплекс может быть синтезирован из комплексного иона с координационным числом 6:



Никель(II) легко образует комплексы с органическими лигандами (с диметилглиоксимом, с этилендиаминтетрауксусной кислотой ЭДТА). Важнейшими неорганическими лигандами ионов железа являются ионы CN^- и молекулы воды, а лигандами ионов кобальта и никеля — ионы Cl^- , а также молекулы воды и аммиака.

Катализатором процессов оксосинтеза (присоединение CO к органическим структурам) является нейтральная комплексная структура тетракарбонил кобальта $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ или ее димер $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

Палладиево-платиновые элементы

К палладиево-платиновым элементам относятся: рутений (Ruthenium) Ru, родий (Rhodium) Rh, палладий (Palladium) Pd (легкие металлы, плотность $\sim 12 \text{ г/см}^3$); осмий (Osmium) Os, иридий (Iridium) Ir, платина (Platinum) Pt (тяжелые металлы, плотность которых $\sim 22 \text{ г/см}^3$). Это серебристо-белые с различными оттенками и тугоплавкие металлы.

Все палладиево-платиновые металлы имеют почти одинаковые атомные радиусы (0,134–0,138 нм), а также близкие значения радиусов ионов Э^{3+} и Э^{4+} , что сказывается на сходстве химических свойств элементов и их соединений.

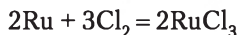
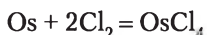
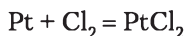
Палладиево-платиновые металлы, обладающие высокими значениями потенциалов ионизации, при обычной температуре характеризуются большой устойчивостью

по отношению к химическому воздействию различных реагентов — кислот, щелочей и наиболее активных неметаллов. Они хорошо растворимы лишь в «царской водке» (особенно после их сплавления с KHSO_4 или спекания с неорганическими пероксидами) с образованием соответствующих хлоридных комплексов:



При окислении кислородом воздуха образуются оксиды различного состава: от OsO_4 и RuO_4 до PtO и PdO .

При нагревании все палладиево-платиновые металлы реагируют с хлором и аналогично со фтором:



В растворах палладиево-платиновые металлы существуют только в виде комплексных соединений.

Высшая степень окисления +8 наблюдается только у Ru и Os , которые находятся в одной группе 8 Периодической системы химических элементов. Прочие же палладиево-платиновые металлы обладают степенью окисления не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов Ru и Os остаются незаполненными соответственно внутренние $4f$ - и $5f$ -подуровни. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение электронов не только с $5s$ - и $6s$ -подуровней на $5p$ - и $6p$ -подуровни, но и с $4d$ - и $5d$ -подуровней на $4f$ - и $5f$ -подуровни. Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по восемь неспаренных электронов и соответственно валентность равна 8. Электронные конфигурации атомов Rh , Ir , Pd и Pt такой возможности не предоставляют.

Стабилизации максимальных степеней окисления +7 и +8 в соединениях рутения и осмия способствуют лиганды, образующие с металлами ионные связи, а именно кислород и оксигалогениды. Степень окисления +6, характерная для рутения и осмия и лишь изредка встречающаяся у платины, иридия и родия, реализуется, главным образом, в кислородных соединениях. Средние степени окисления — +4 и +3 у рутения, осмия, иридия; +4 у платины и +2 (у платины и палладия встречаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами, например с галогенами, аммиаком, аминами, водой). Для рутения, осмия,

платины и иридия наиболее характерна степень окисления +4, тогда как родий обычно имеет степень окисления +3. Степень окисления +3 очень часто проявляется и в соединениях рутения и иридия. Низшие степени окисления (+2 и +1) у осмия, рутения, родия и иридия встречаются редко; у рутения и осмия, главным образом, в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами (CN^- , NO), а у иридия и родия — в соединениях с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Степени +1 и 0 у всех элементов реализуются весьма редко (в карбонильных соединениях).

Как типичные переходные элементы эти металлы имеют частично заполненные d -орбитали, вследствие чего они легко образуют комплексные соединения с различными степенями окисления, лигандами и координационными числами. Комплексные соединения палладиево-платиновых металлов, как правило, окрашены и очень прочны.

14.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Какие степени окисления наиболее характерны для элементов триады железа, и какова общая закономерность в изменении стабильных степеней окисления в ряду $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$? Приведите примеры и дайте обоснование этой закономерности.

2. Охарактеризуйте отношение железа, кобальта и никеля к агрессивным средам (кислотам и щелочам).

3. Какие оксиды образуют железо, кобальт и никель при сгорании в кислороде? Какие выводы о сравнительной устойчивости различных степеней окисления для этих элементов можно сделать на основании этого факта?

4. Чем различаются по свойствам оксиды элементов триады железа состава $\text{Э}_2\text{O}_3$? Каким способом их можно получить?

5. Какими способами можно получить гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$? Чем различается их взаимодействие с кислотами?

6. Что такое ферриты? К какому классу соединений относятся ферриты металлов в степени окисления +2? Что собой представляет, с этой точки зрения, оксид Fe_3O_4 ?

7. Чем можно объяснить большое разнообразие солей и комплексных соединений для элементов триады железа?

8. Напишите химические формулы желтой и красной кровяной соли. Почему эти соединения имеют такие тривиальные названия?

Для какого соединения константа нестойкости будет меньше и почему?

9. Почему при разбавлении водой синий раствор тетрароданида кобальта(II) становится розовым? При каких условиях он снова приобретает синий цвет?

10. В чем заключаются и чем обусловлены особенности электронного строения палладиево-платиновых элементов? Чем обусловлена близость атомных радиусов, потенциалов ионизации и электроотрицательностей этих элементов? Как это сказывается на их свойствах?

11. Почему палладиево-платиновые металлы являются лучшими комплексообразователями в Периодической системе?

12. Охарактеризуйте отношение палладиево-платиновых элементов к агрессивным средам (кислотам и щелочам). Запишите уравнения протекающих реакций.

13. Каково отношение палладиево-платиновых элементов к кислороду при нагревании?

14. Почему оксиды Ru и Os в высшей степени окисления этих элементов химически не взаимодействуют с водой с образованием устойчивых гидратных форм?

15. В чем проявляется кислотная природа высших оксидов рутения и осмия?

16. Какие степени окисления характерны для родия и иридия? Какие формы оксидов и гидроксидов известны для этих элементов? Какими свойствами они обладают? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

17. Какие оксиды и соответствующие им гидратные формы известны для палладия и платины? Какими свойствами они обладают?

Тесты

1. Какие соединения образуются при действии на железо 2%-ного раствора азотной кислоты: а) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; в) NO ; г) NH_4NO_3 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие соединения образуются при сплавлении оксида железа(III) Fe_2O_3 с карбонатом натрия Na_2CO_3 : а) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$; б) Na_3FeO_3 ; в) CO_2 ; г) NaFeO_2 ; д) Na_2FeO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) в, г; 3) а, в, д; 4) б, г; 5) в, д.

3. Какие продукты получаются при термическом разложении нитрата кобальта(III) $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$: а) Co_3O_3 ; б) NO_2 ; в) O_2 ; г) CoO ; д) NO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, б, в; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются в результате взаимодействия гидроксида никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с бромом Br_2 в щелочной среде (NaOH): а) NaBr ; б) NiO ; в) H_2O ; г) NiBr_2 ; д) $\text{Ni}(\text{OH})_3$?

14.3. Лабораторные работы к химическим элементам: железо, кобальт... 315

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) а, д; 4) б, г; 5) в, д.

5. Растворы каких реактивов являются реагентами для качественных реакций на ион Fe^{3+} : а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в) KCN ; г) KCNS ; д) KMnO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при одновременном сплавлении оксида железа(III) Fe_2O_3 с нитратом KNO_3 и гидроксидом KOH : а) KFeO_2 ; б) K_3FeO_3 ; в) K_2FeO_4 ; г) H_2O ; д) KNO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) в, г, д; 2) б, в, д; 3) а, б, д; 4) а, б, г; 5) а, в, д.

7. Какие соединения образуются при нагревании палладия в концентрированной серной кислоте: а) PdSO_4 ; б) $\text{Pd}_2(\text{SO}_4)_3$; в) SO_2 ; г) H_2S ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

8. Какие соединения образуются при растворении платины в «царской водке»: а) PtCl_4 ; б) NO ; в) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; г) H_2O ; д) $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии гидроксида родия(III) $\text{Rh}(\text{OH})_3$ с хлороводородной (соляной) кислотой HCl : а) RhCl_3 ; б) RhCl_2 ; в) Cl_2 ; г) H_2O ; д) $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) б, в; 5) в, д.

10. Какие соединения образуются при прокаливании гексахлорплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$: а) Pt ; б) Cl_2 ; в) NH_4Cl ; г) NH_3 ; д) PtCl_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, б, в; 5) в, д.

**14.3. Лабораторные работы к химическим элементам:
железо, кобальт, никель**

1. Взаимодействие металлов триады железа с кислотами

Необходимые реактивы и принадлежности

- Железная, кобальтовая и никелевая стружки;
- 2 моль/л растворы хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот;
- концентрированная серная кислота;
- 1 моль/л раствор роданида калия KSCN ;
- 10 пробирок;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Взаимодействие железа с кислотами

В три пробирки внесите по 5 мл 2 моль/л растворов хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот. В четвертую пробирку внесите 4 мл концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку поместите по одному кусочку железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагрейте. Наблюдайте происходящие реакции.

В каждую пробирку добавьте по одной капле 1 моль/л раствора роданида калия KSCN, который является качественным реактивом на ионы железа(III). Убедитесь в том, что в хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислоте образуются ионы железа(II), а в азотной и концентрированной серной кислоте (при нагревании) — ионы железа(III).

Напишите уравнения реакций и сформулируйте общий вывод о взаимодействии железа с кислотами.

Б. Взаимодействие кобальта и никеля с кислотами

Поместите в три пробирки по маленькому кусочку кобальтовой стружки и в каждую добавьте по 10 мл 2 моль/л растворов хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот.

Пробирки слегка нагрейте и наблюдайте выделение газообразных продуктов. Обратите внимание на окраску образующихся растворов солей.

Напишите уравнения реакций и сформулируйте общий вывод о взаимодействии кобальта с кислотами.

Проделайте такие же опыты, используя никелевую стружку. Отметьте окраску образующихся растворов солей. Напишите уравнения реакций и сформулируйте общий вывод о взаимодействии никеля с кислотами.

2. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 моль/л раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 1 моль/л раствор гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 1 моль/л раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или FeCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;

- 1 моль/л раствор роданида (тиоцианата) аммония NH_4SCN ;
- пять пробирок;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Налейте в одну пробирку 2–3 мл 1 моль/л раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а в другую такое же количество 1 моль/л раствора гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки прибавьте немного 2 моль/л раствора гидроксида натрия NaOH . Почему не образуются осадки соответствующих гидроксидов железа?

Б. К 2–3 мл 1 моль/л раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или FeCl_2 прибавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и наблюдайте образование осадка турнбулевой сини. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, характерной для иона Fe^{2+} .

В. К 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида железа(III) FeCl_3 прилейте 2–3 мл 1 моль/л раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и наблюдайте образование синего осадка берлинской лазури. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Г. К 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида железа(III) FeCl_3 прилейте немного 1 моль/л раствора роданида (тиоцианата) аммония NH_4SCN и наблюдайте образование ярко-красной окраски раствора. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения качественной реакции на ион Fe^{3+} , протекающей с образованием роданида железа(III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

3. Получение и исследование свойств гидроксидов железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ и никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- 2 моль/л раствор гидроксида натрия NaOH ;
- 1 моль/л раствор хлорида кобальта(II) CoCl_2 ;
- бромная вода;
- 3%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида никеля(II) NiCl_2 ;
- шесть пробирок;

- стеклянная палочка;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение и исследование свойств гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Растворы солей железа(II) никогда не готовят заранее, так как они легко окисляются кислородом воздуха. Поэтому в опытах используется наиболее устойчивая кристаллическая двойная соль — соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или ее раствор, который готовится непосредственно перед опытом.

В пробирку с 6 мл раствора соли Мора добавьте по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Обратите внимание на цвет полученного гидроксида. Перемешайте полученный осадок стеклянной палочкой, наблюдайте постепенный переход окраски в бурый цвет вследствие окисления кислородом воздуха гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в гидроксид железа(III), формулу которого следует записывать в виде $\text{FeO}(\text{OH})$, так как катион железа(III) обладает сильным поляризующим действием, следствием которого является протекание в момент образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реакции с образованием гидроксида оксожелеза(III):



Напишите уравнения реакций: а) образования гидроксида железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; б) его окисления в гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под действием кислорода воздуха и воды; в) превращения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гидроксид оксожелеза(III) $\text{FeO}(\text{OH})$.

Б. Получение и исследование свойств гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$

В две пробирки внесите по 6 мл 1 моль/л раствора хлорида кобальта(II) и добавьте по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия. Реакция протекает ступенчато. Сначала появляется синий осадок основной соли CoOHCl , который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$. Осадок в одной пробирке размешайте стеклянной палочкой и оставьте на воздухе, а в другую прибавьте 2—3 мл 3%-ного раствора перокс-

сида водорода H_2O_2 . В какой из пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$?

Напишите уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ сохраните для следующего опыта.

В. Получение и исследование свойств гидроксида никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$

В три пробирки поместите по 6 мл 1 моль/л раствора хлорида никеля(II) NiCl_2 и добавьте по каплям 2 моль/л раствор гидроксида натрия до выпадения осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет осадка. В первой пробирке осадок перемешайте стеклянной палочкой и оставьте на воздухе, во вторую добавьте 2–3 мл 3%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 , а в третью — 1 мл бромной воды.

В каком случае происходит окисление $\text{Ni}(\text{OH})_2$?

Напишите уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$ сохраните для следующего опыта 4.

Сделайте общий вывод об изменении восстановительных свойств соединений в ряду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4. Окислительные свойства гидроксидов кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ и никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- насыщенный раствор йодида калия KI;
- мензурка;
- две пробирки;
- фильтровальная бумага;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- воронка.

Экспериментальная часть

Слейте жидкость с осадков гидроксидов кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ и никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$, полученных в предыдущем опыте, и действуйте на них концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой (**опыт проводите в вытяжном шкафу!**). Пробирки подогрейте на горелке, прикрыв их фильтровальной бумагой, смоченной раствором йодида калия KI. Наблюдайте образование йода на бумаге.

Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия гидроксидов кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ и никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$ с хлороводородной (соляной) кислотой; б) образования йода на фильтровальной бумаге. Сделайте вывод об изменении окислительных свойств этих соединений.

5. Окислительно-восстановительные свойства соединений железа(II) и железа(III)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- сульфат железа(II) FeSO_4 ;
- мензурки на 10 мл;
- 1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- 1 моль/л раствор йодида натрия NaI ;
- две пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Восстановительные свойства ионов Fe^{2+}

В пробирку поместите 6 мл 1 моль/л раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислите его 1 моль/л раствором серной кислот (5–6 мл), затем добавьте один микрошпатель кристаллического сульфата железа(II) FeSO_4 . Наблюдайте изменение окраски раствора. Величина $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ равна +0,77 В, а пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}$ — +1,33 В.

Напишите уравнение реакции, уравнивайте ее методом полуреакций. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций для солей Co^{2+} ($E^0_{\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}} = +1,8$ В) и Ni^{2+} ($E^0_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}} = +2$ В), определите, возможно ли окисление солей Co^{2+} и Ni^{2+} дихроматом калия. Сделайте вывод о восстановительных свойствах ионов Fe^{2+} в сравнении с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} .

Б. Окислительные свойства ионов Fe^{3+}

Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов следующих полуреакций: $E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = +0,77$ В, $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,34$ В, $E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,06$ В, $E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54$ В, определите, какой галоген можно получить в молекулярном виде по реакции



Проведите реакцию получения этого галогена и подтвердите его образование качественной реакцией. Сделайте вывод об окислительных свойствах соединений железа(III).

6. Гидролиз солей железа

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- три пробирки;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- универсальная индикаторная бумага;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Гидролиз сульфата железа(II) FeSO_4 и хлорида железа(III) FeCl_3

Налейте в две пробирки по 3—5 мл 1 моль/л растворов сульфата железа(II) FeSO_4 и хлорида железа(III) FeCl_3 . С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH этих растворов.

Пробирку с 1 моль/л раствором FeCl_3 подогрейте и сравните значения pH нагретого и холодного растворов.

Напишите уравнения реакций гидролиза обеих солей. Какая из них (FeSO_4 или FeCl_3) и почему в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивируйте, используя представления о поляризующих свойствах катионов.

Напишите уравнения реакций гидролиза хлорида железа(III) FeCl_3 при нагревании. Чем объясняется различие в значениях pH холодного и нагретого растворов этой соли?

Б. Совместный гидролиз хлорида железа(III) FeCl_3 и карбоната натрия Na_2CO_3

К 3—4 мл 1 моль/л раствора хлорида железа(III) FeCl_3 прибавьте по каплям 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдайте выпадение бурого осадка гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выделение газа. Какой газ выделяется? Объясните, почему в присутствии карбоната натрия Na_2CO_3 гидролиз хлорида железа(III) FeCl_3 идет до конца, и напишите уравнение реакции.

7. Получение и исследование свойств сульфидов железа

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;

- четыре пробирки;
- сероводородная вода $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение и исследование свойств сульфида железа(II) FeS

В две пробирки поместите по 5—6 мл 1 моль/л свежеприготовленного раствора сульфата железа(II) FeSO_4 . В одну пробирку добавьте 2 мл сероводородной воды $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, в другую — 2 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . В какой пробирке выпал осадок сульфида железа(II) FeS ? Проверьте растворимость осадка в 1 моль/л растворе серной кислоты.

Объясните, почему сульфид железа(II) FeS не выпадает в осадок при действии H_2S , но образуется при действии Na_2S ? Вывод подтвердите математическими расчетами. Напишите уравнения реакций образования FeS и его взаимодействия с хлороводородной (соляной) кислотой в ионном и молекулярном виде.

Б. Действие H_2S и Na_2S на соли железа(III)

В две пробирки поместите по 3—4 мл 1 моль/л раствора хлорида железа(III) FeCl_3 . В первую добавьте 2 мл сероводородной воды H_2S , во вторую — 2 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . Наблюдайте образование в обеих пробирках коллоидной серы. Отметьте, что при действии сульфида натрия Na_2S образуется, кроме серы, осадок сульфида железа(II) FeS , тогда как при действии H_2S такой осадок не выпадает. Объясните, почему в обеих пробирках образуется сера S и почему FeS образуется только при действии сульфида натрия Na_2S .

8. Получение и исследование свойств ферратов

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- гидроксид калия;
- бром Br_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- мензурки на 10 мл;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- пинцет;

- горелка Бунзена;
- спички;
- пробирка;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку поместите пинцетом несколько гранул гидроксида калия, добавьте 1–2 мл насыщенного раствора хлорида железа(III) FeCl_3 и 2 мл брома Br_2 (**опыт проводите в вытяжном шкафу!**). После слабого нагревания образуется фиолетовый раствор феррата калия K_2FeO_4 , в котором железо находится в степени окисления +6.

Внесите в полученный раствор 3–4 мл 1 моль/л раствора хлорида бария BaCl_2 , наблюдайте выпадение красно-фиолетового осадка феррата бария BaFeO_4 .

Оба феррата получены в щелочной среде, в которой они устойчивы. Проверьте на опыте устойчивость ферратов в кислой среде. Для этого осторожно слейте с осадка BaFeO_4 жидкость и добавьте к осадку по каплям 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты. Наблюдайте вначале выделение газа и изменение цвета осадка, а затем полное растворение осадка.

Напишите уравнения реакций: а) окисления хлорида железа(III) FeCl_3 бромом Br_2 в щелочной среде; б) образования малорастворимого феррата бария BaFeO_4 ; в) разложения феррата бария BaFeO_4 при действии первых капель HCl с образованием Fe_2O_3 , O_2 , BaCl_2 и H_2O (к какому типу относится эта реакция?); г) растворения Fe_2O_3 в избытке хлороводородной (соляной) кислоты HCl .

9. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлорида железа(III) FeCl_3 ;
- 1 моль/л раствор гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 1 моль/л раствор гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- 1 моль/л раствор хлорида кобальта(II) CoCl_2 ;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- 1 моль/л раствор хлорида никеля(II) NiCl_2 ;
- фильтровальная бумага;
- горелка Бунзена;

- спички;
- четыре пробирки;
- стеклянная палочка;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение турнбулевой сини и берлинской лазури

Налейте в пробирку 1–2 мл 1 моль/л раствора сульфата железа(II) FeSO_4 и добавьте 1 мл 1 моль/л раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте образование осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «турнбулева синь». Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме, приведите номенклатурные названия обоих соединений.

Поместите в пробирку 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида железа(III) FeCl_3 и добавьте 1 мл 1 моль/л раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдайте выпадение осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «берлинская лазурь». Напишите молекулярное и ионное уравнения образования комплексного соединения, приведите его номенклатурное название.

Б. Аквакомплекс кобальта(II) и его разрушение

Напишите стеклянной палочкой, смоченной 1 моль/л раствором хлорида кобальта(II) CoCl_2 , какую-либо цифру или слово на фильтровальной бумаге. Подсушите бумагу до почти полного исчезновения надписи, а затем подогрейте на пламени, пока надпись не станет видимой. Обратите внимание на последующее обесцвечивание надписи при охлаждении бумаги.

Объясните опыт, имея в виду, что простые ионы Co^{2+} имеют синюю окраску, а аквакомплексные ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – розовую.

В. Амминокомплексное соединение кобальта(II)

К 6 мл 1 моль/л раствора хлорида кобальта(II) CoCl_2 прибавьте по каплям 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до выпадения осадка гидроксида кобальта(II) $\text{Co}(\text{OH})_2$. Полученный осадок растворите в избытке 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешайте стеклянной палочкой, наблюдайте изменение окраски раствора вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта(II) в комплексное соединение кобальта(III) кислородом воздуха.

Прилейте в пробирку 2—3 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S , наблюдайте выпадение осадка (какого вещества?).

Напишите уравнения реакций: а) образования амминокомплексного соединения кобальта(II); б) его окисления кислородом воздуха; в) взаимодействия аммиокомплекса кобальта(III) с сульфидом натрия.

Сделайте вывод об устойчивости степеней окисления +2 и +3 для кобальта в некомплексных и комплексных соединениях, имея в виду, что обычные соединения (соли) кобальта(II) кислородом воздуха не окисляются, и только гидроксид кобальта(II) окисляется очень медленно.

В выводе укажите причину разрушения аммиокомплекса кобальта(III) сульфидом натрия, используя значения константы нестойкости комплекса ($4 \cdot 10^{-5}$) и произведения растворимости CoS ($4 \cdot 10^{-21}$).

Г. Аммиокомплексное соединение никеля(II)

К 6 мл 1 моль/л раствора хлорида никеля(II) NiCl_2 прибавьте по каплям 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до выпадения осадка гидроксида никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и его дальнейшего растворения вследствие образования комплексного соединения. Отметьте, как изменяется при этом цвет раствора. Добавьте к полученному раствору 2—3 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . Наблюдайте выпадение осадка (какого вещества?).

Приведите уравнения реакций образования аммиокомплексного соединения никеля(II) и его взаимодействия с сульфидом натрия Na_2S . Объяснить причину разрушения комплекса сульфидом натрия, используя значения константы нестойкости комплекса ($2 \cdot 10^{-9}$) и произведения растворимости NiS ($1,4 \cdot 10^{-24}$).

14.4. Лабораторные работы к химическим элементам палладиево-платиновой подгруппы

1. Осаждение гексахлороплатината(IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор гексахлороплатиновой(IV) кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
- пробирка;
- насыщенный раствор хлорида калия KCl ;

- стеклянная палочка;
- мензурка;
- воронка.

Экспериментальная часть

В пробирку с 2–3 мл насыщенного раствора хлорида калия KCl при перемешивании прилейте по каплям 1%-ный раствор гексахлороплатиновой(IV) кислоты $H_2[PtCl_6]$. При этом выпадает желтый осадок гексахлороплатината(IV) калия $K_2[PtCl_6]$.

Напишите уравнение этой обменной реакции. Дайте пояснение о причине выпадения указанного осадка. Полученный препарат сдайте лаборанту.

2. Осаждение хлорида диамминпалладия(II) $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Раствор тетрахлоропалладиевой(II) кислоты $H_2[PdCl_4]$;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$;
- разбавленный (1 : 1) раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- воронка, мензурка;
- термометр;
- лед;
- химический стакан на 150 мл;
- кристаллизатор;
- горелка Бунзена;
- спички;
- асбестовая сетка;
- треножник;
- теххимические весы;
- дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

Для приготовления раствора тетрахлоропалладиевой(II) кислоты $H_2[PdCl_4]$ растворите 1 г хлорида палладия $PdCl_2$ в 50 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Раствор коричневого цвета разбавьте дистиллированной водой в два раза.

В стаканчик налейте 5–10 мл полученного указанным выше методом раствора тетрахлоропалладиевой(II) кислоты $H_2[PdCl_4]$ и по каплям добавляйте 25%-ный раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$ (опыт выполняется под тягой). При этом выпадает окрашенный в розовый цвет осадок

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (так называемая соль Вокелена) и выделяются хлороводородная (соляная) кислота HCl и вода.

Поставьте стаканчик на асбестовую сетку и нагрейте горелкой до $\sim 80^\circ\text{C}$. Прилейте 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при энергичном перемешивании до полного растворения осадка с образованием хлорида тетраамминпалладия(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Затем стаканчик с раствором желтоватого цвета поместите в кристаллизатор со льдом и, когда раствор охладится, добавьте к нему при перемешивании несколько миллилитров разбавленного (1 : 1) раствора хлороводородной (соляной) кислоты. При этом выпадает желто-оранжевый осадок хлорида диамминпалладия(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ и выделяется хлорид аммония NH_4Cl .

Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения всех проведенных реакций. Полученные препараты сдайте лаборанту.

3. Возгонка оксида осмия(VIII) OsO_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид осмия(VIII) OsO_4 ;
- длинная пробирка из стекла «Пирекс»;
- горелка Бунзена;
- спички;
- вакуумный насос;
- шпатель.

Экспериментальная часть

Перед проведением занятий лаборант помещает немного оксида осмия(VIII) OsO_4 в длинную пробирку из стекла «Пирекс», откачивает из нее воздух с помощью вакуумного насоса, запаивает ее и передает преподавателю для показа данного опыта студентам. Преподаватель, держа ампулу вертикально, слегка нагревает пламенем горелки нижний конец ампулы. Так как OsO_4 легко возгоняется, в холодной зоне ампулы осаждаются его прозрачные, иглообразные кристаллы.

15. Группа 11. Медь, серебро, золото

В состав группы 11 Периодической системы химических элементов входят: медь Cu, серебро Ag, золото Au, рентгений Rg.

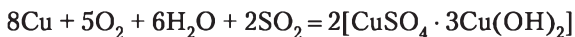
15.1. Теоретическая часть

Медь Cu, серебро Ag и золото Au являются предпоследними d -элементами в четвертом, пятом и шестом периодах. Электронная конфигурация атомов меди $3d^{10}4s^1$, хотя в атомах элементов группы 11 в $(n-1)d$ -состоянии должно находиться девять электронов. Энергетически устойчивее d^{10} -конфигурация, и один из s -электронов атомов меди переходит на $(n-1)d$ -подуровень. Точно такое же перераспределение электронов s -подуровня характеризует соответственно атомы серебра ($4d^{10}5s^1$) и золота ($5d^{10}6s^1$). Такая электронная конфигурация характеризует Cu, Ag и Au как металлы соответственно красного, белого и желтого цветов. Химический элемент рентгений радиоактивен, и его химические свойства здесь не рассматриваются.

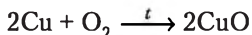
Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду Cu – Ag – Au быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых (карбонатных) солей:



В присутствии в воздухе оксида серы(IV) образуется основной сульфат меди:



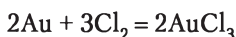
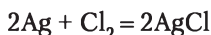
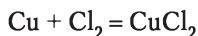
С кислородом при нагревании непосредственно соединяется только медь:



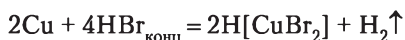
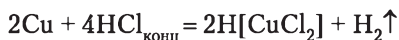
с серой — уже не только Cu, но и Ag.

С водородом, азотом и углеродом металлы Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.

Значительно легче, чем с другими элементами, происходит взаимодействие меди и ее аналогов со свободными галогенами. Медь легко соединяется с ними при обычной температуре. В случае серебра реакция протекает медленно, а золото реагирует с сухими галогенами только при нагревании. Напротив, в водном растворе хлора («хлорной воде») элементы группы 11 растворяются. В этих условиях реакция протекает также медленно, ввиду покрытия поверхности металлов тонким слоем трудно растворимого хлорида, и медленнее всего с золотом:

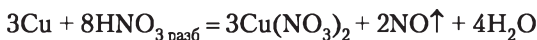
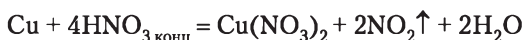


В ряду стандартных электродных потенциалов эти металлы находятся после водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех других металлов. Поэтому в водных растворах таких кислот, как HCl, H₂SO₄, при отсутствии окислителей не растворяется даже медь. Однако с концентрированными хлороводородной (соляной) и бромоводородной кислотами медь реагирует, проявляя валентность 1 и образуя комплексные соединения:

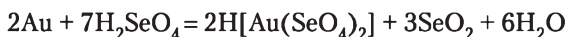


Устойчивее бромидный комплекс.

В кислородсодержащих кислотах, являющихся окислителями (HNO₃ и т.п.), медь и серебро растворяются легко без выделения водорода:



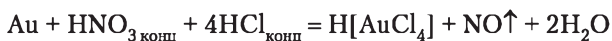
а золото растворяется лишь в том случае, если окислительные свойства кислоты выражены особенно сильно, в частности при взаимодействии с селеновой кислотой:



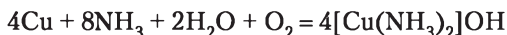
Лучшим растворителем для золота является насыщенная хлором хлороводородная (соляная) кислота, взаимодействующая по уравнению



Хорошо растворяет золото также «царская водка»:



По отношению к сильным щелочам элементы группы меди устойчивы. Медь в присутствии кислорода в реакции с водным раствором NH_3 образует растворимый в воде аммиачный комплекс со степенью окисления меди +1:

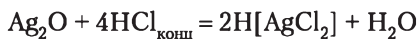
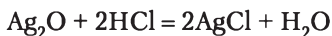


Окислительный процесс затем продолжается до образования водорастворимого комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ со степенью окисления меди +2 темного синего цвета.

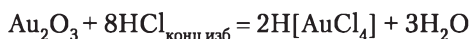
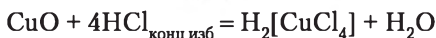
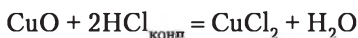
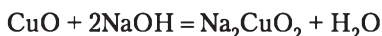
В соединениях серебро преимущественно одновалентно, Cu — одно- и двухвалентно, Au — одно- и трехвалентно. Более устойчивыми и практически важными являются в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Устойчивость их в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ растет.

Элементы группы меди образуют следующие оксиды: Cu_2O , CuO , Ag_2O , Au_2O и Au_2O_3 . Все оксиды — твердые окрашенные вещества, практически нерастворимые в воде. Оксиды серебра и золота термически нестойки.

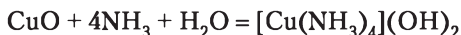
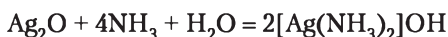
Оксид серебра(I) Ag_2O проявляет *основной* характер, реагируя с кислотами. При взаимодействии этого вещества с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой образуется плохо растворимый хлорид серебра AgCl , а с избытком концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты — водорастворимое комплексное соединение $\text{H}[\text{AgCl}_2]$:



Оксиды меди и золота проявляют *амфотерные* свойства, причем у Cu_2O и CuO ярче выражен основной характер, а у Au_2O , Au_2O_3 — кислотный. При взаимодействии со щелочами они образуют гидроксо-, оксокупраты и гидроксоаураты, а с избытком концентрированных галогенопроизводных кислот — галогенокомплексы общих формул $[\text{ЭHal}_2]^-$, $[\text{ЭHal}_4]^{2-}$, $[\text{ЭHal}_4]^-$:

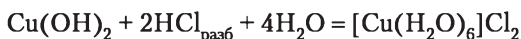
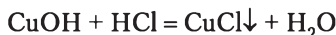


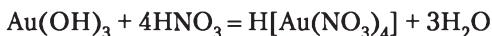
Оксиды одновалентных элементов $\text{Э}_2\text{O}$, а также CuO легко растворяются в водном растворе аммиака с образованием устойчивых аминокомплексов типа $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



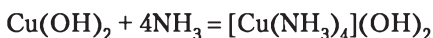
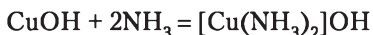
Из гидроксидов элементов группы 11 известны гидроксиды Cu (I и II) и Au (III). Гидроксиды AgOH и AuOH существуют только в очень разбавленных растворах и при выделении из них при комнатной температуре разлагаются соответственно на Ag_2O и Au_2O с выделением воды.

Гидроксиды меди(I и II) и золота(III) *амфотерны*. При взаимодействии со щелочами образуются анионные комплексы: гидроксокупраты(I и II) и гидроксоаураты(III). При растворении в кислотах $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может образовывать как катионные, так и анионные комплексы, $\text{Au}(\text{OH})_3$ — только анионные:





Гидроксиды меди растворяются в водном растворе аммиака в результате образования комплексных аммиаков:



Среди катионных комплексов меди особенно устойчивы аммиакаты типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (бесцветный) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (темно-синий).

Среди анионных комплексов меди и золота особо устойчивы гидроксо-, галогено-, цианокупраты и аураны с координационными числами 2 ($\text{Cu}(\text{I})$) и 4 ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$).

Из-за большого различия химических свойств соединений меди и серебра они рассматриваются отдельно. Золото и его соединения из-за дороговизны в учебных химических лабораториях практически не применяются.

15.2. Примеры проверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Каковы общие принципы извлечения меди, серебра и золота из природных соединений и их рафинирования?

2. На каком характерном для *d*-элементов свойстве серебра и золота основан цианидный способ их извлечения из руд в промышленности? Приведите уравнения соответствующих реакций.

3. Какие функции выполняют азотная и соляная кислоты при химическом растворении золота в «царской водке»?

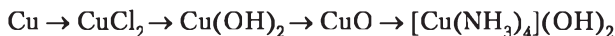
4. При растворении металлического золота в «царской водке» невозможно получить AuCl_3 . Объясните, почему.

5. Почему соединения серебра нужно хранить в темных склянках?

6. Какие степени окисления являются характерными для меди? Приведите примеры соединений меди в данных степенях окисления.

7. Какой из реактивов позволит перевести металлическую медь в растворимое состояние: HCl , H_2SO_4 конц., HNO_3 конц., H_2SO_4 разб., ZnSO_4 , HI , NaOH , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Напишите уравнения реакций.

8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



9. Объясните причину устойчивости степени окисления +1 у серебра.

10. К нитрату серебра AgNO_3 прилили раствор щелочи. Какое соединение выпало в осадок? Напишите уравнение реакции.

11. Какой из галогенидов серебра растворяется в воде? Объясните причину его хорошей растворимости.

Тесты

1. Какие из элементов группы 11 растворяются в концентрированной азотной кислоте HNO_3 ?

Выберите правильный ответ: 1) только медь; 2) только серебро; 3) только золото; 4) медь и серебро; 5) медь, серебро и золото.

2. Какие из элементов группы 11 непосредственно реагируют с кислородом?

Выберите правильный ответ: 1) только медь; 2) только серебро; 3) только золото; 4) медь и серебро; 5) медь, серебро и золото.

3. Какое соединение выпадает в осадок при действии на раствор нитрата серебра AgNO_3 щелочей?

Выберите правильный ответ: 1) гидроксид серебра AgOH ; 2) оксид серебра Ag_2O ; 3) пероксид серебра Ag_2O_2 ; 4) основной нитрат серебра $\text{Ag}(\text{OH})\text{NO}_3$; 5) серебро.

4. Каким металлом в промышленном способе производства восстанавливается золото из его цианидного комплекса?

Выберите правильный ответ: 1) медью; 2) цинком; 3) кальцием; 4) натрием; 5) углеродом.

5. Какие соединения образуются в результате воздействия сероводорода H_2S на серебро на открытом воздухе: а) Ag_2S ; б) H_2O ; в) S ; г) H_2 ; д) SO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии бромида серебра KBr с избытком тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: а) NaBr ; б) Ag ; в) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; г) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$; д) Ag_2S ?

Выберите правильный ответ: 1) в, г, д; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии сульфата меди(II) CuSO_4 с йодидом калия KI : а) K_2SO_4 ; б) CuI_2 ; в) Cu ; г) CuI ; д) I_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

8. Какие соединения образуются при растворении золота в «царской водке»: а) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; б) $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$; в) HAuO_2 ; г) NO ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при совместном гидролизе хлорида меди(II) CuCl_2 и карбоната калия K_2CO_3 : а) KCl ; б) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; в) CO_2 ; г) CuCO_3 ; д) $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Выберите правильный ответ: 1) в, г, д; 2) а, г; 3) б, в, г; 4) а, б, в; 5) в, д.

10. Какое из перечисленных ниже соединений не образуются в результате реакции взаимодействия тетрахлороаурата(III) водорода (золотохлористоводородной кислоты) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и йодида калия KI ?

Выберите правильный ответ: 1) хлорид калия KCl ; 2) йодид золота(I) AuI ; 3) йодид золота(III) AuI_3 ; 4) хлороводородная (соляная) кислота HCl ; 5) йод I_2 .

15.3. Лабораторные работы

1. Получение меди и исследование ее взаимодействия с кислотами

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 15%-ные хлороводородная (соляная), серная и азотная кислоты;
- мензурки;
- концентрированные серная и азотная кислоты;
- гранулированный цинк;
- медная стружка;
- шесть пробирок;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение меди восстановлением из раствора

В пробирку налейте 2—3 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 и опустите гранулу цинка. Наблюдайте выделение кристаллической меди на поверхности цинка.

Напишите уравнение реакции. Используя значения стандартных электродных потенциалов, приведите примеры других металлов, способных вытеснять медь из растворов ее солей.

Б. Взаимодействие меди с кислотами (работа выполняется под тягой)

Поместите пять пробирок понемногу медных стружек. Осторожно прилейте к ним по 2—3 мл соответственно 15%-ных растворов хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот, а также концентрированных серной и азотной кислот.

Напишите уравнения реакций, коэффициенты подберите методом полуреакций. Объясните разный состав

продуктов взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной серной, с разбавленной и концентрированной азотной кислотами.

2. Получение, термическая устойчивость и кислотно-основные свойства гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- четыре пробирки;
- мензурки;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- концентрированный раствор гидроксида натрия;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- воронки.

Экспериментальная часть

В четырех пробирках получите осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ взаимодействием 2–3 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 с таким же объемом 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Первую пробирку с осадком нагрейте до кипения и отметьте происходящие изменения. Ко второй пробирке прилейте 2–3 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, к третьей пробирке добавьте такое же количество 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а к четвертой — 2–3 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Во всех ли трех последних случаях происходит растворение осадка?

Сделайте вывод о кислотно-основном характере гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Составьте ионные и ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций. Сформулируйте вывод о термической устойчивости гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Используйте полученный оксид меди(II) CuO в опыте 3.

3. Свойства оксида меди(II) CuO

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор серной кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- две пробирки;
- мензурки;

- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- универсальная индикаторная бумага;
- воронки.

Экспериментальная часть

Разделите осадок оксида меди(II) CuO , полученный после нагревания гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (см. опыт 2), на две пробирки. К одной прилейте 2–3 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, а к другой — 2–3 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах оксида меди(II) CuO .

4. Получение сульфида меди(II) CuS

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- две пробирки;
- мензурки на 10 мл;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку с 5–7 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 добавьте столько же 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S (**опыт выполняется под тягой**). Отметьте цвет выпавшего осадка. Разделите осадок на две пробирки. В одну добавьте несколько капель концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты, в другую — концентрированной азотной кислоты. В какой пробирке осадок растворился?

Напишите уравнения получения сульфида меди(II) CuS и его взаимодействия с одной из кислот. Можно ли сульфид меди(II) CuS получить действием сероводородной воды на соль меди(II)?

5. Гидролиз соли меди(II)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;

- две пробирки;
- универсальная индикаторная бумага;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку поместите 5–6 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 и с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги определите pH раствора. Затем в пробирку внесите 5–6 мл 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , отметьте образование зеленого осадка основного карбоната меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (тривиальное название — малахит). При этом из раствора выделяются пузырьки оксида углерода(IV) CO_2 .

Из-за гидролиза карбоната натрия в растворе создается избыток ионов OH^- (щелочная среда). Удостоверьтесь в этом с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза сульфата меди(II) CuSO_4 и карбоната натрия Na_2CO_3 . Объясните причину смещения равновесия при совместном гидролизе этих солей.

6. Получение аминокompлексного соединения меди(II)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- пробирка;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку с 4–5 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 добавьте 1–2 мл 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наблюдайте выпадение осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Растворите этот осадок в избытке 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отметьте цвет раствора образовавшегося аммиачного комплекса меди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Внесите в пробирку 5–7 мл 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . **Опыт выполняется под тягой.** Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций. Пользуясь значениями константы нестойкости аминокompлекса меди(II) ($2 \cdot 10^{-13}$) и произведения растворимости сульфида меди(II) ($6 \cdot 10^{-36}$), объясните образование CuS .

7. Получение и свойства соединений меди(I)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- крахмал;
- 1 моль/л раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- две пробирки;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение йодида меди(I) CuI

В пробирку с 5–6 мл 1 моль/л раствора сульфата меди(II) CuSO_4 внесите 5–6 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI . Отметьте выпадение белого осадка CuI и окрашивание раствора в коричневый цвет. С помощью крахмала докажите, что в реакции образовался молекулярный йод I_2 .

Напишите уравнение и определите тип реакции. Объясните, почему в растворе не идет ионообменная реакция и не образуется йодид меди(II) CuI_2 .

Б. Получение комплексного соединения меди(I)

К осадку йодида меди(I) CuI , полученному в предыдущем опыте, прибавьте 6–7 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наблюдайте растворение осадка.

Напишите уравнение образования комплексного соединения меди(I), учитывая, что координационное число меди(I) равно 2, а тиосульфат-ион является монодентатным лигандом.

8. Получение и свойства оксида серебра Ag_2O

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- две пробирки;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку с 3–4 мл 1%-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 прилейте такой же объем 1 моль/л раствора гидроксида натрия. При этом выпадает коричневый осадок оксида серебра Ag_2O .

Разделите осадок на две части и к одной прилейте 3–4 мл 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а к другой — 3–4 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты. В обеих пробирках наблюдается растворение осадка с образованием бесцветных растворов.

Напишите уравнения реакций: а) образования оксида серебра Ag_2O ; б) растворения Ag_2O в азотной кислоте HNO_3 ; в) образования комплексного соединения гидроксида диаминсеребра.

9. Получение малорастворимых галогенидов серебра

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- 1 моль/л раствор хлорида натрия NaCl ;
- три пробирки;
- 1 моль/л раствор бромида натрия NaBr ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

В три пробирки внесите по 2–3 мл 1%-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 и добавьте соответственно по 2–3 мл 1 моль/л растворов хлорида натрия NaCl , бромида натрия NaBr и йодида калия KI . При этом выпадают осадки малорастворимых галогенидов серебра белого, слегка желтоватого и светло-желтого цвета соответственно. Сохраните полученные осадки для последующего опыта.

Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Какой галогенид-ион является наиболее чувствительным реагентом на катион серебра, если произведения растворимости галогенидов серебра равны:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ПР}(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

10. Получение комплексных соединений серебра

Необходимые реактивы и принадлежности

- Осадки хлорида AgCl , бромида AgBr и йодида AgI серебра;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- шесть пробирок;

- мензурки на 10 мл;
- воронки.

Экспериментальная часть

Каждый осадок галогенидов серебра, полученный в предыдущем опыте 9, разделите на две части. К первой добавьте 5–6 мл 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ко второй — 5–6 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В 25%-ном растворе аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осадок хлорида серебра AgCl растворяется сразу, растворение же бромида серебра AgBr происходит медленно. Йодид серебра AgI не взаимодействует с раствором аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ все осадки галогенидов серебра растворяются.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций. Используя значения констант нестойкости комплексов — $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2,5 \cdot 10^{-14}$ — объясните, почему йодид серебра AgI не растворяется в избытке раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но растворяется в растворе тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

11. Окислительные свойства катиона Ag^+

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- 3%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 ;
- 1 моль/л раствор тиосульфата натрия;
- пробирки;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку внесите 1–2 мл 1%-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 , 3–5 мл 3%-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 и 1–2 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование мелкодисперсного металлического серебра.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты в реакции методом полуреакций.

12. Получение серебряного зеркала

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- 0,1 моль/л раствор хлорида натрия NaCl ;
- 15%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

- 10%-ный раствор глюкозы $C_6H_{12}O_6$ или формальдегида $HCHO$;
- пробирка, мензурки, воронки, стеклянная палочка;
- химический стакан с горячей водой.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 2 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и по каплям прибавьте 0,1 моль/л раствор хлорида натрия $NaCl$, а затем 15%-ный раствор аммиака в воде $NH_3 \cdot H_2O$ до растворения первоначально выпавшего осадка оксида серебра Ag_2O . К полученному прозрачному раствору прибавьте равное количество 10%-ного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ или формальдегида $HCHO$. Полученную смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой и поместите в стакан с горячей водой ($60-70^\circ C$). Через 3–5 мин на стенках пробирки, соприкасающихся с раствором, выделится атомарное серебро (серебряное зеркало).

Напишите уравнение реакции, учитывая, что глюкоза $C_6H_{12}O_6$ окисляется в аммиачную соль глюконовой кислоты $C_6H_{11}O_7NH_4$, а в случае формальдегида в процессе его окисления получают воду и углекислый газ.

13. Осаждение тетрахлораурата цезия $Cs[AuCl_4]$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор золотохлористоводородной кислоты $H[AuCl_4]$;
- мензурка;
- насыщенный раствор хлорида цезия $CsCl$;
- пробирка;
- воронка.

Экспериментальная часть

В пробирку с 2–3 мл насыщенного раствора хлорида цезия $CsCl$ прилейте такое же количество 1%-ного раствора золотохлористоводородной кислоты $H[AuCl_4]$. При этом образуется малорастворимый осадок тетрахлораурата цезия $Cs[AuCl_4]$, окрашенный в желтый цвет.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения указанной обменной реакции.

14. Растворение золота в смесях $HNO_3 + HCl$ и $HNO_3 + NaCl$

Необходимые реактивы и принадлежности

- Золотая фольга;
- дымящая азотная кислота;

- насыщенный раствор хлорида натрия NaCl ;
- две пробирки;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- стеклянная палочка;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Опыт выполняется под тягой. В первую пробирку поместите 2—3 мл смеси дымящей азотной кислоты и концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты (1 : 3) и бросьте в нее немного золотой фольги. Фольга быстро растворяется. Во вторую пробирку добавьте 1—2 мл дымящей азотной кислоты и вместо хлороводородной (соляной) кислоты прилейте такое же количество насыщенного раствора хлорида натрия NaCl . В этой смеси золото тоже растворяется, но медленнее.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций, учитывая то, что в первом случае наряду с золотохлористоводородной кислотой $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ выделяются оксид азота(II) NO и вода, а во втором — тетрахлораурат натрия $\text{Na[AuCl}_4\text{]}$, оксид азота(II) NO , вода, а также нитрат натрия NaNO_3 .

16. Группа 12. Цинк, кадмий, ртуть

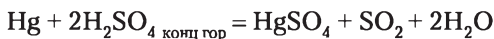
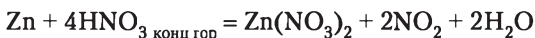
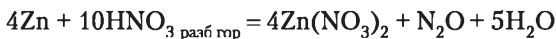
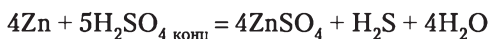
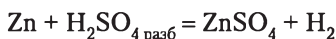
В состав группы 12 Периодической системы химических элементов входят: цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg.

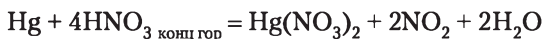
16.1. Теоретическая часть

Элементы группы 12 имеют полностью завершённую электронную $(n - 1)d$ -оболочку, а на внешнем энергетическом уровне находится по два s -электрона. В виде простых веществ — это тяжелые и легкоплавкие металлы. Ртуть — единственный металл, находящийся в природе в жидком состоянии.

Для цинка и кадмия в соединениях реальна только степень окисления +2. Для ртути термодинамическая вероятность образования степеней окисления +1 и +2 приблизительно одинакова. Активность металлов этой группы уменьшается по группе сверху вниз.

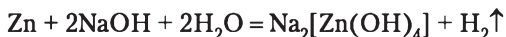
В ряду напряжений цинк и кадмий расположены до водорода, а ртуть — за водородом. Поэтому Zn и Cd вытесняют водород из разбавленных растворов кислот-неокислителей. Ртуть взаимодействует только с кислотами-окислителями, причем при избытке ртути образуются соли Hg_2^{2+} , а при недостатке — Hg^{2+} , цинк и кадмий с кислотами-окислителями образуют соответствующие соли без выделения водорода:



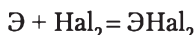


При взаимодействии с HNO_3 в зависимости от ее концентрации образуются соответствующие нитраты металлов и различные продукты (NO_2 , NO , NH_4^+). В реакциях с концентрированной серной кислотой образуются сульфаты металлов и, в зависимости от условий, H_2S или SO_2 .

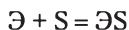
Цинк проявляет *амфотерные* свойства, поэтому может быть переведен в раствор не только взаимодействием с кислотами, но и под действием водных растворов щелочей:



Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с Zn на холоде, но при наличии в реакции паров воды цинк может воспламениться с образованием соответствующего галогенида. Кадмий и ртуть непосредственно соединяются с галогенами:



При взаимодействии с серой металлы группы 12 образуют соответствующие сульфиды:



Непосредственно с водородом и азотом указанные металлы не реагируют.

Цинк растворяется в водных растворах аммиака с образованием водорастворимого аммиачного комплексного соединения:



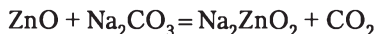
На воздухе при температуре до 100°C цинк быстро тускнеет, покрываясь поверхностной пленкой основных карбонатов $n\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где n равно 1 или 2, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Однако во влажном воздухе, особенно в присутствии CO_2 , происходит разрушение металла даже при обычной температуре. Кадмий на воздухе также тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида CdO . Ртуть в сухом воздухе (или в атмосфере кислорода) при комнатной температуре сохраняется неограниченно долго.

При сильном нагревании на воздухе или в кислороде цинк и кадмий интенсивно сгорают с образованием соответствующих оксидов ZnO и CdO , а ртуть при взаимодействии с кислородом дает два соединения: черный оксид ртути(I) Hg_2O и красный оксид ртути(II) HgO . Все оксиды практически нерастворимы в воде, оксиды ртути термически нестойки. Основные свойства оксидов усиливаются в ряду $\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{HgO} - \text{Hg}_2\text{O}$. Оксиды ртути обладают *основными* свойствами; ZnO и CdO — *амфотерны*, однако кислотные свойства CdO проявляются слабо.

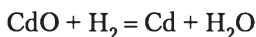
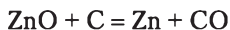
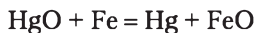
Со щелочами ZnO и CdO образуют гидроксокомплексы типа $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{4-}$:



При сплавлении цинка с карбонатами щелочных металлов получают цинкаты, которые относят к смешанным оксидам:



HgO проявляет окислительные свойства; ZnO и CdO восстанавливаются до металлов при действии сильных восстановителей при нагревании:



Hg_2O в зависимости от условий может окисляться и восстанавливаться. Диспропорционирует по схеме



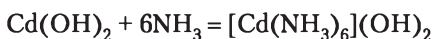
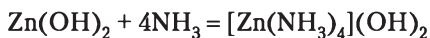
Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ известны для цинка и кадмия. Гидроксиды Hg(I) и Hg(II) неустойчивы и разлагаются в момент образования.

Гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — белые кристаллические вещества, практически нерастворимы в воде, термически нестойки, при нагревании разлагаются, переходя в оксиды.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типичное *амфотерное* соединение. Амфотерные свойства $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены очень слабо. Однако при длительном кипячении взвеси $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксокадматы,

например $K_4[Cd(OH)_6]$, $Ba_2[Cd(OH)_6]$, где кадмий находится в анионном комплексе. В отсутствие избытка щелочи они легко разрушаются водой. Ртуть гидроксокомплексов не образует.

Гидроксиды цинка и кадмия легко переводятся в раствор действием водного раствора аммиака вследствие образования аммиакатов:



Галогениды элементов группы 12 (ЭHal_2 , где Hal — F, Cl, Br, I) в большинстве своем — бесцветные, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (исключение составляют фториды Э(II) и $HgBr_2$, HgI_2).

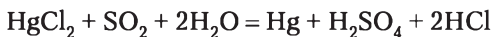
Hg_2Hal_2 — твердые вещества различной окраски, практически нерастворимые в воде. Неустойчивы, разлагаются, диспропорционируя при нагревании или под действием света:



Хлорид Hg_2Cl_2 называют *каломелью*, что в переводе означает «красивый черный», хотя соль бесцветна, но быстро чернеет в щелочной среде:



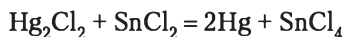
Галогенпроизводные ртути(II) проявляют окислительные свойства, например:



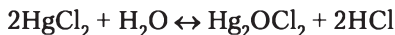
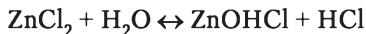
Соединения $Hg(I)$ в зависимости от условий могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Например, действием молекулярного хлора каломель Hg_2Cl_2 окисляется до *сулемы* $HgCl_2$:



и восстанавливается до металлической ртути при действии $SnCl_2$:



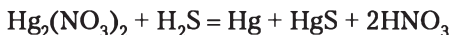
Галогениды цинка и кадмия в водных растворах гидролизуются с образованием гидроксо-, а галогениды ртути — оксогалогенидов:



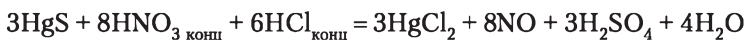
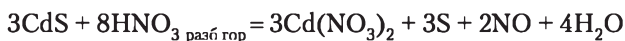
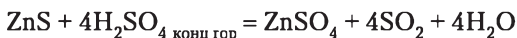
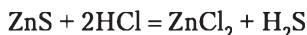
Галогениды элементов подгруппы цинка (кроме HgF_2) с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов образуют комплексы типа $[\text{ЭHal}_4]^{2-}$ и $[\text{ЭHal}_6]^{4-}$.

При действии водного раствора аммиака на ZnHal_2 и CdHal_2 образуются аммиакаты $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Hal}_2$.

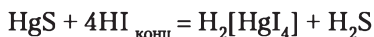
Соединения с серой сульфиды ЭS — это кристаллические вещества различной окраски, практически нерастворимы в воде, тугоплавкие, термически устойчивые. Неустойчив сульфид $\text{Hg}(\text{I})$, который разлагается в момент образования, диспропорционируя:



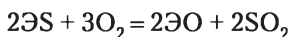
ZnS растворяется в разбавленных кислотах. На CdS последние не действуют. Он растворяется только в концентрированных кислотах. В кислотах-окислителях растворяются оба эти сульфида. HgS весьма устойчив, растворяется лишь при действии сильных окислителей, например при кипячении с азотной кислотой или в «царской водке»:



Реакции комплексообразования с участием сульфидов наиболее характерны для HgS :



Сульфиды элементов группы 12 окисляются кислородом воздуха при нагревании по схеме



16.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. На чем основаны общие принципы получения цинка, кадмия и ртути в промышленности?
2. Как сказываются особенности электронного строения металлов группы 12 на их химических свойствах?
3. Как изменяется устойчивость однокатионных соединений цинка, кадмия и ртути с увеличением порядкового номера элемента и почему это изменение особенно заметно при переходе от кадмия к ртути?
4. Как и почему меняется характер гидроксидов элементов группы 12 с увеличением порядкового номера химического элемента?
5. С помощью каких реакций можно доказать амфотерность оксида и гидроксида цинка? Напишите уравнения этих реакций.
6. Сравните свойства (амфотерность, устойчивость) гидроксидов цинка, кадмия и ртути.
7. Какой из сульфидов цинка, кадмия и ртути взаимодействует с хлороводородной (соляной) кислотой? Напишите уравнение реакции.
8. Напишите формулы каломели и сулемы. Где они применяются?

Тесты

1. Амальгамами называются растворы металлов в приведенных ниже элементах.
Выберите правильный ответ: 1) в галлии; 2) в ртути; 3) в кадмии; 4) в свинце; 5) в олове.
2. Гидроксиды каких из приведенных ниже металлов группы 12 неустойчивы при комнатной температуре?
Выберите правильный ответ: 1) только цинка; 2) только кадмия; 3) только ртути; 4) цинка и кадмия; 5) ртути и кадмия.
3. Какие из перечисленных ниже металлов группы 12 образуют соединения со степенью окисления +1?
Выберите правильный ответ: 1) только ртуть; 2) только кадмий; 3) только цинк; 4) цинк и кадмий; 5) ртуть и кадмий.
4. Какие из перечисленных ниже сульфидов металлов группы 12 растворяются в разбавленных кислотах?
Выберите правильный ответ: 1) только цинка ZnS ; 2) только кадмия CdS ; 3) только ртути HgS ; 4) цинка ZnS и кадмия CdS ; 5) кадмия CdS и ртути HgS .
5. Какие соединения образуются при растворении цинка в очень разбавленной азотной кислоте HNO_3 : а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; б) H_2O ; в) ZnO ; г) NO ; д) NH_4NO_3 ?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б, д; 4) б, г; 5) в, д.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии цинка с избытком концентрированного раствора гидроксида калия KOH: а) K_2ZnO_2 ; б) $Zn(OH)_2$; в) H_2 ; г) $K_2[Zn(OH)_4]$; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) в, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии кадмия с избытком концентрированного раствора гидроксида калия KOH: а) K_2CdO_2 ; б) $Cd(OH)_2$; в) H_2 ; г) $K_4[Cd(OH)_6]$; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) в, г; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

8. Какие соединения образуются при сплавлении цинка с гидроксидом натрия NaOH: а) Na_2ZnO_2 ; б) $Zn(OH)_2$; в) ZnO ; г) H_2 ; д) $Na_2[Zn(OH)_4]$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при взаимодействии оксида цинка ZnO с водным раствором аммиака $NH_3 \cdot H_2O$: а) $Zn(OH)_2$; б) $Zn(NH_2)_2$; в) $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$; г) H_2O ; д) N_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии нитрата ртути(II) $Hg(NO_3)_2$ с избытком сульфида калия K_2S : а) HgO ; б) KNO_3 ; в) $K_2[HgS_2]$; г) HgS ; д) NO ?

Выберите правильный ответ: 1) в, г, д; 2) а, г; 3) б, в; 4) а, б, в; 5) в, д.

16.3. Лабораторные работы

1. Исследование химических свойств металлов группы 12

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата кадмия $CdSO_4$;
- 1 моль/л раствор нитрата ртути(II) $Hg(NO_3)_2$;
- гранулированный цинк;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- семь пробирок;
- 1 моль/л раствор азотной кислоты;
- концентрированная серная кислота;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Изучение окислительно-восстановительных свойств металлов

В две пробирки внесите по 5–7 мл 1 моль/л растворов сульфата кадмия CdSO_4 и нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. В каждую пробирку опустите гранулу цинка. Наблюдайте выделение металла на поверхности цинка.

Приведите уравнения реакций. Сравните восстановительные свойства цинка, кадмия и ртути, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов.

Б. Взаимодействие цинка с кислотами

В четыре пробирки поместите по одной грануле цинка и добавьте по 8–10 мл 1 моль/л растворов хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот, а также концентрированной серной кислоты (пробирку следует подогреть, **опыт выполняется под тягой**). Определите по цвету и запаху, какие газы выделяются?

Напишите уравнения реакций и уравнивайте их методом полуреакций.

В. Взаимодействие цинка со щелочами

В пробирку с 3–4 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия опустите гранулу цинка, наблюдайте выделение газообразного вещества. Какого?

Напишите уравнение реакции, учитывая, что в ней участвует вода и образуется гидроксокомплексное соединение цинка.

2. Восстановительные свойства цинка

Необходимые реактивы и принадлежности

- Гранулы цинка;
- 0,5 моль/л раствор нитрата калия KNO_3 ;
- концентрированный раствор щелочи (NaOH или KOH);
- мензурки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- универсальная индикаторная бумага;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку с 1–2 гранулами цинка прибавьте 5–10 мл 0,5 моль/л раствора нитрата калия KNO_3 и такое же коли-

чество концентрированного раствора щелочи (NaOH или KOH). Содержимое пробирки осторожно нагрейте. Поднесите к отверстию влажную полоску универсальной индикаторной бумаги. Как изменился ее цвет? Определите по запаху, какой газ выделяется.

Напишите уравнение проведенной реакции и уравняйте ее методом электронного баланса.

3. Получение и свойства гидроксидов металлов группы 12

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида цинка ZnCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида кадмия CdCl_2 ;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
- восемь пробирок;
- воронки;
- мензурки.

Экспериментальная часть

А. Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия

В две пробирки поместите по 5 мл 1 моль/л растворов хлоридов цинка ZnCl_2 и кадмия CdCl_2 . В каждую добавьте по 2 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Каждый из двух полученных осадков разделите на три части и прилейте раздельно к каждому из них по 5 мл 1 моль/л растворов хлороводородной (соляной) кислоты, гидроксида натрия и 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Что происходит с осадками?

Напишите уравнения реакций в ионном и молекулярном виде, принимая во внимание, что в комплексных соединениях координационное число цинка равно 4, а кадмия — 6. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

Б. Взаимодействие солей ртути со щелочью

В одну пробирку внесите 5 мл 1%-ного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, в другую — столько же 1%-ного раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Добавьте по 3 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет выпавших осадков.

Напишите уравнения реакций, имея в виду, что в первой пробирке образуется оксид ртути(II) HgO , а во второй — смесь металлической ртути Hg и оксида ртути(II) HgO , получившихся в результате реакции диспропорционирования оксида ртути(I) Hg_2O . Сделайте вывод об устойчивости гидроксида ртути(II) и гидроксида ртути(I).

4. Получение малорастворимых солей цинка, кадмия, ртути

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида цинка ZnCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида кадмия CdCl_2 ;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты HCl ;
- 1 моль/л раствор хлорида натрия NaCl ;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
- пять пробирок;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение сульфидов цинка, кадмия, ртути

В три пробирки с 3—4 мл 1 моль/л растворов хлоридов цинка ZnCl_2 , кадмия CdCl_2 и 1%-ного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавьте 1—2 мл 1 моль/л свежеприготовленного раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметьте цвет образовавшихся осадков. В каждую пробирку добавьте 2—3 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. В какой пробирке наблюдается растворение осадка?

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объясните различную растворимость сульфидов элементов группы 12 в хлороводородной (соляной) кислоте, используя значения произведения растворимости: $\text{PP}(\text{ZnS}) = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $\text{PP}(\text{CdS}) = 1,1 \cdot 10^{-29}$; $\text{PP}(\text{HgS}) = 3,0 \cdot 10^{-53}$.

Б. Получение хлоридов ртути

Действием 2—3 мл 1 моль/л раствора хлорида натрия NaCl на такой же объем 1%-ных растворов нитратов ртути(I и II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ получите хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 и хлорид ртути(II) HgCl_2 . Какой из хлоридов выпадает в осадок?

Напишите уравнения реакций, сравните растворимость сулемы HgCl_2 и каломели Hg_2Cl_2 в воде.

5. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида цинка ZnCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида кадмия CdCl_2 ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- мензурки;
- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- четыре пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение аминокомплексных соединений

В три пробирки поместите по 3 мл 1 моль/л растворов хлоридов цинка ZnCl_2 , кадмия CdCl_2 и 1%-ного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую пробирку по 2 мл 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наблюдайте выпадение осадков. В каждую пробирку прибавьте по каплям избыток 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В какой пробирке осадок не растворился?

Уравнениями реакций покажите образование гидроксидов цинка, кадмия и ртути и растворения первых двух в избытке раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Б. Получение тетраiodогидраргирата(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

В пробирку с 3 мл 1%-ного раствора нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ внесите 2 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI . Отметьте цвет выпавшего осадка. Прибавьте избыток йодида калия KI . Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций получения йодида ртути(II) HgI_2 и комплексного соединения — тетраiodогидраргирата(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в молекулярной и ионной форме. Напишите уравнения диссоциации и выражения константы диссоциации и константы нестойкости тетраiodогидраргирата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

6. Диспропорционирование соединений ртути(I)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- мензурки;

- 1 моль/л раствор йодида калия KI;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- три пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В три пробирки внесите по 3 мл 1%-ного раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В первую добавьте 2 мл 1 моль/л раствора гидроксида натрия, во вторую — столько же 1 моль/л раствора йодида калия KI, а в третью — 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметьте цвета выпавших осадков.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что в растворе катионы Hg_2^{2+} неустойчивы и диспропорционируют по схеме: $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}\downarrow + \text{Hg}^{2+}$.

Сравните устойчивость соединений ртути(II) и ртути(I). Приведите примеры устойчивых соединений ртути(I).

17. Группа 13. Бор, алюминий

В состав группы 13 Периодической системы химических элементов входят: бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl.

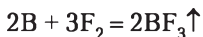
17.1. Теоретическая часть

Элементы группы 13 относятся по электронной конфигурации к *p*-элементам. Бор является неметаллом, остальные элементы — металлы.

На внешнем электронном слое у этих элементов находится три электрона ns^2np^1 . Поэтому максимальная степень их окисления составляет +3.

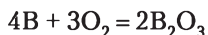
Следует отметить, что галлий, индий и таллий относятся к рассеянным элементам. Поэтому их производство в мире невелико — от 15 до нескольких сотен тонн и трудоемко, что приводит к высокой их стоимости — от 550 до 1300 долл/кг. В связи с этим галлий, индий и таллий в учебных химических лабораториях практически не применяются. Поэтому в настоящем учебном пособии будут рассмотрены только основные свойства бора и алюминия, а также их соединений.

По химическим свойствам *бор* довольно инертен и при комнатной температуре взаимодействует только со фтором:

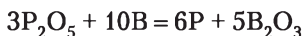
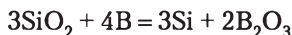


При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов BHal_3 , а также с серой и селеном. С азотом бор при температуре выше 1200 °C образует нитрид бора BN; с фосфором при температуре выше 900 °C — фосфиды BP, B_5P ; с углеродом при температуре выше 1300 °C — карбиды различного состава B_4C , B_{12}C_3 , B_{13}C_2 ; с кремнием при 1000 °C — силициды B_{12}Si , B_4Si и B_2Si ; с мышьяком — арсениды BAs , B_6As . При нагревании до 700 °C в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с выделением большого количества теплоты с образованием

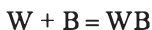
очень устойчивого соединения с высокой температурой плавления — оксида бора(III) или борного ангидрида:



При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:

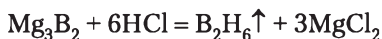


а с металлами (например, с вольфрамом) образует твердые и тугоплавкие бориды разного состава:

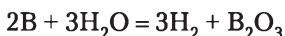


Самый термостойкий из всех боридов — диборид гафния HfB_2 , плавящийся при температуре 3250 °С. Рекордным по химической стойкости является диборид тантала TaB_2 . На него не действуют никакие кислоты, даже кипящая «царская водка».

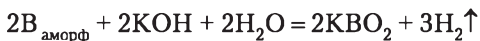
С водородом бор напрямую не взаимодействует. Известно довольно большое число бороводородов (боранов), летучих веществ различного состава, воспламеняющихся на воздухе, получаемых при обработке боридов щелочных или щелочноземельных металлов кислотой:



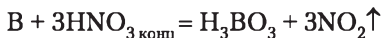
При температуре красного каления (более 500 °С) бор взаимодействует с перегретым водяным паром по уравнению реакции



Бор медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов:

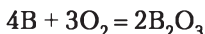


В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. В горячей концентрированной азотной, серной кислотах и в «царской водке» бор растворяется с образованием борной кислоты H_3BO_3 :



Борный ангидрид B_2O_3 при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, являясь оксидом неме-

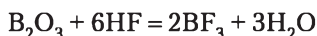
талла. Получают B_2O_3 дегидратацией ортоборной кислоты H_3BO_3 или действием кислорода на бор при нагревании:



B_2O_3 — кислотный оксид. Он взаимодействует с водой и со щелочами:



B_2O_3 мало реакционноспособен в аморфной форме, нерастворим в разбавленных растворах кислот-неокислителей; реагирует только с горячими растворами $HNO_{3\text{ конц}}$ и $H_2SO_{4\text{ конц}}$ с пиросерной кислотой $H_2S_2O_7$, а также с «царской водкой» ($HNO_{3\text{ конц}} + 3HCl_{\text{конц}}$) и $H_3PO_{4\text{ конц}}$, образуя H_3BO_3 . Оксид бора растворяется во фтороводородной (плавиковой) кислоте с образованием трифторида бора:



Гидроксид бора (H_3BO_3) представляет собой белые пластинчатые кристаллы, умеренно растворимые в воде (63,5 г/л при 303 К), обладающие свойствами кислоты (ортоборная кислота).

В лабораторных условиях гидроксид бора (или ортоборную кислоту) получают действием хлороводородной (соляной) или серной кислоты на растворы тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7$:



Ортоборная кислота H_3BO_3 является очень слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9,1$).

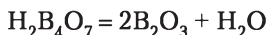
В водном растворе ортоборная кислота H_3BO_3 находится в равновесии с другими кислотами бора. При нагревании (до 107,5 $^\circ\text{C}$) ортоборная кислота теряет воду и переходит сначала в HBO_2 (метаборную кислоту):



затем — в $H_2B_4O_7$ (тетраборную кислоту):

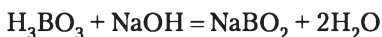
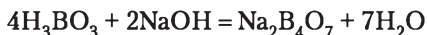


и, наконец, в B_2O_3 :

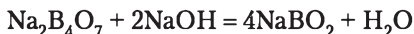


Процесс гидратации обратим.

Все кислоты бора слабые, наиболее слабая из них — H_3BO_3 . Особенность H_3BO_3 заключается в том, что при ее нейтрализации щелочами образуются соли не ортоформы, а тетрабораты или метабораты:



В избытке щелочи тетрабораты переходят в метабораты:



При действии на метабораты (тетрабораты) сильных кислот выделяется ортоборная кислота:



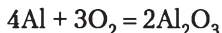
В промышленности *алюминий* получают электролизом глинозема Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , при температуре около 950°C .

Электролитная ванна представляет собой железный кожух, футерованный внутри тепло- и электроизолирующим материалом — огнеупорным кирпичом и выложенный угольными плитами и блоками. Рабочий объем заполняется расплавленным электролитом, состоящим из 6—8% глинозема и 92—94% криолита (обычно с AlF_3 и около 5—6% смеси фторидов кальция CaF_2 и магния MgF_2). Катодом служит подина ванны, анодом — погруженные в электролит обожженные угольные блоки или же набивные самообжигающиеся электроды. При прохождении тока на катоде выделяется расплавленный алюминий, который накапливается на подине, а на аноде выделяется кислород, образующий с угольным анодом CO и CO_2 .

Алюминий — довольно активный амфотерный металл. Его поверхность обычно покрыта тонкой, но очень прочной пленкой оксида Al_2O_3 , которая предохраняет алюминий от воздействия окружающей среды. Очищенный от оксидной пленки алюминий легко реагирует с водой:

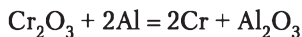


Окисление алюминия (особенно в виде стружек или порошка) кислородом происходит с большим выделением энергии из-за высокого сродства алюминия к кислороду:

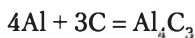
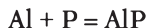
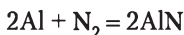
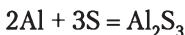


Благодаря этому свойству алюминий используется для восстановления целого ряда металлов из их оксидов

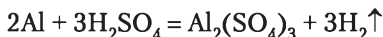
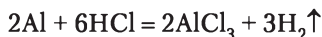
методом *алюмотермии*, впервые предложенным русским химиком Н. Н. Бекетовым в XIX в. Например:



В отличие от бора, алюминий при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами, образуя галогениды AlHal_3 . При нагревании он взаимодействует с серой, азотом, фосфором и углеродом:



Алюминий легко растворяется в хлороводородной (соляной) кислоте любой концентрации и в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



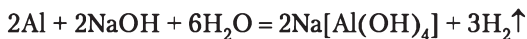
Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий — они пассивируют его, способствуя утолщению и упрочнению оксидной пленки на поверхности металла. Поэтому эти кислоты разрешено перевозить в алюминиевой таре. Однако при нагревании алюминий способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:



В разбавленной азотной кислоте происходит аналогичная реакция с выделением оксида азота(II):

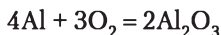


Как амфотерный металл алюминий растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоалюминатов и выделением водорода:



Алюминий не реагирует с уксусной, лимонной, винной и с другими органическими кислотами, не взаимодействует с пищевыми продуктами (покрыт оксидной пленкой), с диоксидом углерода(IV) (CO_2).

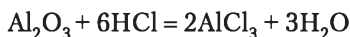
Оксид алюминия Al_2O_3 в лаборатории получают, сжигая порошок алюминия в атмосфере кислорода:



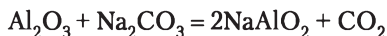
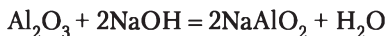
или, разлагая при нагревании его гидроксид или нитрат:



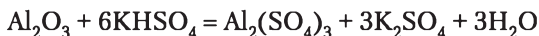
Оксид алюминия является амфотерным соединением, потому что взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами:



сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов, образуя алюминаты:



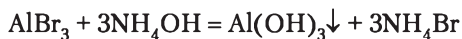
реагирует с кислыми солями:



Алюминаты при действии на них воды превращаются в гидроксоалюминаты:



Свежеосажденный *гидроксид алюминия* $\text{Al}(\text{OH})_3$ — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия аммиаком. Щелочи для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ не применяют из-за возможности образования растворимых комплексных тетрагидроксоалюминатов, содержащих ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:

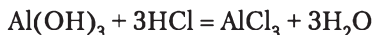


При нагревании гидроксид алюминия теряет воду, переходя в оксид по схеме



Как амфотерное вещество гидроксид алюминия реагирует с кислотами и со щелочами (при сплавлении и в раст-

воре) с образованием алюминатов и комплексных солей $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$:



17.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Почему для бора не характерны соединения, в которых он был бы одновалентным?
2. Чему равна основность ортоборной кислоты в водных растворах?
3. Чем обусловлена высокая склонность галогенидов бора к гидролизу? В чем заключается различие между гидролизом фторида бора и остальных галогенидов?
4. Что такое алюмотермия? На чем основан этот процесс с термодинамической точки зрения?
5. Почему для осаждения гидроксида алюминия используют не щелочь, а раствор гидроксида аммония?
6. Какие соединения называются квасцами? Какова их общая формула? Какие элементы склонны к образованию квасцов и как эта способность характеризует данные элементы?
7. Какие соли называют алюминатами? Как можно получить алюминат лития?

Тесты

1. Какие соединения образуются при взаимодействии бора с концентрированным раствором гидроксида калия КОН: а) H_2 ; б) KBO_2 ; в) O_2 ; г) H_2O_2 ; д) B_2O_3 ?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.
2. Какие соединения образуются при гидролизе хлорида бора BCl_3 : а) HCl ; б) HClO_2 ; в) H_3BO_3 ; г) Cl_2 ; д) B_2O_3 ?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.
3. Какими способами в промышленности получают кристаллический бор: а) восстановлением оксида бора B_2O_3 магнием; б) восстановлением галогенидов бора BNaI_3 водородом; в) методом алюмотермии; г) электролизом расплава оксида бора B_2O_3 ; д) электролизом раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?
Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.

4. Какие соединения образуются при нагревании до 1000 °C смеси оксида бора B_2O_3 с углем в атмосфере хлора: а) CO; б) B_4C ; в) BCl_3 ; г) Cl_2O ; д) ClO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.

5. Какой из перечисленных ниже типов гибридизации реализуется у атома бора в аморфной модификации оксида бора B_2O_3 ?

Выберите правильный ответ: 1) sp ; 2) sp^2 ; 3) sp^3 ; 4) sp^2d ; 5) sp^3d .

6. С какими кислотами на холоду не взаимодействует металлический алюминий: а) разбавленная HCl; б) разбавленная HNO_3 ; в) разбавленная H_2SO_4 ; г) концентрированная HNO_3 ; д) концентрированная H_2SO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) г, д; 2) б, в; 3) а, б; 4) а, б, г; 5) а, в.

7. Каким из перечисленных ниже способов получают алюминий в промышленности?

Выберите правильный ответ: 1) электролизом раствора сульфата алюминия; 2) электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите; 3) методом алюмотермии; 4) восстановлением из солей металлическим калием; 5) электролизом расплава хлорида алюминия.

8. Какие соединения образуются при сливании растворов нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3 : а) $Al(OH)_3$; б) HNO_3 ; в) $NaNO_3$; г) $Al(OH)_2NO_3$; д) CO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в.

9. Какие соединения образуются при сплавлении оксида алюминия Al_2O_3 и гидроксида натрия: а) $Na[Al(OH)_4]$; б) $NaAlO_2$; в) H_2 ; г) H_2O ; д) Na_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

10. Какие соединения образуются при сплавлении оксида алюминия Al_2O_3 и карбоната калия K_2CO_3 : а) Al_4C_3 ; б) K_3AlO_3 ; в) K_2O ; г) CO_2 ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

17.3. Лабораторные работы

1. Получение ортоборной кислоты H_3BO_3 и изучение ее свойств

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;
- концентрированная серная кислота;
- магниевая лента;
- три пробирки;

- мензурки;
- универсальная индикаторная бумага;
- платиновая проволока;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение ортоборной кислоты H_3BO_3

В пробирку поместите 5–6 мл насыщенного раствора декагидрата тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, добавьте 2–3 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Наблюдайте выпадение белых кристаллов ортоборной кислоты H_3BO_3 .

Напишите уравнение реакции. Солью какой кислоты является тетраборат натрия (бура)? Почему в реакции получается не тетраборная, а ортоборная кислота?

Б. Кислотные свойства ортоборной кислоты H_3BO_3

В двух пробирках приготовьте раствор ортоборной кислоты H_3BO_3 . В первую пробирку внесите кусочек магниевой ленты, наблюдайте выделение газообразного вещества. Напишите уравнение реакции магния с ортоборной кислотой H_3BO_3 .

Во второй пробирке определите pH раствора ортоборной кислоты H_3BO_3 с помощью универсальной индикаторной бумаги. Напишите схему ее электролитической диссоциации. Чем диссоциация ортоборной кислоты H_3BO_3 отличается от диссоциации других кислот? Какова ее основность?

Сделайте вывод о силе ортоборной кислоты H_3BO_3 , константа диссоциации которой равна $5 \cdot 10^{-10}$.

В. Окрашивание пламени борной кислотой H_3BO_3

Отрегулируйте пламя горелки так, чтобы оно было большим и почти бесцветным. Предварительно прокаленной платиновой проволокой захватите несколько кристалликов борной кислоты H_3BO_3 и внесите в пламя. При этом пламя окрашивается в зеленый цвет.

2. Гидролиз тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор декагидрата тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- пробирка;
- универсальная индикаторная бумага;

- мензурка.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 1–2 мл 1 моль/л раствора декагидрата тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH этого раствора.

В отчете напишите уравнения ступенчатого гидролиза тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, учитывая, что на первой ступени образуются ортоборная кислота H_3BO_3 и метаборат натрия NaBO_2 , а на второй — ортоборная кислота H_3BO_3 и гидроксид натрия.

3. Получение малорастворимых боратов

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- две пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В две пробирки внесите по 3–4 мл насыщенного раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и добавьте по несколько миллилитров 1 моль/л растворов: в первую — раствор нитрата серебра AgNO_3 , во вторую — раствор сульфата меди(II) CuSO_4 . Наблюдайте выпадение осадков.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что в первой пробирке образуется метаборат серебра AgBO_2 , а во второй — гидроксометаборат меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})\text{BO}_2$. Почему во второй пробирке образовалась основная, а не средняя соль?

4. Получение перлов буры

Метабораты хрома $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$, никеля $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$, кобальта $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ и некоторых других металлов имеют стеклообразную структуру и характерную окраску. Эти цветные стекла называются перлами буры. Они используются в анализе и при изготовлении художественных изделий из цветных стекол.

Необходимые реактивы и принадлежности

- Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

- хлориды кобальта CoCl_2 , хрома CrCl_3 , никеля NiCl_2 , меди CuCl_2 и железа FeCl_2 ;
- платиновая проволока с ушком;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички.

Экспериментальная часть

Раскаленной платиновой проволочкой с ушком коснитесь поочередно кристалликов буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и любой соли кобальта, например хлорида кобальта(II) CoCl_2 . Нагрейте полученную на проволоке каплю до однородной стекловидной массой. Охладите полученный перл и отметьте его окраску. Таким же способом получите перлы хрома, никеля, меди и железа.

Напишите уравнения реакций:

- 1) обезвоживания буры и ее разложения до оксида бора B_2O_3 ;
- 2) взаимодействия оксида бора B_2O_3 с солями кобальта, хрома, никеля, меди и железа.

5. Свойства металлического алюминия

Необходимые реактивы и принадлежности

- Алюминиевая стружка;
- 15%-ные растворы хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот;
- концентрированные хлороводородная (соляная), серная и азотная кислоты;
- девять пробирок;
- 30%-ный раствор гидроксида натрия;
- 1%-ный раствор нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- фильтровальная бумага;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Взаимодействие с разбавленными кислотами

В три пробирки поместите по 5—6 мл 15%-ных растворов хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот. В каждую опустите по небольшому кусочку алюминиевой стружки. Во всех ли случаях реакция протекает на холоду? Пробирки подогрейте. Что наблюдается?

Напишите уравнения реакций. Какие газообразные вещества выделяются при взаимодействии алюминия с разбавленными кислотами?

Б. Взаимодействие с концентрированными кислотами

В три пробирки поместите по 3–4 мл концентрированных хлороводородной (соляной), серной и азотной кислот. В каждую опустите по кусочку алюминиевой стружки. С какими кислотами алюминий при комнатной температуре не взаимодействует? Осторожно нагрейте пробирки. Как влияет нагревание?

Напишите уравнения реакций, учитывая, что при нагревании концентрированная азотная кислота восстанавливается алюминием преимущественно до оксида азота(IV) NO_2 , а серная — до серы S.

В. Взаимодействие со щелочами

В пробирку налейте 2–3 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия и добавьте кусочек алюминиевой стружки. Что наблюдается? Почему реакция начинается не сразу?

Напишите уравнения реакций алюминия и оксида алюминия Al_2O_3 со щелочью с образованием гидроксокомплексного соединения $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. В окислительно-восстановительной реакции укажите окислитель.

Г. Взаимодействие с водой

В пробирку с водой опустите кусочек алюминиевой стружки. Наблюдается ли взаимодействие алюминия с водой?

Второй кусочек алюминиевой стружки опустите на 2–3 мин в пробирку с 1%-ным раствором нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. За это время на поверхности алюминия образуется его амальгама (раствор алюминия во ртути). Выньте кусочек алюминиевой стружки из пробирки, высушите фильтровальной бумагой и опустите в пробирку с водой. Наблюдайте выделение водорода.

Сравните окислительно-восстановительные потенциалы воды и алюминия, сделайте вывод о возможности взаимодействия алюминия с водой. Напишите уравнения реакций алюминия с нитратом ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и водой H_2O .

6. Получение и исследование свойств гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

- 5%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- две пробирки;
- пипетка;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В двух пробирках получите гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ взаимодействием 2–3 мл 1 моль/л раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с 5%-ным раствором аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вносимым по каплям. В первой пробирке на осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ подействуйте 3–4 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а во второй — таким же объемом 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

Напишите уравнения реакций и схему диссоциации гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ по типу оснований и по типу кислот. Как смещается равновесие этих процессов при добавлении кислоты и щелочи? Сделайте вывод о свойствах гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

7. Гидролиз сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- универсальная индикаторная бумага;
- две пробирки.

Экспериментальная часть

А. Гидролиз сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH раствора сульфата алюминия.

Напишите уравнения ступенчатого гидролиза сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в молекулярном и ионном виде. Почему гидролиз этой соли не идет до конца?

Б. Совместный гидролиз сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3

В пробирку внесите 3–4 мл 1 моль/л раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и добавьте столько же 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Отметьте выпадение осадка и выделение газа.

Напишите уравнение совместного гидролиза двух солей. Почему в этом случае гидролиз протекает до конца?

18. Группа 14. Углерод, кремний, олово, свинец

В состав группы 14 Периодической системы химических элементов входят: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb.

18.1. Теоретическая часть

Элементы группы 14 настолько различаются по своей химической природе и реакционной способности, что при изучении их свойств целесообразно производить подразделение на две подгруппы: углерод и кремний составляют *подгруппу углерода*, германий, олово и свинец — *подгруппу германия* (постпереходные элементы). Необходимо отметить, что германий и его соединения редки, и в учебных лабораторных практикумах не используются.

Элементы группы 14 принадлежат к числу *p*-элементов с внешней электронной конфигурацией атомов ns^2np^2 . В соединениях атомы углерода и кремния проявляют степени окисления -4 , $+2$, $+4$; Sn, Pb — $+2$ и $+4$. Наблюдается постепенное изменение свойств элементов: атомы углерода и кремния проявляют свойства типичных неметаллов, а олово и свинец являются типичными металлами. Для элементов углерода и кремния характерны ковалентные соединения, для олова и свинца — ионные.

В ряду C — Si — Sn — Pb наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим, уменьшается устойчивость соединений с элементами в высшей степени окисления $+4$ и возрастает стабильность соединений с низшей степенью окисления $+2$. Для C и Si не характерно образование катионов, Sn и Pb легко образуют катионы Sn^{2+} и Pb^{2+} .

Об усилении металлических свойств свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов.

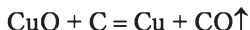
дов элементов группы 14 в степени окисления +4 при переходе от углерода к свинцу:

Оксиды	CO ₂	SiO ₂	SnO ₂	PbO ₂
Гидроксиды	H ₂ CO ₃	H ₂ SiO ₃	Sn(OH) ₄	Pb(OH) ₄
Характер:	кислотные		амфотерные с преобладанием основных свойств	

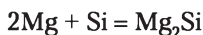
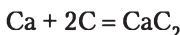
У оксидов элементов в ряду углерод — свинец в степени окисления +2 усиливаются основной характер и устойчивость.

Формулы гидроксидов олова и свинца могут выглядеть в реакциях как ортокислоты H₄ЭО₄ или мета-кислоты H₂ЭО₃.

Углерод и кремний в обычных условиях весьма инертны. При нагревании они реагируют со многими металлами и неметаллами и являются восстановителями. Например, углерод часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов:



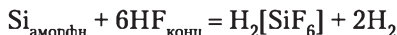
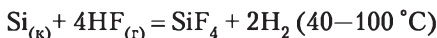
Окислительные свойства углерода и кремния проявляются в реакциях с активными металлами. При этом образуются соответствующие *карбиды* и *силициды*:

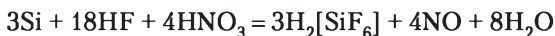


Вода и разбавленные кислоты не действуют на углерод и кремний. Углерод окисляется концентрированными серной и азотной кислотами-окислителями:



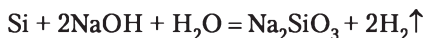
Кремний в этих кислотах не растворяется в связи с пассивацией поверхности наноразмерным слоем диоксида кремния SiO₂. Он растворяется лишь во фтороводородной (плавиковой) кислоте, а также в смеси HF и HNO₃:





В последней реакции азотная кислота играет роль окислителя, а фтороводородная — комплексообразователя. Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ очень сильная, но существует только в растворе.

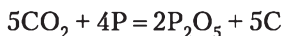
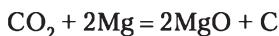
Кремний реагирует со щелочами, вытесняя водород и образуя соли — *силикаты*:



С водородом углерод и кремний образуют гидриды (CH_4 — метан; SiH_4 — силан), причем гидриды кремния могут быть получены только косвенным методом. Огромное количество органических соединений образовано ковалентными углеродными связями $\text{C} - \text{C}$, $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{C}$ и связями с другими атомами с образованием функциональных производных (классов органических соединений). В отличие от углеводородных соединений кремневодороды неустойчивы и самовоспламеняются при соприкосновении с воздухом.

С кислородом атомы углерода и кремния образуют оксиды CO , CO_2 , SiO , SiO_2 . Оксиды CO и SiO являются несолеобразующими. Более устойчивыми являются оксиды со степенью окисления элементов +4.

По химическим свойствам CO_2 является *окислителем*. При высокой температуре поддерживает горение элементов, образующих оксиды, энтальпия образования которых меньше, чем энтальпия образования CO_2 , например:



При этом развивается температура более 1500 °С.

Оксиды CO_2 и SiO_2 обладают кислотными свойствами, им соответствуют угольная H_2CO_3 и кремниевая H_2SiO_3 кислоты, причем кислотные свойства первой выражены сильнее, чем второй.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты), например Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (Li_2CO_3 растворим хуже всех) и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде. Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



При нагревании гидрокарбонаты распадаются на карбонаты, воду и оксид углерода(IV) CO_2 :



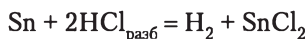
Соли кремниевой кислоты называют *силикатами*. Сложные силикаты имеют состав $x\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, например белая глина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обычное стекло имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, причем натрий и кальций могут быть заменены другими элементами, чем объясняется разнообразие структур и типов оксосиликатов.

В свободном состоянии олово и свинец довольно инертны. Под действием кислорода воздуха олово не изменяется. Свинец на воздухе покрывается оксидной пленкой, которая при низкой температуре предохраняет его от дальнейшего окисления.

При повышении температуры эти элементы легко взаимодействуют с кислородом, образуя оксид олова(IV) SnO_2 и оксид свинца(II) PbO .

Олово и свинец располагаются в ряду напряжений перед водородом и поэтому могут медленно выделять водород из разбавленных кислот. Однако растворение олова и свинца в кислотах происходит по-разному в связи с различной растворимостью образующихся соединений.

Олово медленно растворяется в разбавленной хлороводородной (соляной) кислоте. Реакция идет по уравнению



В концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте скорость растворения увеличивается, так как происходит образование комплексов $\text{H}[\text{SnCl}_3]$ и $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$:



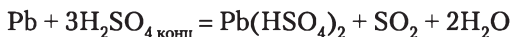
Разбавленная серная кислота действует на олово аналогично разбавленной соляной кислоте. Концентрированная H_2SO_4 является более сильным окислителем, и реакция идет по уравнению



В связи со способностью $\text{Sn}(\text{IV})$ к комплексообразованию реакция сопровождается дальнейшим образованием комплексной кислоты — $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{SO}_4)_3]$.

По причине малой растворимости PbCl_2 и PbSO_4 свинец практически не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 .

Концентрированная серная кислота реагирует со свинцом с образованием более растворимого $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ и SO_2 :



В разбавленной азотной кислоте идет растворение обоих металлов по следующему уравнению:

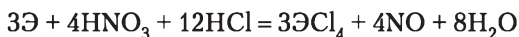


В концентрированной азотной кислоте олово образует белый нерастворимый осадок гидроксида олова(IV), называемый β -оловянной кислотой — $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (или в простейшем виде H_2SnO_3). Реакция протекает следующим образом:

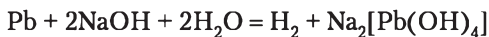
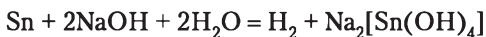


Концентрированная азотная кислота пассивирует свинец, так как образующаяся в начальный момент реакции на поверхности металла пленка $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ мало растворима в этой кислоте, что предотвращает дальнейшее растворение металла.

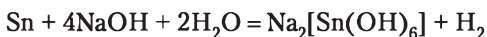
Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, а олова — «царская водка». Взаимодействие с ней обоих элементов происходит следующим образом:



Олово и свинец медленно растворяются в щелочах с образованием тетрагидроксостаннитов и тетрагидроксоплюмбитов соответственно:

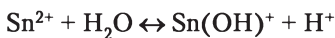


При кипячении с растворами сильных щелочей олово растворяется с образованием гексагидроксостаннатов:



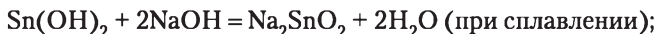
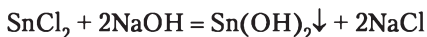
Наиболее распространенными солями олова(II) и свинца(II) являются: SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Соли Sn^{2+} и Pb^{2+} в водном растворе сильно гидролизуются, т.е. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ являются слабыми основаниями:



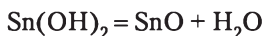
Для подавления гидролиза и предотвращения выпадения в осадок основных солей необходимо подкисление раствора.

При добавлении щелочи к раствору SnCl_2 идет образование мало растворимого в воде основания — $\text{Sn}(\text{OH})_2$, которое при сплавлении или в избытке щелочи растворяется с образованием соответствующих станнитов:



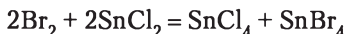
Аналогичные реакции идут с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с образованием соответственно $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и плюмбитов.

При длительном стоянии и при нагревании идет разложение:



Соединения $\text{Sn}(\text{II})$ являются типичными восстановителями ($E_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^0 = +0,15 \text{ В}$). Характерными в этом отношении могут быть реакции с участием SnCl_2 :

- обесцвечивание бромной воды:



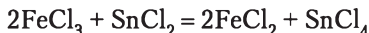
- обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия:



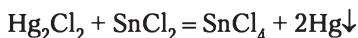
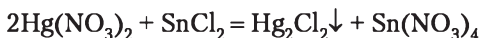
- изменение оранжевой окраски подкисленного раствора хромата или дихромата калия до сине-фиолетовой окраски солей Cr^{3+} :



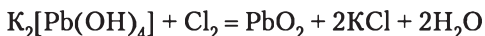
- восстановление солей Fe^{3+} до Fe^{2+} :



- последовательное восстановление нитрата Hg^{2+} сначала до белого осадка малорастворимой каломели Hg_2Cl_2 , при дальнейшем восстановлении переходящего в черный осадок свободной ртути:

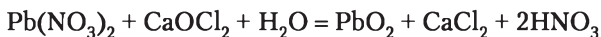


Для солей свинца(II), в отличие от солей олова(II), восстановительные свойства не характерны, так как $E^0_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}} = +1,8$ В. Перевести соединения свинца(II) в соединения свинца(IV) можно лишь с помощью очень сильных окислителей, например:



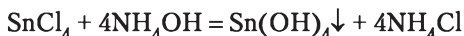
Из соединений олова(IV) и свинца(IV) известны оксиды SnO_2 — белого цвета и PbO_2 — коричневого цвета. Они мало растворимы в воде, кислотах и щелочах. Эти соединения могут быть переведены в раствор лишь сплавлением с твердой щелочью и дальнейшей обработкой сплава водой.

Если SnO_2 получается при непосредственном окислении олова на воздухе, при нагревании, то PbO_2 может быть получен только косвенным путем из солей $\text{Pb}(\text{II})$ при действии на них сильных окислителей, например белильной известью:



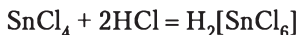
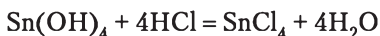
Оксиды SnO_2 и PbO_2 , а также их гидроксиды *амфотерны*.

Гидроксид олова(IV) может существовать в двух формах: α -форма — свежесосажденный белый рыхлый осадок, получающийся при действии раствора NH_4OH на раствор хлорида олова(IV):



Этот осадок при осаждении образует один из видов коллоидных растворов, так называемый гель (аналогичный гелю кремниевой кислоты), в котором содержатся крупные агрегаты молекул $\text{Sn}(\text{OH})_4$, удерживающие молекулы воды.

H_4SnO_4 — α -оловянная кислота как наиболее гидратированная форма хорошо растворяется в соляной кислоте и в растворе щелочи с образованием соответствующих соединений:



При длительном хранении α -оловянной кислоты она постепенно превращается в другую, не растворимую в кислотах и щелочах форму — β -оловянную кислоту. Этот процесс, называемый процессом старения геля α -оловянной кислоты, заключается, по-видимому, в полимеризации, уплотнении и одновременно дегидратации исходной формы. В связи с этим β -оловянной кислоте приписывают формулу $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x > y$). В этом проявляется аналогия в свойствах соединений олова и кремния, для которого образование таких полимерных кислот особенно характерно. Обратный переход β -оловянной кислоты в α -форму может быть осуществлен только при сплавлении β -формы со щелочами, с последующим действием кислот на полученный сплав.

β -Оловянная кислота получается так же, как уже упоминалось выше, при действии концентрированной HNO_3 на олово.

Станнаты большей частью мало растворимы в воде, хорошо растворяются только станнаты щелочных металлов и аммония. При сплавлении SnO_2 с твердой щелочью (NaOH) могут быть получены мета- (Na_2SnO_3) и ортостаннаты (Na_4SnO_4).

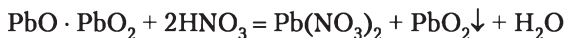
Бурый гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_4$ характеризуется слабыми кислотными свойствами и обладает малой устойчивостью — легко теряет воду (особенно при нагревании), переходя в PbO_2 . При сплавлении со щелочами PbO_2 образует растворимый плюмбат, аналогичный станнату, — $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Известны также смешанные оксиды свинца Pb_2O_3 и Pb_3O_4 , в которых свинец находится в разных степенях окисления. Pb_2O_3 может рассматриваться как соединение $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, а сурик Pb_3O_4 — как соединение $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. Эти соединения можно рассматривать так же, как соли Pb^{2+} мета- и ортосвинцовой кислот с формулами $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}\text{O}_3$ и $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_2\text{O}_4$ соответственно.

Эти соединения могут быть получены при нагревании PbO_2 в определенном температурном интервале, а также непосредственно смешением растворов K_2PbO_2 и K_2PbO_3 :



Доказательством наличия в этих соединениях оксидов $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{IV})$ служит реакция с HNO_3 , сопровождающаяся образованием осадка PbO_2 и раствора соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

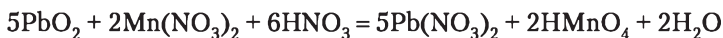


В связи с большой величиной окислительно-восстановительного потенциала $E^0_{\text{Pb}^{+4}/\text{Pb}^{+2}} = +1,8$ В соединения свинца(IV), например PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 и т.д., являются сильными окислителями. Характерными реакциями, иллюстрирующими это свойство соединений свинца(IV), могут быть:

- окисление HCl до Cl_2 :

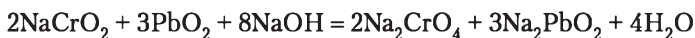


- окисление в кислой среде бесцветного иона Mn^{2+} до красно-фиолетового перманганат-иона:



Эту реакцию используют в аналитической химии для определения солей Mn^{2+} ;

- окисление в щелочной среде хромитов до хроматов (при сплавлении):

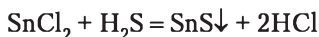
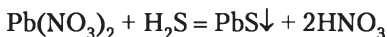


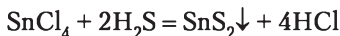
Для солей олова(IV), в отличие от солей свинца(IV), окислительные свойства не характерны, так как $E^0_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}} = +0,15$ В. Перевести соединения олова(IV) в соединения олова(II) можно лишь с помощью сильных восстановителей, например:



Металлическое олово можно получить из SnO_2 путем его восстановления водородом, оксидом углерода(II) CO , парами спирта, магнием, алюминием.

Общей особенностью катионов олова и свинца является чрезвычайно малая растворимость их сульфидов. Они не растворимы не только в воде, но и разбавленной хлороводородной (соляной) кислоте HCl . Образующиеся сульфиды имеют характерную черную PbS , коричневую SnS и желтую SnS_2 окраску:



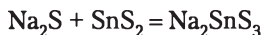
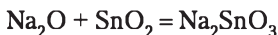


Сульфид свинца(IV) PbS_2 не существует в природе и не может быть получен синтетическим методом, так как ион Pb^{4+} является сильным окислителем, а ион S^{2-} — сильным восстановителем. При попытке получения PbS_2 происходит следующая окислительно-восстановительная реакция:

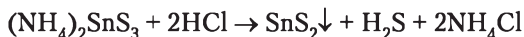


Отличительной особенностью сульфида олова(IV) SnS_2 является его растворимость в растворах щелочей и сульфидов щелочных металлов и аммония (Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Это связано с кислотным характером сульфида олова(IV).

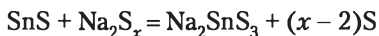
Взаимодействие основного и кислотного сульфидов сравнимо с взаимодействием основного и кислотного оксидов.



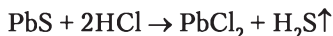
При этом образуются легкорастворимые соли тииоловяной кислоты H_2SnS_3 , которая в свободном виде неизвестна. При действии кислот на ее соли (тиостаннаты) выделяется сероводород и снова получается сульфид олова(IV):



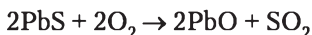
Сульфид олова(II) SnS не растворяется в щелочах, Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, так как не является кислотным сульфидом. SnS можно перевести в раствор, нагревая с полисульфидом натрия или аммония, при этом идет окисление Sn(II) до Sn(IV) с дальнейшим образованием соответствующей тиосоли:



Сульфид свинца(II) PbS нерастворим в воде, щелочах и разбавленных кислотах (кроме азотной). Хлороводородная (соляная) и серная (средней концентрации) кислоты выделяют сероводород из сульфида, а концентрированные кислоты-окислители окисляют сульфид свинца(II) до сульфата свинца:



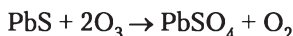
При прокаливании в потоке кислорода или воздуха происходит окисление атома серы и образуется оксид свинца(II):



Восстановить сульфид свинца до металлического свинца можно нагреванием в токе водорода:



Он легко окисляется озоном по схеме следующей реакции:



18.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Почему углерод образует больше химических соединений, чем другие элементы в Периодической системе, вместе взятые? Какой еще элемент обладает такими же особенностями? С чем это связано?

2. Какова природа химической связи атомов углерода с другими элементами Периодической системы?

3. Как можно объяснить, что для угольной кислоты известна только мета-форма, а для кремниевой — и мета-, и орто-формы?

4. Какая связь наиболее характерна для химии углерода и какая — для химии кремния?

5. За счет чего связь Si — O более прочна, чем связь C — O?

6. Почему фтороводородную (плавиковую) кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде?

7. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладает оксид кремния(II) SiO? Поясните это на примере его взаимодействия с гидроксидом натрия.

8. Как ведет себя олово в концентрированной и разбавленной азотной кислотах? Какие общие выводы при этом можно сделать?

9. Какие оксиды образуют олово и свинец при нагревании на воздухе? Какие выводы о химии этих элементов можно сделать на основании этого факта?

10. Для свинца, помимо PbO и PbO₂, известны оксиды Pb₂O₃ и Pb₃O₄. Как можно объяснить отсутствие подобных соединений для олова?

11. Какое соединение является более сильным окислителем: PbO₂ в кислой среде или плюмбат натрия Na₂[Pb(OH)₆] в щелочной? Чем это можно объяснить?

12. При взаимодействии олова с серной кислотой можно получить как SnSO_4 , так и $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. Как надо осуществлять взаимодействие для получения указанных соединений? Каковы особенности поведения SnSO_4 при нагревании?

13. Как можно получить PbSO_4 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$? Что можно сказать об отношении этих соединений к воде?

Тесты

1. Какие соединения образуются при окислении углерода концентрированной серной кислотой: а) H_2O ; б) CO ; в) CO_2 ; г) SO_2 ; д) H_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) в, д.

2. Какие соединения образуются при нагревании углерода с оксидом кальция CaO : а) CaC_2 ; б) CaCO_3 ; в) CO ; г) CO_2 ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в; 5) б, в.

3. Какие химические реакции используются в промышленности для получения сверхчистого (полупроводникового) кремния: а) $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$; б) $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$; в) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$; г) $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$; д) $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии кремния с раствором гидроксида натрия: а) Na_2SiO_3 ; б) H_2 ; в) H_2SiO_3 ; г) Na_4Si ; д) SiO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, в.

5. Какие соединения образуются при растворении кремния в смеси фтороводородной (плавиковой) HF и азотной кислот HNO_3 : а) H_2O ; б) NO ; в) $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$; г) SiO_2 ; д) SiF_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, г; 3) а, б; 4) б, г; 5) а, б, в.

6. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при действии на олово концентрированной азотной кислоты HNO_3 ?

Выберите правильный ответ: 1) нитрат олова(II) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; 2) нитрат олова(IV) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$; 3) α -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_2SnO_3); 4) β -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_2SnO_3); 5) реакция не идет.

7. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при взаимодействии хлорида олова(IV) SnCl_4 с водным раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

Выберите правильный ответ: 1) реакция не идет; 2) хлорид олова(II) SnCl_2 ; 3) гексахлорооловянная кислота $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$; 4) β -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_2SnO_3); 5) α -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (H_2SnO_3).

8. Какие соединения образуются в результате окислительно-восстановительной реакции хлорида олова(II) SnCl_2 с сернистой

кислотой H_2SO_3 в кислой среде (HCl): а) SnCl_4 ; б) $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$; в) H_2O ; г) S ; д) Cl_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) б, в, г.

9. Какое из перечисленных ниже соединений образуется при сплавлении свинца с гидроксидом калия KOH ?

Выберите правильный ответ: 1) плюмбит калия K_2PbO_2 ; 2) гидроксоплюмбит калия $\text{K}_2\text{PbO}(\text{OH})_2$; 3) гидроксид свинца(II) PbO ; 4) плюмбат калия K_2PbO_3 ; 5) гидроксоплюмбат калия $\text{K}_2\text{PbO}_2(\text{OH})_2$.

10. С какими кислотами свинец не взаимодействует при комнатной температуре: а) с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой HCl ; б) с разбавленной серной кислотой; в) с концентрированной серной кислотой; г) с разбавленной азотной кислотой; д) с уксусной кислотой CH_3COOH ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

18.3. Лабораторные работы

1. Получение оксида углерода(IV) CO_2 и его растворение в воде

Необходимые реактивы и принадлежности

- Мрамор;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- дистиллированная вода;
- установка для получения газа;
- универсальная индикаторная бумага;
- штатив.

Экспериментальная часть

Соберите простейшую установку для получения оксида углерода(IV) CO_2 , представленную на рис. 18.1 (а или б) или используйте аппарат Киппа. В первом случае применяется колба Вюрца (1), плотно закрываемая пробкой (3), а во втором — круглодонная колба (2), которая также закрывается пробкой со вставленной в нее газоотводной стеклянной трубкой (4). В обоих случаях конец газоотводной трубки опускается в пробирку с водой (5).

В реакционный сосуд (1) или (2) положите 3—4 маленьких кусочка мрамора, внесите 5 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Быстро закройте реакционный сосуд пробкой, конец газоотводной трубки опустите в пробирку с дистил-

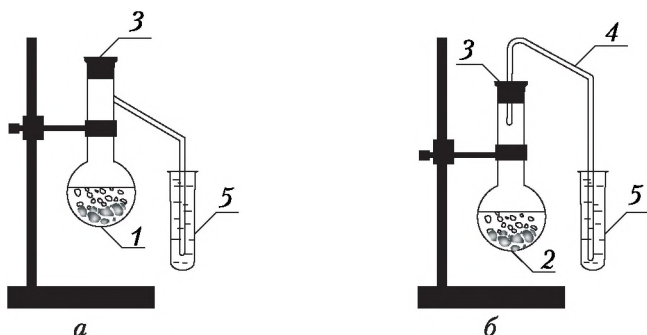


Рис. 18.1. Установки для получения оксида углерода(IV) CO_2 :

1 — колба Вюрца; 2 — колба; 3 — пробка; 4 — газоотводная трубка; 5 — пробирка

лированной водой. Пропускайте газ 2–3 мин, после чего проверьте pH полученного в пробирке раствора универсальной индикаторной бумагой.

Напишите схему равновесия, существующего в водном растворе оксида углерода(IV) CO_2 .

2. Тушение горящей лучинки оксидом углерода(IV) CO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- Прибор для получения оксида углерода(IV);
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- мрамор;
- приемная пробирка для сбора газа;
- лучинка;
- спички.

Экспериментальная часть

Заполните оксидом углерода(IV) CO_2 приемную пробирку для сбора газа, опустив в нее отводную трубку от прибора для получения углекислого газа, приведенного на рис. 18.1. Зажгите лучинку и внесите ее в приемную пробирку для сбора газа. Лучинка гаснет, так как диоксид углерода(IV) CO_2 не поддерживает горения.

3. Горение магния в оксиде углерода(IV) CO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- Прибор для получения оксида углерода(IV);
- мрамор;

- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- магниевая стружка;
- приемная колба для сбора газа;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- песок;
- спички.

Экспериментальная часть

Как в предыдущем опыте, получите оксид углерода(IV) CO_2 и заполните им приемную колбу для газа, дно которой покройте сантиметровым слоем песка. Возьмите щипцами кусочек стружки магния, подожгите ее пламенем горелки и внесите в приемную колбу, заполненную оксидом углерода(IV) CO_2 . Магний продолжает гореть, при этом слышно характерное потрескивание, а на стенках пробирки оседают частицы угля.

Напишите уравнение реакции горения магния в оксиде углерода(IV) CO_2 .

4. Соли угольной кислоты

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида кальция CaCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- мензурки;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- 1 моль/л раствор гидрокарбоната натрия NaHCO_3 ;
- пять пробирок;
- универсальная индикаторная бумага;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение нерастворимых солей угольной кислоты

В три пробирки налейте по 4–5 мл 1 моль/л растворов солей: в одну — хлорида кальция CaCl_2 , во вторую — хлорида бария BaCl_2 , в третью — нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В каждую из этих трех пробирок прилейте такой же объем 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдайте выпадение осадков.

Добавьте к осадкам по каплям концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Что наблюдается?

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения получения нерастворимых в воде карбонатов и их взаимодействия с хлороводородной (соляной) кислотой.

Б. Гидролиз солей угольной кислоты

В две пробирки налейте 4–5 мл 1 моль/л растворов солей: в одну — карбоната натрия Na_2CO_3 , во вторую — гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . С помощью универсальной индикаторной бумаги измерьте pH данных растворов.

Напишите в ионно-молекулярном и молекулярном виде уравнения гидролиза карбоната и гидрокарбоната натрия.

5. Взаимодействие кремния со щелочью

Необходимые реактивы и принадлежности

- Кремний;
- пробирка;
- мензурка;
- концентрированный раствор гидроксида калия;
- воронка.

Экспериментальная часть

Поместите в пробирку приблизительно 0,5–1 г порошка кремния и прилейте концентрированный раствор гидроксида калия. Наблюдайте энергичную реакцию их взаимодействия с образованием силиката калия K_2SiO_3 и выделением газообразного водорода H_2 .

Напишите уравнение проведенной реакции.

6. Получение геля кремниевой кислоты

Необходимые реактивы и принадлежности

- Концентрированный раствор силиката натрия Na_2SiO_3 ;
- пробирка;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- мензурка;
- воронка.

Экспериментальная часть

К 4–5 мл концентрированного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 добавьте 6–7 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Наблюдайте образование геля кремниевой кислоты H_2SiO_3 .

Напишите уравнение реакции. Объясните, почему формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 является условной, каков действительный состав геля?

7. Соли кремниевой кислоты (силикаты)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- 1 моль/л раствор хлорида никеля(II) NiCl_2 ;
- 1 моль/л раствор сульфата меди(II) CuSO_4 ;
- концентрированный раствор силиката натрия Na_2SiO_3 ;
- универсальная индикаторная бумага;
- четыре пробирки;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение нерастворимых силикатов

В три пробирки внести по 3—4 мл 1 моль/л растворов хлорида бария BaCl_2 , хлорида никеля(II) NiCl_2 и сульфата меди(II) CuSO_4 . Добавьте в каждую пробирку по 2—3 мл концентрированного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 .

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения проведенных реакций, отметьте цвет образовавшихся осадков.

Б. Гидролиз силиката натрия Na_2SiO_3

С помощью универсальной индикаторной бумаги установите pH насыщенного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 .

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение гидролиза.

Объясните, почему pH раствора Na_2SiO_3 более высокий, чем раствора Na_2CO_3 .

8. Получение олова и свинца

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида олова(II) SnCl_2 ;
- гранулированный цинк;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- две пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В одну пробирку внесите раствор 3—4 мл 1 моль/л раствора хлорида олова(II) SnCl_2 , а в другую — такое же количество 1 моль/л раствора нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

В каждую пробирку опустите по одной грануле цинка. Наблюдайте появление на гранулах мелких кристалликов металлического олова и свинца.

Напишите уравнения реакций и объясните их самопроизвольное протекание. Возможно ли протекание таких реакций, если гранулы цинка заменить на кусочки меди? Сформулируйте вывод.

9. Получение гидроксидов олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и свинца(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Исследование их кислотно-основных свойств

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида олова(II) SnCl_2 ;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 5%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 1 моль/л раствор азотной кислоты;
- гранулированный цинк;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- четыре пробирки;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение и исследование свойств гидроксида олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$

В двух пробирках получите гидроксид олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ взаимодействием 2—3 мл 1 моль/л раствора хлорида олова(II) SnCl_2 с таким же количеством 5%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для исследования свойств гидроксида олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в одну пробирку добавьте 4—5 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, в другую — столько же 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и взаимодействия его с раствором гидроксида натрия NaOH и хлороводородной (соляной) кислотой, учитывая, что в щелочном растворе образуется тетрагидроксостаннит олова $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

Б. Получение и исследование свойств гидроксида свинца(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$

Взаимодействием 2—3 мл 1 моль/л раствора нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с таким же количеством 5%-ного

раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получите в двух пробирках гидроксид свинца(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет осадка. Растворите осадок, добавляя в первую пробирку 3–4 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты, а во вторую — столько же 1 моль/л раствора гидроксида натрия.

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций получения гидроксида свинца(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и взаимодействия его с кислотой и щелочью.

Почему для растворения $\text{Sn}(\text{OH})_2$ можно использовать серную и хлороводородную (соляную) кислоту, а для растворения $\text{Pb}(\text{OH})_2$ нельзя?

Сформулировать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и свинца(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

10. Исследование кислотно-основных свойств гидроксида олова(IV) H_2SnO_3 и оксида свинца(IV) PbO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида олова(IV) SnCl_4 ;
- 5 моль/л раствор гидроксида натрия;
- 5 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- оксид свинца(IV) PbO_2 ;
- концентрированный раствор гидроксида натрия;
- пипетка;
- три пробирки;
- фарфоровый тигель;
- горелка Бунзена;
- пипетка;
- микрошпатель;
- спички.
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Исследование свойств гидроксида олова(IV) H_2SnO_3

В две пробирки внесите по 3–5 мл 1 моль/л раствора хлорида олова(IV) SnCl_4 и добавьте по каплям 5 моль/л раствор гидроксида натрия до появления осадков гидроксида олова(IV) H_2SnO_3 или α -оловянной кислоты. Растворите осадки, добавляя в первую пробирку 5–7 мл 5 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а во вторую — избыток 5 моль/л раствора гидроксида натрия.

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения получения гидроксида олова(IV) H_2SnO_3 и его взаимодействия с кислотой и с раствором щелочи.

Б. Исследование свойств оксида свинца(IV) PbO_2

В фарфоровый тигель внесите один микрошпатель оксида свинца(IV) PbO_2 , 6–8 мл концентрированного раствора гидроксида натрия и нагрейте тигель на горелке. После охлаждения отберите пипеткой в пробирку образовавшийся раствор гексагидроксоплюмбата(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ и добавьте к нему по каплям 5 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты до появления осадка оксида свинца(IV) PbO_2 темно-коричневого цвета.

Напишите уравнения реакций получения гексагидроксоплюмбата(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ и его взаимодействия с хлороводородной (соляной) кислотой. Какие свойства проявляет оксид свинца(IV) PbO_2 в этом опыте?

11. Гидролиз солей олова(II) и свинца(II)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид олова(II) SnCl_2 ;
- нитрат свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 1 моль/л раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
- дистиллированная вода;
- две пробирки;
- универсальная индикаторная бумага;
- стеклянная палочка;
- горелка Бунзена;
- микрошпатель;
- спички.

Экспериментальная часть

А. Гидролиз хлорида олова(II) SnCl_2

В пробирку с 3–4 мл дистиллированной воды прибавьте на микрошпателе несколько кристалликов хлорида олова(II) SnCl_2 . Размешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH раствора. Добавьте в пробирку еще 5–6 мл дистиллированной воды, отметьте образование осадка основной соли — хлорида гидроксоолова(II) $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.

Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова(II) SnCl_2 ? Проверьте свое заключение опытом. Напишите уравнения всех реакций. Укажите

тип гидролиза и pH среды. Объясните влияние добавления воды и кислоты на смещение химического равновесия при гидролизе этой соли.

Б. Гидролиз нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Поместите в пробирку с помощью микрошпателя несколько кристалликов нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 3–4 мл дистиллированной воды. Размешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения соли. Определите pH полученного раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Какова среда этого раствора? Нагрейте раствор в пламени горелки, добавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и снова нагрейте. Наблюдайте выпадение осадка основной соли карбоната свинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$. В какой кислоте растворяется этот осадок? Проверьте свое заключение на опыте.

Напишите уравнение гидролиза нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по первой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия Na_2CO_3 на этот процесс? Напишите уравнение совместного гидролиза нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и карбоната натрия Na_2CO_3 .

12. Окислительно-восстановительные свойства соединений свинца и олова

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида олова(II) SnCl_2 ;
- оксид свинца(IV) PbO_2 ;
- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- 1 моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- 1 моль/л раствор нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;
- четыре пробирки;
- пипетка;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор азотной кислоты HNO_3 ;
- раствор крахмала;
- стеклянная палочка;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Восстановление перманганата калия KMnO_4 хлоридом олова(II) SnCl_2

В пробирку с 2–3 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 добавьте для создания кислой среды 1–2 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а затем 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида олова(II) SnCl_2 . Что наблюдается?

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что образуются хлорид марганца(II) MnCl_2 и гексахлорооловянная кислота $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Определите стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

Б. Восстановление дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ хлоридом олова(II) SnCl_2

К 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида олова(II) SnCl_2 добавьте 1–2 мл 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты. К подкисленному раствору по каплям добавьте 1 моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдайте появление в растворе зеленой окраски, характерной для ионов Cr^{3+} .

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Определите стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

В. Окисление йодида калия KI оксидом свинца(IV) PbO_2

В пробирку внесите один микрошпатель оксида свинца(IV) PbO_2 , 3–5 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты и 5–6 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI . Нагрейте пробирку на горелке. Отметьте изменение цвета раствора. Перенесите стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8–10 каплями раствора крахмала. Отметьте появление синей окраски раствора. На образование какого вещества указывает появление этой окраски раствора крахмала?

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, определив стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

Г. Окисление нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ оксидом свинца(IV) PbO_2

В пробирку на кончике микрошпателя поместите оксид свинца(IV) PbO_2 , добавьте 6–8 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты и 1 мл 1 моль/л раствора нитрата марганца(II)

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Содержимое пробирки прокипятите, дайте раствору отстояться. Отметьте окраску полученного раствора.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что образовались марганцевая кислота HMnO_4 и соль свинца(II). Определите стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

13. Получение сульфидов олова и свинца и исследование их свойств

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида олова(II) SnCl_2 ;
- 1 моль/л раствор гексахлорооловянной кислоты $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- концентрированная азотная кислота;
- шесть пробирок;
- стеклянная палочка;
- воронки.

Экспериментальная часть

В три пробирки внесите по 2–3 мл 1 моль/л растворов следующих солей: в первую — хлорида олова(II) SnCl_2 , во вторую — гексахлорооловянной кислоты $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, в третью — нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 мл 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметьте образование сульфидов соответствующих металлов во всех пробирках, энергично перемешайте стеклянной палочкой их содержимое, после чего разделите каждый осадок на две части. К одной из них прибавьте избыток сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а к другой — концентрированную азотную кислоту. Во всех ли пробирках наблюдается растворение осадков?

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфидов олова и свинца и укажите их цвет. Напишите уравнение реакции сульфида олова(IV) SnS_2 с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Объясните, почему сульфид олова(II) SnS и сульфид свинца(II) PbS с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не взаимодействуют.

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии SnS , SnS_2 и PbS с концентрированной азотной кислотой, учитывая, что преимущественным продуктом восстановления кислоты является оксид азота(IV) NO_2 .

19. Группа 15. Азот, фосфор, мышьяк и его подгруппа

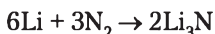
В состав группы 15 Периодической системы химических элементов входят: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi.

19.1. Теоретическая часть

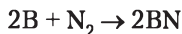
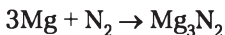
Все элементы группы 15 относятся к *p*-элементам и имеют на внешнем электронном уровне пять электронов (ns^2np^3), причем три из них не спарены. Азот N и фосфор P являются элементами-неметаллами, мышьяк As обладает *амфотерными* свойствами с преобладанием неметаллических свойств. Сурьму Sb и висмут Bi относят к металлам. Таким образом, элементы группы 15 Периодической системы элементов являются группой, где очень резко изменяются свойства: от типичного неметалла до типичного металла.

Атомы первых двух элементов, вступая в химические реакции, образуют ковалентные связи. Сурьма и висмут образуют в большей степени ионные гетероатомные соединения, где они присутствуют в роли катионов. В ряду элементов N — Bi снижается устойчивость соединений в степенях окисления +5. Если для атома азота устойчива высшая степень окисления +5, то для атома висмута +3.

В свободном состоянии азот химически инертен. При обычных условиях вследствие большой прочности молекулы азот реагирует только с литием, образуя нитрид лития:

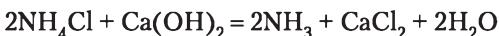


При нагревании до сравнительно невысоких температур он реагирует с некоторыми другими активными металлами (например, с кальцием, магнием) и неметаллами, также образуя *нитриды*:

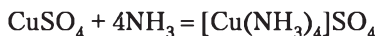
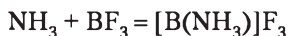


С большинством других элементов, например с водородом, азот реагирует при высокой температуре и в присутствии катализаторов. Наиболее важным нитридом водорода является аммиак NH_3 — в обычных условиях бесцветный газ, с резким запахом. Степень окисления азота в молекуле аммиака наименьшая и составляет -3 .

В лабораторных условиях газообразный аммиак NH_3 получают из солей аммония, при действии сильного основания, например:



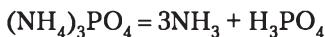
Полярные молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O). За счет неподеленной электронной пары атома азота аммиак NH_3 образует с ионами или молекулами, способными принимать электронную пару и имеющими свободную орбиталь на каком-либо атоме, комплексные соединения, например:



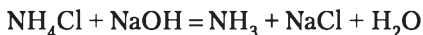
Кислоты реагирует с аммиаком в водном растворе с образованием солей аммония, таких как NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и т.д. Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Природа конечных продуктов термического разложения солей аммония в основном определяется свойствами аниона. Если анион происходит от кислоты-окислителя, то имеет место окисление аммиачного азота, например:



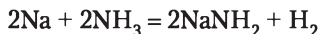
Из аммонийных солей кислот, не являющихся окислителями, при их термическом разложении выделяются аммиак и кислота:



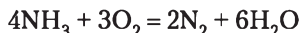
При обработке солей аммония щелочами также выделяется аммиак:



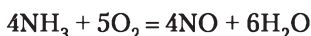
Газообразный аммиак реагирует с щелочными металлами с образованием *амидов*:



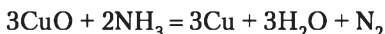
Поскольку атом азота в аммиаке имеет наименьшую степень окисления -3 , то аммиак проявляет только *восстановительные* свойства. Например, при горении аммиака образуются азот и вода:



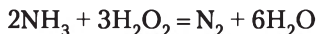
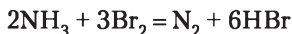
В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO:



Газообразный NH_3 восстанавливает оксиды тяжелых металлов до металлов при высокой температуре:

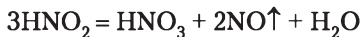


Аналогичные реакции с выделением азота протекают при взаимодействии аммиака с галогенами и пероксидом водорода:



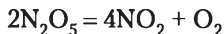
В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления от $+1$ до $+5$, образуя оксиды: N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 .

Степень окисления атома азота в кислотном оксиде N_2O_3 соответствует *азотистой кислоте* HNO_2 ($K_d = 5 \cdot 10^{-4}$), которая существует только в разбавленных водных растворах при температуре до $+5^\circ\text{C}$. При нормальных условиях она быстро разлагается:



Производными азотистой кислоты являются соли — *нитриты*, например NaNO_2 , KNO_2 и т.п. Учитывая то, что в нитритах азот имеет промежуточную степень окисления, а именно $+3$, эти соединения могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

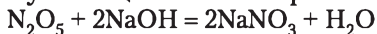
Азотный ангидрид N_2O_5 является сильным окислителем, взрывоопасен, часто взрывается без видимых причин. Уже при комнатной температуре азотный ангидрид необратимо разлагается:



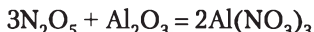
Он поглощает воду даже из влажного воздуха, образуя *азотную кислоту*:



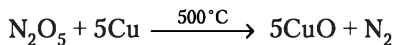
Взаимодействует со щелочами с образованием нитратов:



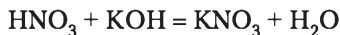
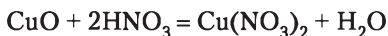
При незначительном нагреве с оксидом алюминия также образует нитрат:



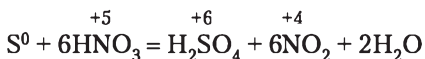
Окисляет медь до оксида:



Одним из важнейших производных азотного ангидрида N_2O_5 является азотная кислота HNO_3 , которая реагирует с основными оксидами и с основаниями, вытесняет слабые кислоты из их солей:

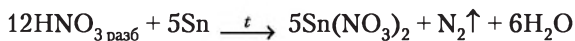
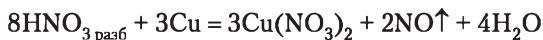


Азотная кислота является сильным окислителем и окисляет почти все металлы и неметаллы. Последние, как правило, переводятся ею в производные высшей степени окисления, например:



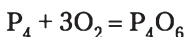
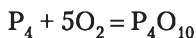
Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал и вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы (например, железо, алюминий, хром) пассивируются концентрированной азотной кислотой.

Обычно процесс восстановления HNO_3 протекает в нескольких параллельных направлениях, в результате чего получается смесь различных продуктов восстановления. Природа этих продуктов, их относительное содержание в смеси зависят от силы восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. В реакциях с металлами азотная кислота любой концентрации не выделяет водород, а восстанавливается до своих оксидов, молекулярного азота или аммиака (в кислой среде NH_4NO_3).

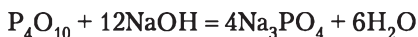
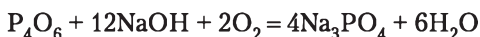
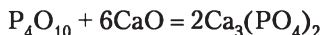
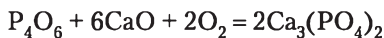
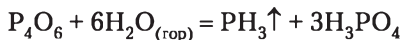


Подобно азоту, *фосфор* в соединениях, главным образом, ковалентен. Ионных соединений, подобных фосфидам Na_3P , Ca_3P_2 , очень мало. В отличие от азота, фосфор обладает свободными $3d$ -орбиталями с довольно низкими энергиями, что приводит к возможности образования донорно-акцепторных ковалентных связей.

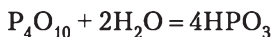
Фосфор химически активен, наибольшей активностью обладает белый фосфор, состоящий из молекул P_4 , красный и черный фосфор в химических реакциях гораздо пассивнее. Уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется. При горении фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора(V) P_2O_5 (точнее, его димер P_4O_{10}), при недостатке кислорода — в основном оксид фосфора(III) P_2O_3 (P_4O_6):



Оба кислотных оксида реагируют с водой, с основными оксидами и со щелочами. Взаимодействие P_4O_6 с горячей водой протекает как реакция диспропорционирования:



Наиболее характерен для фосфора оксид P_4O_{10} . При его гидратации сначала образуется *метафосфорная кислота* HPO_3 :

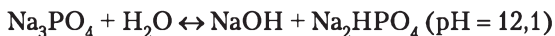


дальнейшая гидратация которой последовательно приводит к *пирофосфорной* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и *ортофосфорной* H_3PO_4 *кислотам*:



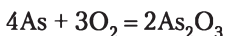
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 — одно из наиболее важных производных фосфора(V). Она образует бесцветные легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. В водной среде ортофосфорная кислота — кислота средней силы.

В отличие от азотной кислоты она не является окислителем и не разлагается при нагревании, что объясняется наибольшей устойчивостью степени окисления +5 из всех возможных для фосфора. Ортофосфорная кислота является трехосновной кислотой и в водном растворе имеет три ступени диссоциации. При взаимодействии H_3PO_4 со щелочами преимущественно образуются *дигидрофосфаты*, например NaH_2PO_4 , и *гидрофосфаты*, например Na_2HPO_4 , которые сильно гидролизованы в водных растворах. При этом pH среды при переходе от средней соли к кислой закономерно снижается:



Гидролиз дигидрофосфатов практически не осуществим, так как константа гидролиза меньше константы диссоциации по первой ступени.

Хотя по виду *мышьяк* напоминает металл, он все же скорее является неметаллом: не образует солей, например, с серной кислотой, но сам является *кислотообразующим элементом*. Поэтому этот элемент часто называют *полуметаллом*. Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. В сухом воздухе мышьяк устойчив, но во влажном тускнеет и покрывается пленкой черного оксида. При нагревании на воздухе выше 400 °С мышьяк горит, образуя мышьяковистый ангидрид As_2O_3 :

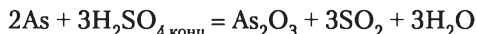


Чистый мышьяк достаточно инертен; вода, щелочи и кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на него не действуют. Разбавленная азотная кислота окис-

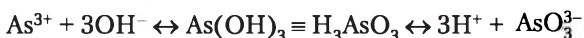
ляет его до *ортомышьяковистой кислоты* H_3AsO_3 , а концентрированная — до *ортомышьяковой* H_3AsO_4 :



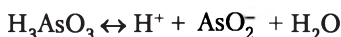
Крепкая серная кислота при нагревании переводит мышьяк в оксид As_2O_3 :



Оксид мышьяка(III) As_2O_3 — соединение *амфотерное* с преобладанием кислотных свойств. Его гидроксид $\text{As}(\text{OH})_3$ обладает аналогичными свойствами. Поэтому гидроксид часто записывают в виде мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 , известной лишь в растворе, в котором она диссоциирует по следующей схеме:



При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево и образуются соли катионов As^{3+} , а при добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получаются соответственно *арсениты* — соли с анионом AsO_3^{3-} . Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по схеме



причем получают соли слабой *метамышьяковистой кислоты* HAsO_2 .

В растворе мышьяковистой кислоты имеет место химическое равновесие по схеме



сильно смещенное влево, т.е. мета-форма резко преобладает над орто-формой. Кислотные свойства HAsO_2 выражены весьма слабо ($K_{\text{д}} = 7 \cdot 10^{-10}$), но все же гораздо сильнее отщепляющих диссоциации по схеме



основных свойств ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-15}$). Последние проявляются образованием AsOHSO_4 при растворении As_2O_3 в 100%-ной серной кислоте и $\text{As}(\text{HSO}_4)_3$ при растворении его в олеуме.

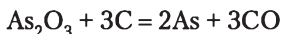
Большинство арсенитов производится от метамышьяковистой кислоты.

Соли кислородсодержащих кислот для As^{3+} в свободном состоянии вообще не выделены.

В воде растворимы только арсениты щелочных металлов и аммония. As_2O_3 и арсениты обычно являются восстановителями, например:



но могут быть и окислителями, например:



Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой среде окисляется значительно труднее.

Высший оксид As — мышьяковый ангидрид As_2O_5 — может быть получен осторожной дегидратацией *мышьяковой кислоты* H_3AsO_4 при 200°C :



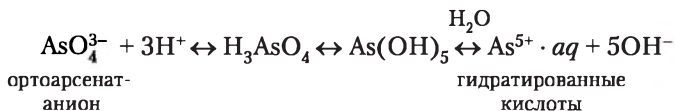
Мышьяковый ангидрид представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе и разлагающуюся при температуре выше 400°C до As_2O_3 и O_2 :



В воде As_2O_5 очень медленно растворяется, образуя гидраты. Подобно фосфорному ангидриду As_2O_5 дает три гидрата: H_3AsO_4 — *орто*-, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ — *пиро*- и HAsO_3 — *мета*-мышьяковую кислоту.

При температуре около 150°C мышьяковая кислота переходит в пиромышьяковую кислоту $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, а при температуре около 200°C — в метамышьяковую кислоту HAsO_3 .

Мышьяковая кислота более сильная, чем мышьяковистая ($K_{\text{д}_1} = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{д}_2} = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{д}_3} = 2,95 \cdot 10^{-12}$), и проявляет *амфотерность*, что схематично представлено ниже:



Мышьяковая кислота выделяется при обычных условиях из раствора в виде кристаллогидрата состава $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (т.е. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Отвечающие по составу *пиро*- $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ и *мета*-формам HAsO_3 мышьяковой кислоты гидраты при обезвоживании не образуются.

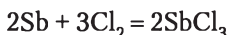
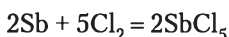
Соли мышьяковой кислоты (*арсенаты*) производятся, главным образом, от ортогидрата H_3AsO_4 и похожи по свойствам на соответствующие фосфаты. Подобно фосфатам арсенаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов и аммония. Известны соли, отвечающие метамышьяковой и пиромышьяковой кислотам; последние две кислоты в свободном состоянии не получены.

Окислительные свойства мышьяковой кислоты заметно проявляются лишь в кислой среде, причем она способна окислить HI до I_2 по обратимой реакции:

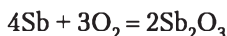


При нагревании мышьяка с серой получены сульфиды: оранжево-красный As_4S_4 и лимонно-желтый As_2S_3 . Бледно-желтый сульфид As_2S_5 получают косвенным образом, пропуская H_2S в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты H_3AsO_4 или ее солей. Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах.

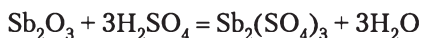
Сурьма проявляет по сравнению с мышьяком более выраженные металлические свойства. В химическом отношении сурьма малоактивна, на воздухе не окисляется вплоть до температуры плавления, с азотом и водородом не реагирует. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме. Металл активно взаимодействует с хлором и другими галогенами, образуя галогениды сурьмы:



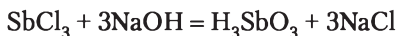
С кислородом сурьма взаимодействует при температуре выше 630°C с образованием триоксида сурьмы или сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 :



Оксид сурьмы(III) обладает *амфотерными* свойствами и реагирует со щелочами и кислотами:

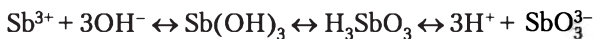


Гидроксид сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ получается в виде белого хлопьевидного осадка при действии щелочей на соли сурьмы(III):

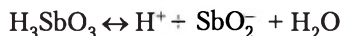


Он проявляет *амфотерные* свойства, т.е. легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах. При стоянии в воде легко переходит в кристаллический Sb_2O_3 . Для этого соединения характерен продукт частичного обезвоживания — $\text{SbO}(\text{OH})$. Отвечающий ему радикал SbO^+ (*антимонил*) часто входит как таковой в состав солей и играет в них роль одновалентных металлов.

Гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ способен диссоциировать одновременно по следующей суммарной схеме:



При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево и образуются соли катиона Sb^{3+} , а при добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получают соответственно *антимониты* — соли с катионом SbO_3^{3-} . Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по схеме



причем получают соли очень слабой *метасурьмянистой кислоты* HSbO_2 .

Для антимонитов щелочных металлов характерны типы соединений: $\text{Me}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, MeSbO_2 , $\text{Me}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ и $\text{Me}_2\text{Sb}_6\text{O}_{10}$. Преимущественно с калием и натрием образуются соли метасурьмянистой кислоты, например NaSbO_2 .

Соответствующая *метасурьмянистая кислота* (по аналогии с названиями фосфорных кислот) HSbO_2 не получена. Известны также *орто-* H_3SbO_3 и *пиросурьмянистые* $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_5$ кислоты. Последняя состоит как бы из двух кислот HSbO_2 и H_3SbO_3 .

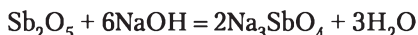
Устойчивость солей с катионом Sb^{3+} невелика. Известны лишь единичные представители этих соединений, например, такие как $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, SbPO_4 .

С точки зрения окислительно-восстановительных свойств сурьмянистая кислота не является типичным восстановителем, хотя ее окисление в щелочной среде происходит довольно легко.

Высший оксид сурьмы — *сурьмяный ангидрид* Sb_2O_5 — может быть получен осторожным нагреванием его гидрата при 275°C :



Желтый порошок сурьмяного ангидрида малорастворим в воде. Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 обладает, главным образом, *кислотными* свойствами:



и является окислителем:



В азотной кислоте ангидрид совершенно нерастворим, в хлороводородной (соляной) кислоте растворяется, хотя и медленно; при нагревании с хлоридом аммония (нашатырем) NH_4Cl способен улетучиваться.

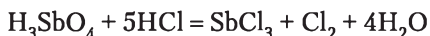
Для Sb_2O_5 определенные гидратные формы не характерны, и его белый аморфный осадок структурно может быть записан как $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Он изменяет свой состав в зависимости от условий синтеза и выделения. Известны три гидрата сурьмяного ангидрида, обладающих составом, отвечающим гидратам фосфорного ангидрида. *Ортосурьмяная кислота* H_3SbO_4 получается из Sb_2O_3 при окислении его концентрированной азотной кислотой. При 175 °C ортосурьмяная кислота превращается в *метасурьмяную кислоту* HSbO_3 . Оба гидрата — белые порошки, растворимые в водных растворах гидроксида калия и труднорастворимые в воде; при более сильном нагревании превращаются в ангидрид. *Пиросурьмяная кислота* $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ получается при действии горячей воды на пентахлорид сурьмы в виде белого осадка, который после высушивания на воздухе имеет состав $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при 100 °C превращается в безводную кислоту, которая при 200 °C и даже просто при стоянии под слоем воды со временем превращается в метасурьмяную кислоту. Пиросурьмяная кислота более растворима в воде, чем ортосурьмяная; она способна растворяться также в холодном водном растворе аммиака, к чему ортосурьмяная кислота не способна.

Соли известны только для мета- и пиросурьмяной кислот — *антимонаты*(V) или просто *антимонаты*. Натриевая и калиевая метасурьмяные соли (антимонаты) получают при сплавлении с соответствующей селитрой порошка металлической сурьмы (или из сернистой сурьмы). Обычно выделенный из раствора антимонат калия содержит воду $2\text{KSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соответствующая натриевая соль имеет состав $2\text{NaSbO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если растворить метасурьмяную кислоту в горячем водном растворе аммиака, то при охлаж-

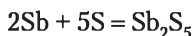
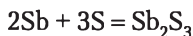
дении кристаллизуется аммонийная соль $(\text{NH}_4)\text{SbO}_3$, труднорастворимая на холоду.

Подобно фосфатам и арсенатам, антимонаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде.

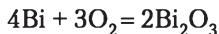
Окислительные свойства сурьмяной кислоты заметно проявляются лишь в кислой среде, причем она способна окислить HI до I_2 и даже HCl до Cl_2 :



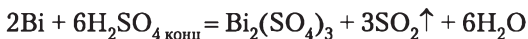
При сплавлении сурьмы с серой получают сульфиды сурьмы:



Висмут — серебристо-серый металл с розоватым оттенком, в сухом воздухе устойчив, во влажном наблюдается его поверхностное окисление. При нагревании выше температуры 1000°C он сгорает голубоватым пламенем с образованием оксида Bi_2O_3 :



Висмут нерастворим в воде. В ряду напряжений металлов он стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и хлороводородной (соляной) кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идет с выделением SO_2 и соответствующих оксидов азота(II):



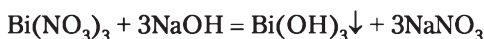
Висмут проявляет валентность 2, 3 и 5 (наиболее устойчивая 3). Соединения висмута низших валентностей имеют основной характер, высших — кислотный. Соединения пятивалентного висмута являются сильными окислителями.

Из кислородных соединений висмута наибольшее значение имеет оксид Bi_2O_3 , при нагревании меняющий свой желтый цвет на красно-коричневый. *Оксид висмута(III)* Bi_2O_3 нерастворим в воде, растворяется в сильных кислотах с образованием солей типа BiCl_3 и с большим трудом в концентрированных растворах щелочей. Поэтому считается, что Bi_2O_3 и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обладают основным характером

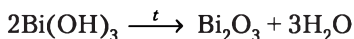
с незначительными признаками амфотерности, которые проявляются в склонности солей висмута к гидролизу с образованием кислородсодержащих частиц BiO^+ , называемых *висмутилом*:



Наилучшим способом получения оксида висмута считается взаимодействие растворов солей висмута(III), например нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или сульфата $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, с избытком раствора щелочи:



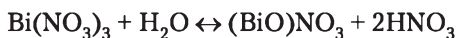
При этом в осадок выпадает гидроксид висмута(III), который затем обезвоживают прокаливанием:



Гидроксид висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — белый аморфный порошок получается, как приведено выше, действием водных растворов щелочей на соли висмута(III). Гидроксид висмута(III) имеет *амфотерный* характер. Однако его кислотная функция выражена столь слабо, что обнаруживается лишь по незначительной растворимости этого гидроксида в крепких растворах сильных щелочей. Он растворяется в глицерине, хлориде аммония и в минеральных кислотах.

Для висмута характерен продукт частичного обезвоживания гидроксида — $\text{BiO}(\text{OH})$. Отвечающий ему радикал — BiO^+ (висмутил) часто входит как таковой в состав солей и играет в них роль одновалентных металлов.

Так как $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обладает довольно сильными основными свойствами, устойчивость солей с катионом Bi^{3+} возрастает. В частности, соли кислородсодержащих кислот для As^{3+} в свободном состоянии вообще не выделены, для Sb^{3+} известны лишь единичные их представители, в то время как бесцветный пентагидрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с трехвалентным висмутом является наиболее доступным соединением висмута. Растворимые производные Bi^{3+} легко разлагаются водой с выделением основных солей. Нитрат висмута может быть получен растворением металла в HNO_3 . Эта соль хорошо растворима в эфире и в ацетоне. При растворении в воде происходит сильный гидролиз этой соли с выделением в осадок основных солей переменного состава. Часто образуется соль состава $(\text{BiO})\text{NO}_3$:

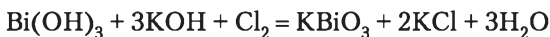


Нагревание кристаллогидрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сопровождается отщеплением не только воды, но и части азотной кислоты с образованием в остатке нитрата висмутила — $(\text{BiO})\text{NO}_3$.

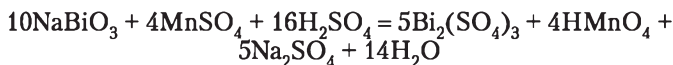
Бесцветные гигроскопичные кристаллы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ могут быть выделены из раствора, получающегося при взаимодействии висмута (или Bi_2O_3) с концентрированной серной кислотой. Сульфат висмута легко гидролизуетс водой. С сернокислыми солями некоторых одновалентных металлов он образует комплексные сульфаты типов $\text{Me}[\text{Bi}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{SO}_4)_3]$. Из карбонатов висмута известно только производное висмутила состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, осаждающееся под действием водных растворов Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на растворы солей висмута.

Параллельно с ослаблением кислотных и усилением основных свойств гидроксидов по ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ ослабляются восстановительные свойства, т.е. уменьшается тенденция элементов к переходу в соединения с их высшей валентностью. Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой окисляется значительно труднее. Сурьмянистая кислота типичным восстановителем не является, хотя окисление ее в щелочной среде протекает довольно легко. Напротив, гидроксид висмута может быть окислен только в сильнощелочной среде и наиболее сильными окислителями.

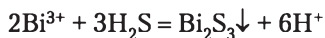
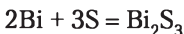
При действии сильных окислителей (Cl_2 и др.) на суспензию гидроксида висмута в концентрированном водном растворе NaOH или KOH образуются нерастворимые производные пятиявалентного висмута (*висмутаты*), окрашенные в цвета от фиолетового до желтого. Состав их более или менее близок к формулам NaBiO_3 или KBiO_3 :



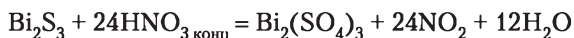
Висмутаты являются чрезвычайно сильными окислителями. В кислой среде двухвалентный марганец легко окисляется ими до семивалентного:



Весьма характерный для висмута *сульфид* Bi_2S_3 может быть получен как прямым взаимодействием элементов при нагревании, так и обменными реакциями солей висмута с сероводородом H_2S или сульфидом натрия Na_2S в растворах:



Полученный сухим путем (а также природный) Bi_2S_3 представляет собой серо-черное кристаллическое вещество. Из растворов Bi_2S_3 выделяется в виде коричнево-черного порошка. Этот сульфид нерастворим в воде, щелочах, сульфиде и полисульфиде аммония, а также в разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями). Для растворения сульфида висмута(III) наиболее целесообразно использовать горячую азотную кислоту:



19.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Чем объясняется химическая инертность газообразного азота?
2. Какие степени окисления проявляет атом азота в своих соединениях?
3. Почему молекула аммиака способна к образованию солей и комплексов с ионами металлов?
4. Чему равны валентность и степень окисления атома азота в ионе аммония? Какой химический элемент в ионе аммония является комплексообразователем?
5. Какой оксид азота и при каких условиях может быть получен прямым синтезом из элементов?
6. Какие вещества получаются при восстановлении и окислении азотистой кислоты?
7. В какие вещества превращаются неметаллы при действии на них концентрированной азотной кислоты? Какие металлы группы 15 растворяются в ней?
8. Какую смесь называют «царской водкой»? На чем основано ее окислительное действие?
9. В какой степени окисления наиболее устойчив атом фосфора?
10. Чему равна основность ортофосфористой кислоты? Сколько типов солей она образует и какие окислительно-восстановительные свойства для них характерны?
11. Какая форма фосфорной кислоты является последней стадией гидратации P_2O_5 ? Какие фосфаты растворимы в воде?

12. Как относятся элементы подгруппы мышьяка к минеральным кислотам, к щелочам (растворам и расплавам)? Объясните эти факты.

13. Охарактеризуйте отношение элементов подгруппы мышьяка к разбавленной и концентрированной азотной кислоте. Какие общие выводы о химии мышьяка, сурьмы и висмута при этом можно сделать?

14. До каких оксидов окисляются при нагревании на воздухе и в кислороде мышьяк, сурьма и висмут? Чем это объясняется?

15. Охарактеризуйте закономерности изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в рядах оксидов и гидроксидов элементов подгруппы мышьяка для степеней окисления +3 и +5. Приведите наиболее типичные примеры.

Тесты

1. С каким из перечисленных ниже веществ реагирует азот при комнатной температуре?

Выберите правильный ответ: 1) кислород; 2) водород; 3) фтор; 4) хлор; 5) литий.

2. В результате реакций разложения каких веществ может быть получен азот в лаборатории: а) NH_4NO_2 ; б) NH_4NO_3 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; д) Na_2HPO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, г; 3) в, г; 4) а, в; 5) а, б, в.

3. Какие соединения образуются при восстановлении оксида меди(II) CuO аммиаком NH_3 : а) Cu ; б) N_2O ; в) NO_2 ; г) N_2 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, в, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

4. На какие из перечисленных ниже соединений разлагается при нагревании и под действием света концентрированная азотная кислота HNO_3 конц?

Выберите правильный ответ: 1) оксид азота(V) N_2O_5 и воду; 2) оксид азота(IV) NO_2 и воду; 3) оксид азота(II) NO и воду; 4) оксид азота(IV) NO_2 , кислород и воду; 5) оксид азота(II) NO , кислород и воду.

5. Какие из перечисленных ниже соединений образуются при действии концентрированной азотной кислоты HNO_3 конц на серу?

Выберите правильный ответ: 1) сернистая кислота H_2SO_3 ; 2) тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 3) серная кислота; 4) сероводород H_2S ; 5) реакция не идет.

6. Какое из перечисленных ниже соединений, кроме хлороводородной (соляной) кислоты HCl , образуется при гидролизе хлорида фосфора(III) PCl_3 в холодной воде?

Выберите правильный ответ: 1) фосфористая кислота H_3PO_3 ; 2) фосфорноватистая кислота H_3PO_2 ; 3) ортофосфорная кислота H_3PO_4 ; 4) метафосфорная кислота HPO_3 ; 5) пиррофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

7. Какие из перечисленных ниже соединений используются на конечной стадии восстановления из своих оксидов мышьяка и сурьмы?

Выберите правильный ответ: 1) водород; 2) магний; 3) кальций; 4) уголь; 5) оксид углерода(II) CO .

8. Какие соединения образуются в результате взаимодействия мышьяка с концентрированной азотной кислотой $\text{HNO}_{3\text{конц}}$: а) NO ; б) NH_4NO_3 ; в) AsH_3 ; г) H_3AsO_3 ; д) H_3AsO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются в результате взаимодействия хлорида мышьяка(III) AsCl_3 с избытком гидроксида калия KOH : а) K_3AsO_3 ; б) K_3AsO_4 ; в) AsH_3 ; г) H_2O ; д) KCl ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

10. Какие соединения образуются в результате гидролиза хлорида висмута(III) BiCl_3 : а) HCl ; б) HClO_2 ; в) HClO_3 ; г) $\text{Bi}(\text{OH})_3$; д) BiOCl ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

19.3. Лабораторные работы

1. Получение азота разложением нитрита аммония NH_4NO_2

Необходимые реактивы и принадлежности

- Насыщенный раствор нитрита натрия NaNO_2 ;
- насыщенный раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
- колба Вюрца;
- капельная воронка;
- водяной холодильник;
- аллонж и приемник;
- лучинка;
- горелка Бунзена;
- спички.

Экспериментальная часть

Соберите установку для получения газов, представленную на рис. 18.1. В колбу Вюрца поместите 15 мл насыщенного раствора нитрита натрия NaNO_2 . Нагрейте содержимое колбы почти до кипения, а затем очень осторожно через

капельную воронку, вставленную сверху (в горло) колбы Вюрца, небольшими порциями прилейте 15 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Соберите выделяющийся газ в приемник методом вытеснения воды. Внесите зажженную лучинку в приемник с газом. Лучинка гаснет, так как азот не поддерживает горения.

Напишите уравнение реакции получения азота, учитывая, что сначала по обменной реакции образуется нитрит аммония NH_4NO_2 , который при нагревании разлагается на воду и азот.

2. Получение и обнаружение аммиака NH_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид аммония NH_4Cl ;
- гранулированный гидроксид натрия;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- пробирка;
- горелка Бунзена;
- универсальная индикаторная бумага;
- стеклянная палочка;
- микрошпатель;
- спички.

Экспериментальная часть

С помощью микрошпателя поместите в пробирку немного кристаллического хлорида аммония NH_4Cl и добавьте несколько гранул гранулированного гидроксида натрия. Смесь осторожно нагрейте на горелке.

Выделение аммиака NH_3 установите с помощью влажной универсальной индикаторной бумаги или с помощью стеклянной палочки, смоченной концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой.

Напишите уравнения реакций образования аммиака NH_3 и белого «дыма» NH_4Cl около стеклянной палочки.

3. Восстановительные свойства аммиака NH_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 25%-ный раствор аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- бромная вода;
- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;

- спички;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Возьмите две пробирки. В одну налейте 2–3 мл бромной воды, а в другую — такое же количество 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 . В каждую пробирку добавьте по 3–4 мл 25%-ного раствора аммиака в воде $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворы слегка подогрейте до изменения окраски в обеих пробирках.

Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что в каждой аммиак окисляется до свободного азота N_2 , а во второй пробирке образуется осадок бурого цвета оксида марганца(IV) MnO_2 .

4. Окислительные и восстановительные свойства нитритов

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор нитрита калия KNO_2 ;
- 1 моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- две пробирки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Окислительные свойства нитритов

Внесите в пробирку 2–4 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI и столько же 1 моль/л раствора серной кислоты. Добавьте 2–4 мл 1 моль/л раствора нитрита калия KNO_2 . Чем вызвано побурение раствора?

Составьте окислительно-восстановительные уравнения реакций: а) нитрита калия KNO_2 с йодидом калия KI в присутствии серной кислоты, учитывая, что KNO_2 восстанавливается до оксида азота(II) NO , а йодид калия KI окисляется до свободного йода I_2 ; б) окисления образующегося оксида азота(II) NO кислородом воздуха на выходе из пробирки. Первую реакцию уравнийте методом полуреакций.

Б. Восстановительные свойства нитритов

2–3 мл 1 моль/л раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в пробирке подкислите 1 мл концентрированной серной

кислоты и добавьте 4–6 мл 1 моль/л раствора нитрита калия KNO_2 . Отметьте изменение окраски раствора вследствие перехода Cr(VI) в Cr(III) . Как изменилась степень окисления атома азота?

Напишите соответствующие электронные и молекулярное уравнения реакции. Объясните причину окислительно-восстановительной двойственности нитритов.

5. Окислительные свойства азотной кислоты HNO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

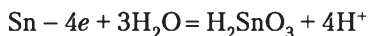
- Концентрированная азотная кислота;
- 0,1 моль/л раствор азотной кислоты;
- гранулированное олово;
- два железных гвоздя;
- насыщенный раствор сульфата меди CuSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор сульфата железа(II) FeSO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор роданида аммония NH_4SCN ;
- дистиллированная вода;
- наждачная бумага;
- фильтровальная бумага;
- пять пробирок;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Концентрированная азотная кислота HNO_3 конц

1. В пробирку поместите кусочек гранулированного олова и прилейте 3–4 мл концентрированной азотной кислоты. Наблюдайте цвет выделяющегося газа **под тягой**.

Составьте электронные и молекулярное уравнения реакций, имея в виду, что олово при этой реакции окисляется в оловянную кислоту H_2SnO_3 :



2. Тщательно очистите два железных гвоздя от ржавчины, промойте их водой и вытрите досуха фильтровальной бумагой. Осторожно погрузите один гвоздь в пробирку с концентрированной азотной кислотой HNO_3 конц.

В две пробирки налейте 3–4 мл насыщенного раствора сульфата меди(II) CuSO_4 . Через 3–4 мин осторожно выньте гвоздь из азотной кислоты и погрузите его в раствор CuSO_4 .

Одновременно во вторую пробирку с таким же количеством насыщенного раствора сульфата меди(II) CuSO_4 погрузите второй гвоздь, не обработанный концентрированной азотной кислотой. Наблюдайте, в какой из пробирок протекает реакция восстановления меди. Какая пленка защищает металл от дальнейшего окисления, т.е. пассивирует его? Напишите уравнения реакций.

Б. Разбавленная азотная кислота HNO_3 разб.

В две пробирки налейте по 2–3 мл свежеприготовленного 0,1 моль/л раствора сульфата железа(II) FeSO_4 . В одну из них добавьте такой же объем 0,1 моль/л раствора азотной кислоты, прокипятите раствор в течение 2–3 мин и затем охладите. В обе пробирки введите по 2–3 капли 0,1 моль/л раствора роданида аммония NH_4SCN . Почему раствор окрасился в красный цвет только в одной пробирке?

Составьте соответствующие уравнения реакций.

6. Окислительные свойства нитрата калия KNO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Нитрат калия KNO_3 ;
- гранулированный гидроксид калия;
- оксид марганца(IV) MnO_2 ;
- тигель;
- горелка Бунзена;
- спички;
- треножник;
- асбестовая сетка;
- микроштатель.

Экспериментальная часть

В тигель поместите с помощью шпателя немного кристаллического нитрата калия KNO_3 и несколько гранул гидроксида калия. Расплавьте смесь на пламени горелки и добавьте в нее немного оксида марганца(IV) MnO_2 . Наблюдайте образование в расплаве манганата калия K_2MnO_4 , имеющего красивую окраску цвета морской волны или бирюзы.

Составьте уравнение реакции, подберите коэффициенты методом полуреакций.

7. Взаимодействие фосфорного ангидрида P_2O_5 с водой

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид фосфора(V) P_2O_5 ;
- дистиллированная вода;

- индикатор лакмус;
- пробирка;
- микрошпатель;
- мензурка.

Экспериментальная часть

Налейте в пробирку 5–10 мл дистиллированной воды, добавьте 2–3 капли индикатора лакмуса и внесите с помощью микрошпателя немного оксида фосфора(V) P_2O_5 . При растворении оксида фосфора(V) P_2O_5 в воде слышится сильное шипение, цвет раствора становится красным в результате образования метафосфорной кислоты HPO_3 .

Напишите уравнение проведенной реакции.

8. Осаждение малорастворимых фосфатов серебра

Необходимые реактивы и принадлежности

- 0,1 Моль/л раствор нитрата серебра $AgNO_3$;
- 1 моль/л раствор динатрийфосфата Na_2HPO_4 ;
- три пробирки;
- 1 моль/л раствор пирогосфата натрия $Na_2H_2P_2O_7$;
- 1 моль/л раствор метафосфата натрия $NaPO_3$;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В три пробирки налейте по 2–3 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и прилейте последовательно следующие 1 моль/л растворы: в первую пробирку — динатрийфосфата Na_2HPO_4 ; во вторую — пирогосфата натрия $Na_2H_2P_2O_7$; в третью — метафосфата натрия $NaPO_3$. В первом случае выпадает желтый осадок, в остальных двух случаях появляются белые осадки соответствующих фосфатов серебра, так как произведения растворимости этих соединений очень малы.

Составьте уравнения соответствующих реакций.

9. Гидролиз фосфата натрия Na_3PO_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор фосфата натрия Na_3PO_4 ;
- пробирка;
- универсальная индикаторная бумага;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 4–5 мл 1 моль/л раствора фосфата натрия Na_3PO_4 и с помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH этого раствора.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения ступенчатого гидролиза этой соли. Используя табличные значения констант ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$), вычислите константу гидролиза и степень гидролиза в этом растворе по каждой ступени.

Приведите все уравнения реакций и все расчеты. Укажите, какая из ступеней гидролиза имеет практическое значение, а какие можно в общем случае не учитывать.

10. Кислотно-основные свойства мышьяковистого ангидрида As_2O_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид мышьяка(III) As_2O_3 ;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- две пробирки;
- 5 моль/л раствор гидроксида натрия;
- микрошпатель;
- стеклянная палочка;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Возьмите две пробирки. В одну налейте 2–3 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты, в другую — такой же объем 5 моль/л раствора гидроксида натрия. В каждую пробирку с помощью микрошпателя внесите небольшое количество оксида мышьяка(III) (мышьяковистого ангидрида) As_2O_3 и энергично перемешайте смесь стеклянной палочкой. В обеих пробирках наблюдается растворение оксида мышьяка(III) As_2O_3 с образованием бесцветных растворов соответственно хлорида мышьяка(III) AsCl_3 и арсенита натрия $\text{Na}_3[\text{As}(\text{OH})_6]$.

Напишите уравнения проведенных реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах оксида мышьяка(III) As_2O_3 .

11. Окислительно-восстановительные свойства мышьяковистого ангидрида As_2O_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- Оксид мышьяка(III) As_2O_3 ;
- уголь;
- йодная вода;
- ступка с пестиком;
- две длинные и узкие пробирки;
- микрошпатель;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурка;
- воронка.

Экспериментальная часть

А. Окислительные свойства

Разотрите в ступке 2—3 г угля с небольшим количеством оксида мышьяка(III) As_2O_3 , взятым с помощью микрошпателя. Поместите эту смесь в узкую длинную пробирку и нагрейте в пламени горелки. При этом оксид мышьяка(III) As_2O_3 сначала частично возгоняется и оседает в холодной части пробирки. Затем появляется зеркальный налет возгонявшегося мышьяка As.

Напишите уравнение проведенной окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты с помощью соответствующих электронных уравнений.

Б. Восстановительные свойства

В пробирку налейте 2—3 мл йодной воды и добавьте с помощью микрошпателя небольшое количество оксида мышьяка(III) As_2O_3 . Через 1—2 мин окраска йода I_2 исчезает.

Напишите уравнение проведенной окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты с помощью соответствующих электронных уравнений.

12. Осаждение арсенита Ag_3AsO_3 и арсената серебра Ag_3AsO_4

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1%-ный раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- 1 моль/л раствор арсенита натрия Na_3AsO_3 ;
- 1 моль/л раствор арсената натрия Na_3AsO_4 ;

- две пробирки;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Налейте в две пробирки 2–3 мл 1%-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 и прибавьте в одну пробирку 1–2 мл 1 моль/л раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , а в другую такое же количество 1 моль/л раствора арсената натрия Na_3AsO_4 . При этом образуются желтый и коричневый осадки арсенита Ag_3AsO_3 и арсената серебра Ag_3AsO_4 .

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проведенных обменных реакций.

13. Получение и свойства сульфидов мышьяка(III) As_2S_3 и (V) As_2S_5

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор арсенита натрия Na_3AsO_3 ;
- 1 моль/л раствор арсената натрия Na_3AsO_4 ;
- четыре пробирки;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Налейте в две пробирки по 2–3 мл 1 моль/л растворов арсенита Na_3AsO_3 и арсената натрия Na_3AsO_4 , подкислите их 1 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты и прибавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Хорошо перемешайте оба раствора. В первой пробирке практически сразу, а во второй постепенно образуются желтые осадки соответствующих сульфидов мышьяка, а именно As_2S_3 и As_2S_5 .

Небольшие порции полученных осадков перенесите в чистые пробирки и добавьте к ним при перемешивании большой избыток 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В обеих пробирках происходит растворение осадков с образованием светло-желтых растворов тиоарсенита $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ и тиоарсената натрия $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$. Подкислите эти растворы 1 мл 1 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты. При этом в осадок снова выпадают соответствующие сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_2S_5 .

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций. Сделайте вывод о свойствах сульфидов мышьяка(III) As_2S_3 и (V) As_2S_5 .

14. Окислительные свойства пятивалентного мышьяка

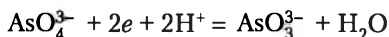
Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор арсената натрия Na_3AsO_4 ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- пробирка;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 1—2 мл 1 моль/л раствора арсената натрия Na_3AsO_4 и 2 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Добавьте 1—2 мл 1 моль/л раствора йодида калия KI . При этом раствор буреет за счет образования молекулярного йода I_2 .

Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, имея в виду, что анион AsO_4^{3-} восстанавливается до AsO_3^{3-} :



15. Получение гидроксидов сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и исследование их свойств

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида сурьмы(III) SbCl_3 ;
- 1 моль/л раствор нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$;
- 15%-ный раствор азотной кислоты;
- мензурки;
- 5 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 5 моль/л раствор гидроксида натрия;
- четыре пробирки;
- воронки;
- микропипетка.

Экспериментальная часть

А. Гидроксид сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$

В пробирку налейте 2—3 мл 1 моль/л раствора хлорида сурьмы(III) SbCl_3 . К нему по каплям добавьте 5 моль/л

раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка (избегать избытка щелочи). Дайте осесть осадку, слейте с него жидкость и распределите его в две пробирки. В одну из них прилейте 2–3 мл 5 моль/л раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а в другую 2–3 мл 5 моль/л раствора гидроксида натрия. В обоих случаях добейтесь полного растворения осадков.

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения проведенных реакций. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Б. Гидроксид висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$

В пробирку налейте 2–3 мл 1 моль/л раствора нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и по каплям добавьте 5 моль/л раствор гидроксида натрия. Наблюдайте выпадение осадка белого цвета. Дайте осадку осесть, затем слейте с него жидкость и распределите осадок в две пробирки. В одну из них налейте 2–3 мл 15%-ного раствора азотной кислоты, а в другую — столько же 5 моль/л раствора гидроксида натрия. Почему с кислотой гидроксид висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ взаимодействует, а со щелочью нет?

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций получения гидроксида висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и его взаимодействия с азотной кислотой.

16. Гидролиз солей сурьмы(III) и висмута(III)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида сурьмы(III) SbCl_3 ;
- 1 моль/л раствор нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$;
- концентрированная азотная кислота;
- дистиллированная вода;
- воронки;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- универсальная индикаторная бумага;
- мензурки;
- стеклянная палочка;
- микропипетка.

Экспериментальная часть

В две пробирки налейте 1–2 мл 1 моль/л растворов хлорида сурьмы(III) SbCl_3 и нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. Определите реакцию раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. В каждую пробирку добавьте

по каплям дистиллированную воду, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Наблюдайте помутнение растворов и выпадение осадков основных солей SbOCl и BiONO_3 .

Затем прибавьте в пробирку с осадком SbOCl по каплям концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты, а в пробирку с осадком BiONO_3 также по каплям концентрированной азотной кислоты HNO_3 . При этом осадки растворяются. Снова прилейте воду, наблюдается вторичное образование осадков. Объясните это явление.

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения следующих реакций: а) гидролиза хлорида сурьмы(III) SbCl_3 и нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в две ступени с образованием основных солей — хлорида дигидроксосурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ и нитрата дигидроксовисмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$; б) разложения основных солей с образованием оксохлорида сурьмы(III) SbOCl и оксонитрата висмута(III) BiONO_3 ; в) растворения осадков оксоослей при приливании кислот.

Объясните причину гидролиза солей сурьмы(III) и висмута(III), а также укажите, какая из солей гидролизуется в большей степени и почему.

17. Получение и изучение свойств сульфидов сурьмы(III) Sb_2S_3 и висмута(III) Bi_2S_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида сурьмы(III) SbCl_3 ;
- 1 моль/л раствор нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- стеклянная палочка;
- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение и изучение свойств сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3

В пробирку с 2–3 мл 1 моль/л раствора хлорида сурьмы(III) SbCl_3 прибавьте 5–8 мл 1 моль/л раствора

сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обратите внимание на яркую окраску образующегося сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 . После отстаивания осадка слейте с него жидкость и добавьте избыток 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Перемешивая осадок стеклянной палочкой, наблюдайте его растворение с образованием сульфосоли Na_3SbS_3 . К полученному раствору прибавьте 1 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты HCl . При этом снова образуется сульфид сурьмы(III) Sb_2S_3 и выделяется газ с характерным запахом. По запаху определите, какой газ выделяется.

Составьте уравнения реакций: а) получения сульфида сурьмы(III) Sb_2S_3 ; б) его растворения в сульфиде аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) разложения тиосоли Na_3SbS_3 хлороводородной (соляной) кислотой. Приведите общее название всех сульфидов, растворяющихся в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония. Объясните причину неустойчивости тиокислот.

Б. Получение и изучение свойств сульфида висмута(III) Bi_2S_3

В пробирку с 2–3 мл 1 моль/л раствора нитрата висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ прибавьте 5–8 мл 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обратите внимание на окраску образующегося сульфида висмута(III) Bi_2S_3 . Подействуйте на осадок избытком 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. При этом осадок не растворяется.

Слейте раствор с осадка и подействуйте на него концентрированной азотной кислотой. Осадок растворяется (для ускорения реакции пробирку можно подогреть на пламени горелки).

Составьте уравнения реакций получения сульфида висмута(III) Bi_2S_3 и его взаимодействия с азотной кислотой, имея в виду, что вторая реакция является окислительно-восстановительной, в которой образуются нитрат висмута(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, серная кислота и оксид азота(II) NO . Уравняйте реакцию методом полуреакций. Объясните, почему сульфид висмута(III) Bi_2S_3 не образует тиосоль при взаимодействии с раствором сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

20. Группа 16. Халькогены

В состав группы 20 Периодической системы химических элементов входят: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po.

20.1. Теоретическая часть

Общее название элементов группы 16 — *халькогены* (греч. *chalkos* — медь и *genos* — рожденный, т.е. *рождающие медные руды*) обусловлено тем, что в природе они встречаются чаще всего в форме соединений меди (оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов).

В основном состоянии атомы халькогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными *p*-электронами.

При переходе от кислорода к полонию размер атомов увеличивается, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшается. По электроотрицательности атом кислорода уступает лишь атому фтора. Кислород, сера и селен относятся к типичным неметаллам.

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

Устойчивость соединений с высшей степенью окисления атомов этой группы уменьшается от теллура к полонию.

Свойства кислорода, как и других элементов второго периода, отличаются от свойств более тяжелых аналогов. Для кислорода характерно образование кратных ($\sigma + \pi$) связей, для серы и ее аналогов — образование одинарных цепных связей – Э – Э – Э –. Это явление называют *катенацией*.

Катенация ярко выражена у серы, селена и теллура. Для них известны многочисленные линейные и циклические молекулярные формы, образованные цепочками

– Э – Э –. Методами хроматографии идентифицированы циклы S_n , где $6 < n < 23$. Для кислорода катенация ограничивается небольшим числом нестойких соединений, например O_3 , O_4F_2 . В соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру увеличиваются восстановительные свойства, а в соединениях с положительными степенями окисления — окислительные.

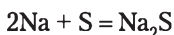
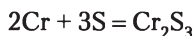
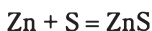
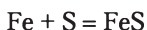
Химическое взаимодействие между атомами одной группы Периодической системы элементов, близкими по электронному строению, как, например, кислород и сера, можно объяснить только значительной разницей в электроотрицательности атомов (3,5 у атомов кислорода и 2,5 у атомов серы) и относительно очень малыми размерами атомов кислорода, что позволяет получить электронный октет именно атомам кислорода с образованием ковалентной связи с атомами серы.

Кислород образует химические соединения со всеми элементами, кроме легких благородных газов (группа 18). Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно. Исключение составляют тяжелые благородные газы, галогены, золото и платина. Их соединения с кислородом получают косвенным путем. Почти все реакции кислорода с другими веществами — *реакции окисления* — экзотермичны, т.е. сопровождаются выделением энергии. Такие процессы называются *горением*. В образующихся соединениях кислород, как правило, проявляет степень окисления -2 .

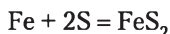
Химические свойства соединений кислорода с элементами различных групп подробно изложены в соответствующих главах. Полоний является радиоактивным элементом и в лабораторном практикуме не используется. Таким образом, в настоящей главе основное внимание уделено свойствам серы, а также селена и теллура.

В соединениях *сера* проявляет степени окисления -2 , $+2$, $+4$, $+6$. Химическая активность серы при нормальных условиях невелика, но при нагревании сера достаточно активно проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.

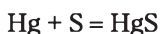
Металлы (активные восстановители) сера окисляет при нагревании, образуя *сульфиды*. При этом такие металлы, как хром и железо, сера окисляет до ближайшей возможной степени окисления:



При избытке серы могут образовываться *дисульфиды металлов*, в которых степень окисления атомов серы равна -1 :



Для осуществления реакций взаимодействия серы с большинством металлов ее необходимо предварительно расплавлять. Единственный металл, с которым сера взаимодействует уже при комнатной температуре, — ртуть. Это свойство используется в лабораториях для удаления случайно разлитой ртути, пары которой токсичны:

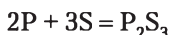
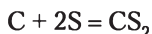


С водородом сера взаимодействует только при нагревании ($150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием *сероводорода*:

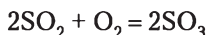
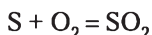


При температуре выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ происходит обратная реакция — распад полученного вещества.

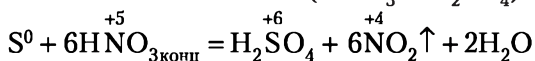
Другие неметаллы, электроотрицательность которых ниже, чем у атомов серы, окисляются ею при нагревании без доступа воздуха:



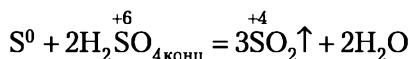
В реакциях с сильными окислителями сера проявляет *восстановительные свойства*. Сера сгорает в атмосфере кислорода с образованием оксида серы(IV) SO_2 . При высоких температурах и в присутствии катализаторов (Pt или V_2O_5) оксид серы(IV) SO_2 окисляется до оксида серы(VI) SO_3 :



Как восстановитель сера реагирует с концентрированными кислотами-окислителями (HNO_3 и H_2SO_4):



окислитель	$N^{+5} + \bar{e} = N^{+4}$	6
восстановитель	$S^0 - 6\bar{e} = S^{+6}$	1



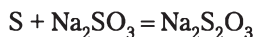
окислитель	$S^{+6} + 2\bar{e} = S^{+4}$	2
восстановитель	$S^0 - 4\bar{e} = S^{+4}$	1

Подобно галогенам при нагревании сера растворяется в щелочах, при этом происходит реакция *диспропорционирования*:



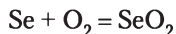
окислитель	$S^{+6} + 2\bar{e} = S^{-2}$	2
восстановитель	$S^0 - 4\bar{e} = S^{+4}$	1

Необычное свойство серы — способность растворяться в концентрированном водном растворе сульфита натрия с образованием *тиосульфата натрия* (закрепитель в фотографии):



Следующий представитель элементов группы 16, *селен*, устойчив на воздухе. Кислород, вода, хлороводородная (соляная) и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Селен в соединениях имеет степени окисления -2 , $+2$, $+4$, $+6$.

Поскольку селен является аналогом серы, его так же, как и серу, можно сжечь на воздухе. Он горит синим пламенем, распространяя характерный запах гнилой редьки. В результате сгорания селена образуется твердый диоксид SeO_2 белого цвета:



SeO_2 является ангидридом *селенистой кислоты* H_2SeO_3 (ее соли — *селениты*).

Большинство различных галогенидов селена можно получить непосредственным взаимодействием соответствующего галогена с селеном. С фтором, хлором и бромом селен реагирует при комнатной температуре, образуя соединения: SeF_6 , SeF_4 , $SeCl_4$, $SeBr_4$, Se_2Cl_2 и др. С йодом селен сплавляется, но йодиды не образует.

Выше 200 °С селен реагирует с водородом с образованием *селеноводорода* H_2Se . Раствор H_2Se в воде называется *селеноводородной кислотой*. С максимальным выходом реакция образования селеноводорода протекает при 575 °С. Выше этой температуры реакция становится обратимой. Образующийся селенистый водород H_2Se представляет собой бесцветный газ, легко воспламеняющийся на воздухе, но относительно устойчивый в атмосфере сухого кислорода.

С водой селен также взаимодействует при нагревании:



С неокисляющими и разбавленными кислотами селен не взаимодействует. При нагревании селен реагирует с концентрированной азотной кислотой с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3 :



При кипячении в щелочных растворах он диспропорционирует:

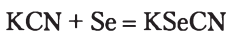
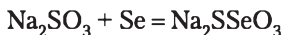


Если селен кипятят в щелочном растворе, через который пропускают воздух или кислород, то образуются красно-коричневые растворы, содержащие *полиселениды*:

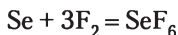
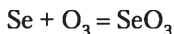


Сера и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов с селеном. С азотом селен образует нитрид Se_3N_4 (получен косвенным путем), с углеродом карбид — CSe_2 . При взаимодействии с металлами селен образует *селениды*. Получены многочисленные комплексные соединения селена.

При нагревании селена с растворами Na_2SO_3 и KCN протекают реакции:

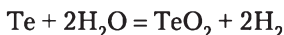


Сильные окислители (озон O_3 , фтор F_2) окисляют селен до Se^{6+} :



Во всех соединениях селен проявляет свойства неметалла.

Теллур в соединениях проявляет степени окисления -2 , $+4$, $+6$, реже $+2$. Теллур — химический аналог серы и селена с более резко выраженными металлическими свойствами. Он устойчив на воздухе при комнатной температуре даже в мелкодисперсном состоянии. При нагревании на воздухе сгорает голубовато-зеленым пламенем с образованием диоксида TeO_2 , который обладает *амфотерными* свойствами, но трудно растворим в воде. При $100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ теллур окисляется водой:

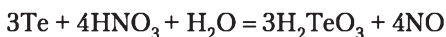


При кипячении в щелочных растворах теллур диспропорционирует с образованием теллурида и теллурита:

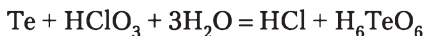


С хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислотами Te не взаимодействует. Он растворяется в дымящей серной кислоте, образуя темно-красную жидкость, которая содержит, вероятно, соединение, аналогичное полуторному оксиду серы S_2O_3 , и один атом которой замещен на Te , а именно TeSO_3 . При разбавлении этого раствора водой осаждается свободный теллур, а при нагревании выделяется сернистый газ SO_2 и образуется сульфат теллура $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$.

Разбавленная HNO_3 окисляет Te до *теллуристой кислоты* H_2TeO_3 :



Сильные окислители (HClO_3 , KMnO_4) окисляют Te до слабой *теллуровой кислоты* H_6TeO_6 :



Все галогенпроизводные соединения теллура могут быть получены путем взаимодействия элементов. Известны следующие галогениды: TeF_6 , TeF_4 , TeCl_4 , TeCl_2 , TeBr_4 , TeBr_2 , TeI_4 .

Теллуrowодород H_2Te — бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом. Он образуется при гидролизе теллуридов. Растворимость его в воде примерно такая же, как у сероводорода, причем растворы проявляют явно выраженную кислую реакцию.

Теллур непосредственно взаимодействует с неметаллами (S , P), а также с металлами (давая, например, K_2Te).

Соединения теллура(II) неустойчивы и склонны к *диспропорционированию*:

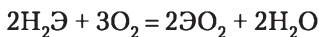


Теллур переходит в шестивалентное состояние лишь под действием наиболее сильных окислителей.

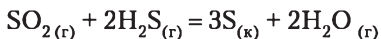
Одними из важнейших соединений элементов группы 16 являются *гидриды*: H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te . По мере увеличения размеров атомов халькогенов длина связи H – Э увеличивается, а ее энергия и, следовательно, термодинамическая стабильность гидридов уменьшается. Таким образом, по сравнению с H_2O наблюдается понижение устойчивости молекул H_2S , H_2Se и H_2Te .

В стандартных условиях гидриды $\text{H}_2\text{Э}$, кроме растворов в воде, являются газообразными веществами. Гидриды $\text{H}_2\text{Э}$ растворимы в воде примерно одинаково: насыщенный раствор H_2S при атмосферном давлении и 25 °C имеет концентрацию $\approx 0,1$ моль/л. В водных растворах $\text{H}_2\text{Э}$ ведут себя как слабые двухосновные кислоты (сероводородная, селеноводородная, теллуrowодородная). Сила кислот возрастает от серы к теллуру.

Халькогеноводороды сгорают на воздухе с образованием *диоксидов*:

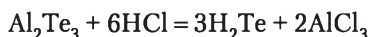
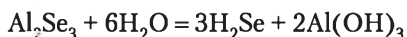
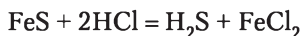


В кислых растворах $\text{H}_2\text{Э}$ ведут себя как мягкие *восстановители*. Восстановительные свойства $\text{H}_2\text{Э}$ усиливаются при переходе от H_2O к H_2Te . Кислород, галогены, кислоты-окислители, перманганат-ион быстро и количественно взаимодействуют с водными растворами халькогеноводородов, выделяя халькогены в форме простых веществ. Сероводород в зависимости от условий проведения реакции может окисляться до серы, SO_2 , тиосульфата, полиитионатов, H_2SO_4 . Для сероводорода характерна реакция с диоксидом серы:



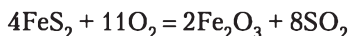
Гидрид H_2S и до некоторой степени H_2Se могут быть получены непосредственно из простых веществ, тогда как H_2Te синтезировать таким образом невозможно из-за его термической нестойкости. H_2Te выше 0 °C распадается во влажном воздухе и на свету.

Гидриды халькогенов легко синтезируют, обрабатывая халькогениды металлов водой или кислотами-неокислителями:

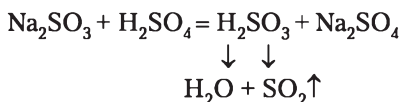


Наиболее важными из оксидов халькогенов являются ди- (EO_2) и триоксиды (EO_3) халькогенов.

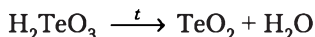
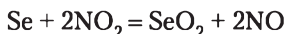
Диоксид серы SO_2 синтезируют непосредственным сжиганием серы на воздухе или длительным отжигом сульфидов, в частности пирита FeS_2 :



В лабораторных условиях пользуются реакцией



Диоксиды селена SeO_2 и *теллура* TeO_2 образуются при обработке простых веществ диоксидом азота или концентрированной HNO_3 :



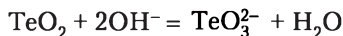
С увеличением размера атома халькогена возрастает длина связи Э – О и усиливается межмолекулярное взаимодействие: при стандартных условиях SO_2 — газ, а SeO_2 и TeO_2 — твердые вещества.

Диоксид SO_2 хорошо растворяется в воде (39,3 объема в 1 объеме H_2O при 20 °С, т.е. около 10% по массе) с образованием гидратов $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Раствор имеет кислую реакцию, но в индивидуальном виде *сернистая кислота* H_2SO_3 не выделена из-за ее термодинамической неустойчивости.

Твердый диоксид селена хорошо растворим в воде, и при этом образует *селенистую кислоту*:



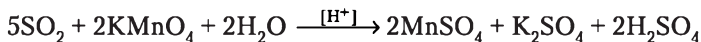
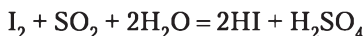
Диоксид TeO_2 в воде не растворяется в силу высокой энергии кристаллической решетки. В щелочной среде TeO_2 образует *теллуриды* металлов:



Диоксид TeO_2 легко растворяется в разбавленном водном растворе HCl с образованием комплексной кислоты:



Восстановительные свойства SO_2 обусловлены присутствием в его молекуле неподеленной электронной пары на атоме серы. Диоксид серы взаимодействует с окислителями различной силы (свободными галогенами, хлорной, бромной и йодной водой; растворами KMnO_4 , H_2SeO_3 и др.), образуя различные производные S(VI) :

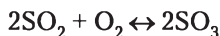
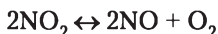


Важнейший процесс для химической промышленности и экологии — окисление SO_2 кислородом до SO_3 :

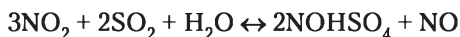


В технике процесс окисления SO_2 кислородом до SO_3 осуществляется при каталитическом окислении SO_2 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием катализатора $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$. Сульфотриоксид улавливается разбавленной или концентрированной серной кислотой с образованием олеума. Он является сырьем для получения H_2SO_4 .

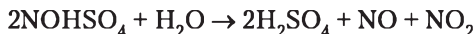
Ранее использовался нитрозный процесс получения серной кислоты. При отсутствии воды и при температуре выше $210\text{ }^\circ\text{C}$ диоксид серы реагирует с NO_2 по стадиям с образованием нитрозилдисульфурной кислоты $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$:



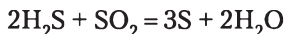
В присутствии следов воды обнаруживаются H_2SO_4 и NOHSO_4 :



Нитрозилсерная кислота NOHSO_4 разлагается водой:

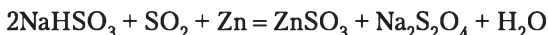
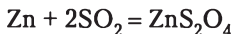


Окислительные свойства SO_2 проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями, например H_2S :



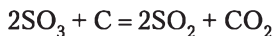
С этим процессом связано образование в природе свободной серы при вулканических процессах.

Взвесь пыли металлического цинка в воде восстанавливает SO_2 до производных серы(III) — *дитионитов* солей *дитионистой кислоты*:

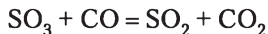


Диоксид SeO_2 менее термодинамически стабилен, чем SO_2 и TeO_2 . Он легко восстанавливается аммиаком, гидразином $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, водным раствором SO_2 до селена красного цвета.

Среди триоксидов общей формулы EO_3 наиболее важен *триоксид серы* SO_3 — одно из самых реакционноспособных соединений. Он проявляет окислительные свойства, серой и углеродом восстанавливается до SO_2 :



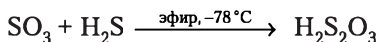
Выше 500°C SO_3 восстанавливается монооксидом CO :



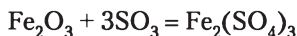
Окислительные свойства SO_3 усиливаются с увеличением температуры. При нагревании SO_3 реагирует с газообразным HCl , образуя *хлорсерную кислоту* HSO_3Cl . При дальнейшем повышении температуры HCl восстанавливает SO_3 до SO_2 с одновременным выделением Cl_2 . При взаимодействии с HBr триоксид серы уже при 0°C восстанавливается до SO_2 :



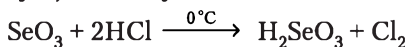
Взаимодействие SO_3 с газообразным H_2S протекает с образованием SO_2 , H_2O , S . При проведении этой реакции в сухом эфире образуется свободная *тиосерная кислота*:



Сульфотриоксид SO_3 реагирует как сильнейшая кислота Льюиса, образуя с оксидами металлов соответствующие сульфаты, например:



Селенотриоксид SeO_3 получают дегидратацией *селеновой кислоты* H_2SeO_4 при 150°C с помощью фосфорного ангидрида с последующей отгонкой целевого продукта SeO_3 в вакууме. TeO_3 синтезируют дегидратацией *ортотеллуровой кислоты* H_6TeO_6 при 350°C . SeO_3 и TeO_3 при нагревании легко отщепляют кислород и образуют диоксиды. Триоксид SeO_3 хорошо растворяется в воде с образованием H_2SeO_4 . Триоксид селена SeO_3 обладает сильными окислительными свойствами, окисляя охлажденную хлороводородную (соляную) кислоту:



Окислительные свойства триоксида теллура выражены гораздо слабее, он вытесняет хлор из хлороводородной (соляной) кислоты только при нагревании.

Сила кислот халькогенов(IV) (в свободном состоянии выделена лишь H_2SeO_3 , свойства кислот H_2SO_3 и H_2TeO_3 можно оценить по свойствам соответствующих солей) уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$.

В отличие от селенитов и теллуритов *сернистая кислота* и ее соли обладают выраженными восстановительными свойствами. Сульфиты в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха:

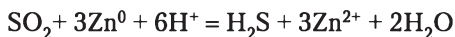
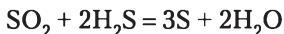


Сернистая кислота действует как мягкий восстановитель в многочисленных реакциях с солями металлов:



У *селенистой и теллуристой кислот* восстановительные свойства выражены слабее, т.е. окислить их до производных Se(VI) и Te(VI) значительно труднее.

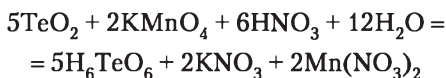
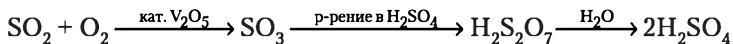
При взаимодействии с более сильными восстановителями соединения S(IV) проявляют окислительные свойства, например:



Окислительные свойства теллуристой кислоты H_2TeO_3 выражены сильнее, чем у сернистой кислоты.

Термодинамическая стабильность оксокислот $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ по отношению к диспропорционированию на Э^0 и ЭO_4^{2-} увеличивается в ряду: $\text{H}_2\text{TeO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 \gg \text{H}_2\text{SO}_3$.

Оксокислоты халькогенов(VI) H_2SO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 синтезируют окислением их диоксидов (или соответствующих им кислот):



а также окислением простых веществ сильными окислителями:



или обменными реакциями:



Серная и селеновая кислоты являются сильными двухосновными кислотами и близки по свойствам между собой. Их константы диссоциации в водных растворах одного порядка ($K_{\text{Д}_2}$ для HSO_4^- и HSeO_4^- равны $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,19 \cdot 10^{-2}$ соответственно).

Ортотеллуrowая кислота H_6TeO_6 титруется щелочью как одноосновная с образованием солей $\text{Me}^I\text{TeO}(\text{OH})_5$, она слабее угольной кислоты. Селеновая кислота — более сильный окислитель, чем H_2SO_4 и H_6TeO_6 . Она растворяет без нагревания медь Cu и даже золото Au :



окисляет ионы галогенидов, кроме фторида, до свободных галогенов, под ее действием воспламеняется клетчатка. Ортотеллуrowая кислота также более сильный окислитель, чем серная кислота. Наиболее частыми продуктами восстановления H_2SeO_4 и H_6TeO_6 являются простые вещества.

Серная кислота обладает сильными окислительными свойствами только в концентрированном виде и при нагревании:



Продуктами ее восстановления в зависимости от условий проведения реакций могут быть SO_2 (при избытке H_2SO_4), H_2S , S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ либо полиитионаты (при недостатке H_2SO_4).

В ряду $\text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-} - \text{H}_5\text{TeO}_6^-$ наблюдается аномалия в последовательности изменения термодинамической стабильности и окислительной способности: селеновая кислота и ее соли термодинамически оказываются менее стабильными и более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли S(VI) и Te(VI) .

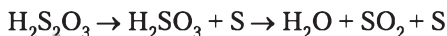
Серную кислоту H_2SO_4 правильнее называть ортосерной кислотой, так как в ней содержится наибольшее число гидроксидных групп, связанных с одним атомом серы(VI). При дегидратации H_2SO_4 или при насыщении водного раствора серной кислоты триоксидом серы



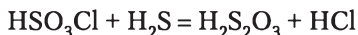
получается *дисерная кислота* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

При замещении в H_2SO_4 концевого атома кислорода на атом серы образуется *тиосерная кислота* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

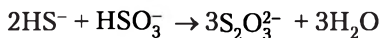
Свободная тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии воды и в кислой среде необратимо распадается по упрощенной схеме



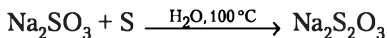
поэтому выделить ее из водных растворов невозможно. Свободная кислота получена при низкотемпературном взаимодействии сероводорода и хлорсульфоновой кислоты:



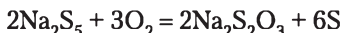
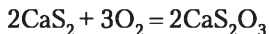
В отличие от тиосерной кислоты ее устойчивые соли легко образуются при взаимодействии растворов сульфитов с H_2S :



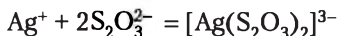
При кипячении их растворов с серой получают тиосульфаты:



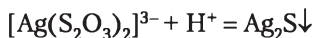
Тиосульфаты также являются конечным продуктом при окислении полисульфидов кислородом воздуха:



Тиосульфат-ион — сильный комплексообразователь, использующийся в фотографии для удаления с фотопленки невосстановленного бромида серебра в виде комплексного аниона:



Отметим, что металлами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ион координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы в кислой среде легко превращаются в соответствующие сульфиды, например:



20.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Как ведет себя сера в агрессивных средах (растворах кислот и щелочей)?

2. При обезвреживании случайно пролитой ртути ее рекомендуется засыпать тонким порошком серы («серным цветом»). В чем суть этого химического приема?

3. Сопоставьте строение молекул SO_2 и S_2O . Как следует называть последнюю молекулу с учетом ее строения? Является ли она оксидом серы, отвечающим степени окисления +1?

4. Какие свойства проявляют SO_2 и H_2SO_3 в реакциях с Br_2 и H_2S ? Возможно ли их взаимодействие с менее сильными восстановителями, чем H_2S ? Одинакова ли способность к окислению в ряду соединений $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3$?

5. На какой реакции основано использование тиосульфата натрия для ликвидации остатков хлора? Как протекает реакция с более мягким окислителем — йодом?

6. Какими особыми свойствами обладает концентрированная серная кислота по сравнению с ее водными растворами?

7. Можно ли рассматривать разбавленную серную кислоту как окислитель? Что является окислителем в разбавленных и концентрированных растворах серной кислоты? Возможно ли окисление

серной кислотой неметаллов? Приведите примеры соответствующих реакций.

8. Почему серу, селен и теллур объединяют под общим названием «халькогены»?

9. Сопоставьте свойства сернистой, селенистой и теллуристой кислот (устойчивость, кислотные свойства). Дайте объяснения имеющимся закономерностям.

10. Напишите формулы наиболее устойчивых высших гидроксидов серы, селена и теллура. Чем объясняются различия? В каких гидратных формах существуют селеновая и теллуровая кислоты? Какова их основность?

11. Дайте объяснение тому факту, что при смешении концентрированных хлороводородной (соляной) и серной кислот хлор не выделяется, в то время как при взаимодействии селеновой H_2SeO_4 и хлороводородной (соляной) кислот выделяется газообразный хлор. Напишите уравнение реакции: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SeO}_4$. Приведите примеры, подтверждающие то, что селеновая кислота является более сильным окислителем, чем серная.

Тесты

1. Какая из перечисленных ниже химических формул отвечает молекуле серы в интервале температур от 900°C до 1500°C ?

Выберите правильный ответ: 1) S_8 ; 2) S_6 ; 3) S_4 ; 4) S_2 ; 5) S .

2. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при взаимодействии сероводорода H_2S с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде (H_2SO_4)?

Выберите правильный ответ: 1) S ; 2) SO_2 ; 3) K_2SO_4 ; 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 5) H_2O .

3. Какие соединения образуются при взаимодействии сероводорода H_2S с оксидом серы(IV) SO_2 : а) H_2 ; б) S ; в) H_2SO_3 ; г) H_2SO_4 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

4. На какие соединения разлагается при нагревании сульфит натрия Na_2SO_3 : а) Na_2S ; б) S ; в) O_2 ; г) Na_2SO_4 ; д) SO_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Какие соединения образуются при нагревании меди с концентрированной серной кислотой: а) CuSO_4 ; б) SO_2 ; в) H_2O ; г) H_2S ; д) S ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Каким способом осуществляют глубокую очистку теллура: а) дистилляцией под вакуумом; б) ректификацией в кварцевой аппаратуре; в) электролизом; г) зонной плавкой; д) экстракцией?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б.

7. Какие соединения селена образуются в концентрированной азотной кислоте HNO_3 конц: а) H_2Se ; б) NH_4NO_3 ; в) H_2SeO_3 ; г) H_2SeO_4 ; д) NO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

8. Какие соединения образуются при растворении золота в концентрированной селеновой кислоте H_2SeO_4 конц: а) $\text{Au}(\text{OH})_3$; б) $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$; в) H_2Se ; г) H_2SeO_3 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при кипячении теллура в водном растворе гидроксида калия KOH : а) K_2Te ; б) TeO_3 ; в) K_2TeO_3 ; г) H_2O ; д) K_2TeO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии теллура с водным раствором хлорноватой кислоты HClO_3 : а) TeO_3 ; б) H_2TeO_3 ; в) H_6TeO_6 ; г) Cl_2 ; д) HCl ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

20.3. Лабораторные работы

1. Окислительно-восстановительные свойства серы

Необходимые реактивы и принадлежности

- Порошок серы;
- порошок цинка;
- концентрированная азотная кислота;
- 1 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- две пробирки;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- микрошпатель;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Окислительные свойства серы

В сухую пробирку насыпьте 3 г смеси порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1 : 2. Пробирку нагрейте на пламени горелки (*в вытяжном шкафу*). При этом образуется белый порошок сульфида цинка ZnS .

Напишите уравнение реакции.

Б. Восстановительные свойства серы

В пробирку насыпьте один микрошпатель порошка серы и добавьте 5—6 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь нагрейте на пламени горелки (*в вытяжном шкафу*) до полного исчезновения серы. Какой газ при этом выделяется? К полученному раствору добавьте 1—2 мл 1 моль/л раствора хлорида бария BaCl_2 . На присутствие какого иона указывает образование белого осадка?

Напишите электронные и молекулярные уравнения реакции взаимодействия серы с азотной кислотой. Сделайте общий вывод о химических свойствах серы.

2. Обнаружение серы в чугунах и сталях

В чугунах и сталях сера может содержаться в виде включений сульфидов металлов (FeS , MnS и т.д.). При взаимодействии кислот-неокислителей с чугунами и сталями, содержащими серу, выделяются водород и сероводород H_2S .

Необходимые реактивы и принадлежности

- Чугунные или стальные опилки;
- 6 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- стеклянная палочка;
- фильтровальная бумага;
- пробирка;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички.

Экспериментальная часть

Насыпьте в пробирку чугунные или стальные опилки высотой около 1 см и облейте их 6 моль/л раствором хлороводородной (соляной кислоты). Пробирку слегка нагрейте (пользуйтесь щипцами) и поднесите к ее отверстию фильтровальную бумажку, смоченную 1 моль/л раствором нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Почернение бумажки свидетельствует о том, что в сплаве содержится сера.

Составьте уравнения протекающих реакций.

3. Сероводород H_2S и его свойства

Необходимые реактивы и принадлежности

- Сульфид железа(II) FeS ;
- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- 0,1 моль/л раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- мензурка;
- концентрированная серная кислота;
- дистиллированная вода;
- аппарат Киппа;
- две пробирки;
- химический стакан;
- универсальная индикаторная бумага;
- воронка.

Экспериментальная часть

А. Получение сероводорода H_2S

Для получения сероводорода используйте аппарат Киппа, правила работы с которым описаны в гл. 1. Колбу-реактор заполните на треть мелкими кусочками сульфида железа(II) FeS . В воронку залейте концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту. Откройте кран на отводной трубке. Кислота поступает в колбу-реактор, и начинается реакция. Выделяющийся газ пропустите через воду для насыщения ее сероводородом H_2S и получения сероводородной воды.

Напишите уравнение реакции получения сероводорода H_2S .

Б. Восстановительные свойства сероводорода H_2S

В две пробирки внесите по 5 мл 0,1 моль/л растворов перманганата калия KMnO_4 и дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворы подкислите 1 мл концентрированной серной кислоты и в каждую из пробирок добавьте по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора.

Объясните изменение окраски растворов, напишите уравнения реакций. Коэффициенты перед веществами найдите методом полуреакций.

В. Кислотные свойства сероводорода H_2S

Что представляет собой водный раствор H_2S , какие молекулы и ионы находятся в этом растворе? С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH сероводородной воды.

Напишите схемы двух ступеней диссоциации H_2S в растворе и выражения для расчета констант диссоциации по обеим ступеням. Сделайте вывод о силе сероводородной кислоты.

4. Получение сульфидов и изучение их растворимости

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата цинка ZnSO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфата марганца(II) MnSO_4 ;
- 1 моль/л раствор нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- 1 моль/л раствор хлорида сурьмы(III) SbCl_3 ;
- пять пробирок;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 ;
- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или натрия Na_2S ;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- концентрированная азотная кислота;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Получение сульфидов

В пять пробирок поместите по 4–5 мл 1 моль/л растворов сульфата цинка ZnSO_4 , сульфата марганца(II) MnSO_4 , нитрата свинца(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, хлорида сурьмы(III) SbCl_3 и хлорида бария BaCl_2 . В каждую пробирку добавьте такое же количество 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или сульфида натрия Na_2S . В каких пробирках выпал осадок? Если осадок не выпал, объясните причину. Отметьте окраску полученных осадков и напишите уравнения реакций их получения. Полученные сульфиды сохраните для следующего опыта.

Б. Исследование растворимости сульфидов в хлороводородной (соляной) кислоте

В пробирки с полученными в предыдущем опыте сульфидами добавьте 1–2 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты и отметьте, в каких пробирках наблюдалось растворение осадков.

Напишите в молекулярном и в ионно-молекулярном виде уравнения реакций.

В. Исследование растворимости сульфидов в азотной кислоте

В пробирки, в которых осадки сульфидов не растворились в хлороводородной (соляной) кислоте, добавьте 1–2 мл концентрированной азотной кислоты. Отметьте выделение газа (какого?).

Напишите уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найдите методом полуреакций.

По результатам опытов составьте сводную таблицу (табл. 20.1).

Таблица 20.1

№ пробирки	Сульфид	Растворимость		
		в воде	в HCl	в HNO ₃

5. Изучение свойств соединений серы(IV)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Сульфит натрия Na_2SO_3 ;
- 1 моль/л раствор сульфита натрия Na_2SO_3 ;
- 0,1 моль/л раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;
- мензурки;
- 1 моль/л раствора серной кислоты;
- три пробирки;
- горелка Бунзена;
- спиртовка;
- спички;
- микрошпатель;
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Восстановительные свойства сульфита натрия Na_2SO_3

В пробирку с 5–6 мл 0,1 моль/л раствора перманганата калия KMnO_4 добавьте 3–4 мл 1 моль/л раствора серной кислоты и с помощью микрошпателя немного сульфита натрия Na_2SO_3 . Что наблюдается?

Напишите уравнение реакции, коэффициенты найдите методом полуреакций.

Б. Диспропорционирование сульфита натрия Na_2SO_3

Поместите микрошпателем в сухую пробирку немного сульфита натрия Na_2SO_3 и нагрейте в пламени спиртовки

в течение 4–5 мин. После того как пробирка остынет, растворите ее содержимое в воде. Полученный раствор разделите на две части. К первой части добавьте реактив для обнаружения сульфид-ионов. Какое другое соединение образуется при диспропорционировании сульфита натрия Na_2SO_3 и как его обнаружить?

Напишите уравнения всех реакций.

В. Окислительные свойства сульфита натрия Na_2SO_3

К 3–4 мл свежеприготовленного 1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 добавьте в пробирке такое же количество 1 моль/л раствора сульфида натрия Na_2S . Отметьте образование осадка. Какую функцию проявляет сульфит по отношению к сульфиду?

Какие свойства — окислительные или восстановительные — выражены сильнее у сульфита натрия Na_2SO_3 и других соединений серы(IV)?

6. Взаимодействие серной кислоты с металлами

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор серной кислоты;
- кусочки магния, цинка и меди;
- концентрированная серная кислота;
- шесть пробирок.

Экспериментальная часть

Подействуйте на магний, цинк и медь в трех пробирках 1 моль/л раствором серной кислоты. Напишите уравнения реакций H_2SO_4 с магнием и цинком. Почему разбавленная серная кислота не взаимодействует с медью?

Повторите опыт, подействовав на эти же металлы концентрированной серной кислотой (опыт **проводится под тягой!**), наблюдайте выделение газов в первой и третьей пробирках (определите газы по их запаху) и образование белого осадка во второй.

Напишите уравнения реакций, подберите коэффициенты методом полуреакций. Сформулируйте главное отличие концентрированной серной кислоты от разбавленной в окислительно-восстановительных реакциях с металлами.

7. Гидролиз солей, содержащих серу

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфида натрия Na_2S ;

- 1 моль/л раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- 1 моль/л раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 ;
- 1 моль/л раствор сульфата цинка ZnSO_4 ;
- шесть пробирок;
- мензурки;
- воронки;
- 1 моль/л раствор сульфата кадмия CdSO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфата натрия Na_2SO_4 ;
- 1 моль/л раствор сульфата калия K_2SO_4 ;
- 1 моль/л раствор хлороводородной (соляной) кислоты;
- 1 моль/л раствор гидроксида натрия;
- универсальная индикаторная бумага;
- микропипетка.

Экспериментальная часть

А. Обратимый гидролиз сульфидов

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите по капле 1 моль/л растворов сульфида натрия Na_2S и сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Определите pH этих растворов, запишите уравнения реакций гидролиза, сделайте вывод о полноте гидролиза этих соединений.

Б. Необратимый гидролиз сульфида алюминия Al_2S_3

К 3–4 мл 1 моль/л раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте такое же количество 1 моль/л раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Наблюдайте выпадение осадка. Проверьте отношение полученного осадка к 1 моль/л растворам хлороводородной (соляной) кислоты и гидроксида натрия, предварительно разделив его на две части.

Напишите уравнения реакций гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3 и взаимодействия полученного осадка с кислотой и щелочью.

В. Обратимый гидролиз сульфитов

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH 1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 .

Сделайте вывод и напишите в ионном и молекулярном виде уравнения гидролиза.

Г. Необратимый гидролиз сульфита алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$

К 3–4 мл 1 моль/л раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте такое же количество 1 моль/л раствора

сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдайте выпадение осадка и выделение газа.

Напишите уравнение реакции.

Д. Обратимый гидролиз сульфатов

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите pH 1 моль/л растворов сульфатов цинка ZnSO_4 , алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и кадмия CdSO_4 .

Напишите уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Проведите аналогичный опыт с 1 моль/л растворами сульфатов натрия Na_2SO_4 и калия K_2SO_4 . Почему гидролиз этих солей не наблюдается?

8. Реакция тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с серной кислотой

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- пробирка;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- мензурки;
- воронки.

Экспериментальная часть

Внесите в пробирку 5–6 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3–4 мл 1 моль/л водного раствора серной кислоты. Отметьте выпадение осадка серы и по запаху определите, какой газ выделяется.

Напишите уравнение реакции, укажите окислитель и восстановитель. Сравните структуру тиосерной и серной кислот.

9. Взаимодействие селена и железа

Необходимые реактивы и принадлежности

- Порошок селена;
- порошок железа;
- горелка Бунзена;
- керамическая пластинка;
- стеклянная палочка;
- шпатель.

Экспериментальная часть

Насыпьте на керамическую пластинку шпателем горкой 3–5 г эквимольной смеси тонких порошков селена

и железа. Сильно нагрейте пламенем горелки конец стеклянной палочки и коснитесь им смеси. На поверхности палочки начинается взаимодействие селена и железа, сопровождающееся раскаливанием смеси. Если поворачивать палочку, то раскаленная смесь накручивается на нее и получается своеобразная светящаяся «булава».

Напишите уравнение протекающей реакции.

10. Восстановление соединений селена(IV) и теллура(IV) сульфитом натрия Na_2SO_3

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор селенита натрия Na_2SeO_3 ;
- 1 моль/л раствор теллурита натрия Na_2TeO_3 ;
- 1 моль/л раствор сульфита натрия Na_2SO_3 ;
- концентрированная серная кислота;
- две пробирки;
- мензурки;
- горелка Бунзена.

Экспериментальная часть

В две пробирки налейте соответственно по 1—2 мл 1 моль/л растворов селенита Na_2SeO_3 и теллурита натрия Na_2TeO_3 . Подкислите эти растворы 1 мл концентрированной серной кислоты и добавьте 3—4 мл 1 моль/л раствора сульфита натрия Na_2SO_3 . Слегка нагрейте пробирки на горелке Бунзена.

Очень скоро в первой пробирке раствор становится ярко-красным и происходит образование осадка элементарного селена красного цвета. Во второй пробирке наблюдается осаждение черного осадка свободного теллура.

Напишите соответствующие уравнения окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что наряду с селеном и теллуrom выделяются сульфат натрия Na_2SO_4 и вода.

21. Группа 17. Галогены

В состав группы 17 Периодической системы химических элементов входят: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At.

21.1. Теоретическая часть

Элементы группы 17 — типичные неметаллы и солеобразователи, отсюда проистекает их название — *галогены* (греч. *галс* — соль, *геннао* — рождаю). Они являются *p*-элементами. На наружных электронных оболочках находится семь электронов ns^2np^5 . Ввиду сильной радиоактивности химия соединений астаата изучена недостаточно.

По сравнению с атомами других галогенов у атомов фтора электроны $2s^22p^5$ слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно к меньшему радиусу атомов, большим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. При переходе от фтора к йоду размер атомов и возможные координационные числа увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательность (ЭО) уменьшаются.

Свойства фтора, как и других элементов второго периода (Li — F), отличаются от свойств более тяжелых элементов соответствующих групп. Сродство к электрону у фтора меньше, чем у хлора. При переходе по группе 17 от хлора к йоду сродство к электрону уменьшается из-за увеличения радиуса атома галогена, что определяет устойчивость их молекул. К особенностям фтора относится высокая электроотрицательность, что приводит к тому, что для фтора из всех возможных степеней окисления характерны только –1 и 0. Галогены проявляют положительные степени окисления в соединениях с более электроотрицательными элементами, например в межгалогенных соединениях со фтором (ClF_7 , IF_7) и с кислородом. Для йода, брома и хлора известны гидроксиды и комплексные соединения, в кото-

рых атом галогена находится в положительной степени окисления +1, +3 и даже +5, +7.

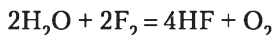
Астат по своим свойствам напоминает йод, например идентифицированы соединения HAt , CH_3At , BiAt , $\text{Ba}(\text{AtO}_3)_2$. Однако соединения с высшей степенью окисления $\text{At}(\text{VII})$ не получены.

В парообразном, жидком и твердом состояниях галогены построены из двухатомных молекул Hal_2 . В определенных условиях, например при нагревании или облучении светом ($h\nu$), возможна диссоциация молекул $\text{Hal}_2 \leftrightarrow 2\text{Hal}$. С ростом температуры степень диссоциации α возрастает вплоть до 100% при 2000 °C.

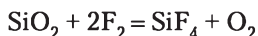
Кратность связи в молекулах галогенов равна единице. Их химические свойства связаны с особенностями разрыва этой связи. Она может разорваться *гомолитически* или *гетеролитически*. В первом случае электронная плотность распределяется поровну между частицами так, что образуются два атома с неспаренными электронами. Во втором случае электронная плотность смещается к одному из атомов так, что образуются положительная и отрицательная частицы. Энергия гомолитического распада или энергия связи $\text{Hal} - \text{Hal}$ изменяется немонотонно: увеличивается от фтора к хлору, а от хлора к йоду уменьшается. Величина энергии гетеролитического распада монотонно уменьшается в ряду фтор — хлор — бром — йод. Наиболее вероятен гетеролитический распад для йода. При взаимодействии с неметаллами и металлами ковалентная связь в молекулах Hal_2 чаще всего разрывается по *гомолитическому механизму*. Этому способствуют нагревание, освещение или облучение и катализаторы.

Все простые галогены и соединения, в которых галогены находятся в положительных степенях окисления, проявляют свойства окислителей, что особенно отчетливо выражено в кислой среде.

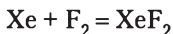
По химическим свойствам галогены — самые активные неметаллы. Из-за низкой энергии диссоциации и высокой энергии гидратации иона F^- наиболее реакционноспособным из галогенов оказывается фтор. Он взаимодействует непосредственно со всеми элементами Периодической системы элементов, кроме He, Ne и Ar. В атмосфере фтора «сгорают» вода:



и стеклянная вата:

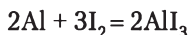
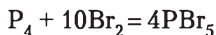
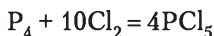
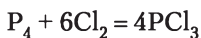
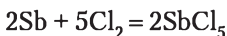
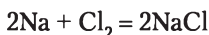
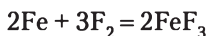


При облучении фтор способен реагировать даже с благородными газами:



Если же элемент может проявлять несколько степеней окисления, то, как правило, предпочтительно образуются высшие возможные фториды (SF_6 , VF_5 , XeF_6 и т.д.).

Металлы и неметаллы при 20 °С «сгорают» в атмосфере галогенов, причем с I_2 начало реакции замедлено:



Взаимодействие фтора с некоторыми *d*-металлами, например с никелем, протекает крайне медленно из-за образования на их поверхности тонкой защитной пленки соответствующего фторида металла.

Взаимодействие галогенов с водой — сложный процесс, включающий растворение, образование гидратов и диспропорционирование. Фтор, в отличие от других галогенов, окисляет воду.

Растворимость (моль/л) хлора, брома и йода в воде незначительна, причем с повышением температуры для хлора она уменьшается, для брома — практически не меняется, а для йода увеличивается.

К одному из типов взаимодействия галогенов с водой можно отнести гетеролитическое расщепление молекул галогенов, а также окислительно-восстановительное диспропорционирование:



Константы этого равновесия для $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ малы (составляют $3.9 \cdot 10^{-4}$; $7.2 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-13}$ соответственно), особенно для $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$. Поэтому бром и йод при раство-

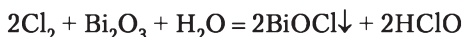
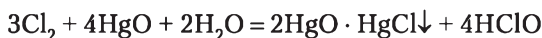
рении в воде остаются преимущественно в молекулярной форме Br_2 и I_2 .

Состав продуктов взаимодействия галогенов с водой зависит от pH раствора, от возможности выведения из сферы реакции конечных или исходных веществ, констант равновесия и скоростей реакций диспропорционирования *гипогалогенитов* (*гипогалогенит-ион* HalO^-).

Вышеприведенное равновесие можно сместить вправо добавлением щелочных реагентов, например Na_2CO_3 :



а также добавлением суспензий оксидов ртути(II) HgO или висмута (Bi_2O_3) для перевода в осадок хлорид- и гипохлорит-ионов:

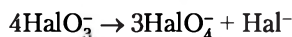


Приведенные реакции используют для получения слабых *хлористоводородной* HClO , *бромистоводородной* HBrO и *йодистоводородной* HIO кислот.

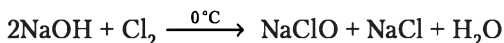
Диспропорционирование гипогалогенит-ионов (HalO^-) термодинамически наиболее вероятно до галогенид- (Hal^-) и галогенат-ионов (HalO_3^-):



Скорости реакций и состав продуктов взаимодействия галогенов с водой существенно зависят от температуры. Несмотря на близость величин констант равновесия реакций:

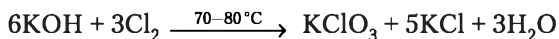


для хлора (соответственно 10^{27} и 10^{29}), скорость первой из них существенно больше, чем второй. Однако скорость первой реакции сильно зависит от температуры. Так, при действии хлора на эффективно охлаждаемый раствор щелочи образуются гипохлориты, например натриевая соль, тривиально называемая в водном растворе «жавелевой водой»:



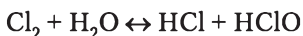
При взаимодействии хлора с неохлаждаемым раствором щелочи или при нагревании происходит разогревание раст-

вора и получают *хлораты*, например *бертолетова соль* KClO_3 :

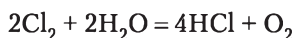


Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов обуславливает следующий состав продуктов взаимодействия в системе $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$: растворенный в воде хлор (он преобладает), HCl , HClO , HClO_3 .

При насыщении хлором холодной воды ($0-20^\circ\text{C}$) часть молекул Cl_2 диспропорционирует:



При этом кислотность раствора постепенно увеличивается. При хранении водного раствора хлора на холоду при доступе влажного воздуха из него медленно выделяется кислород:



Концентрация HClO уменьшается, причем солнечный свет ускоряет разложение. При насыщении хлором горячей воды ($> 20^\circ\text{C}$) растворимость хлора существенно уменьшается, а вместо HClO в растворе накапливается *хлорноватая кислота* HClO_3 .

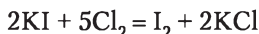
Бром и йод взаимодействуют с водой аналогично хлору. Увеличение размеров атома галогена и аниона HalO^- приводит к повышению скорости диспропорционирования. Поэтому, несмотря на большие значения констант равновесия реакции ($3\text{HalO}^- \rightarrow 2\text{Hal}^- + \text{HalO}_3^-$ для брома и йода соответственно 10^{15} и 10^{20}), скорость этой реакции при переходе от хлора к бром и йоду существенно увеличивается. В результате анион BrO^- в растворах можно обнаружить лишь при температуре ниже 0°C . Скорость диспропорционирования аниона IO^- велика при любой температуре, поэтому в растворах он практически не существует. Кроме того, появление HHal повышает кислотность и смещает равновесие $\text{Hal}_{2\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HONal} + \text{H}^+ + \text{Hal}^-$ влево. Таким образом, бром и йод при растворении в воде остаются в форме Br_2 и I_2 .

С водородом галогены реагируют по-разному. Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Смесь H_2 и Cl_2 устойчива без воздействия извне (имеется большой потенциальный барьер). Энергию активации обеспечивают нагревание или облучение ($h\nu$), в том числе светом.

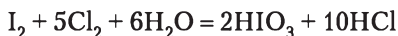
Взаимодействие же брома и йода с водородом являются сильно обратимыми процессами, галогениды водорода термически неустойчивы. Поэтому простые вещества и соли (галогениды натрия или калия в кислой среде) непосредственно практически не используются в лабораторных условиях для получения галогеноводородов HBr и HI . При использовании солей побочно выделяются свободные галогены бром и йод.

От фтора к йоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная — увеличивается. Фтор вытесняет все галогены из их соединений с водородом или металлами. При нагревании хлор вытесняет бром и йод, а бром вытесняет только йод.

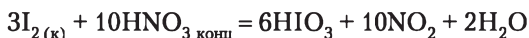
В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие при пропускании хлора в водный раствор йодида калия KI . Сначала хлор как более сильный окислитель вытесняет йод из йодида калия, что приводит к появлению окраски:



Далее избыток хлора окисляет йод. Раствор при этом обесцвечивается:



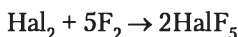
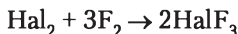
Другим примером восстановительных свойств йода может служить получение *йодноватой кислоты* HIO_3 :

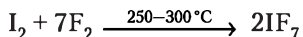


Галогены способны взаимодействовать между собой с образованием так называемых *межгалогенных соединений* (МГС), представленных в основном фторидами, причем получают соединения в соотношении галогенов либо 1 : 1, либо с большим содержанием легкого галогена.

Устойчивость МГС увеличивается с увеличением числа атомов фтора в молекуле и при переходе от фторидов хлора к фторидам йода. В этих соединениях фтор как самый электроотрицательный элемент достраивает внешнюю электронную оболочку до восьмиэлектронной, а остальные галогены изменяют степень окисления на положительную.

Данные соединения образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ, например:





Монохлорид йода ICl получают пропусканием Cl_2 над сухим йодом. Он кристаллизуется в виде рубиново-красных игольчатых кристаллов.

Рыхлый оранжевый порошок ICl_3 образуется при обработке ICl или I_2 избытком хлора (кристаллы, полученные из пара, имеют лимонно-желтую окраску). Он может быть получен также действием жидкого хлора на йод, так как нерастворим в нем. Полученное вещество летуче при комнатной температуре, поэтому его хранят в плотно закрытых сосудах. Во влажном воздухе ICl_3 легко разлагается.

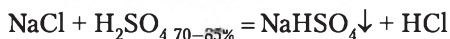
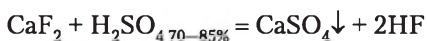
Известны три основных метода синтеза галогеноводородов.

- Прямой синтез из элементов.

Фтор и хлор реагируют с водородом со взрывом, что является следствием цепного механизма реакции. Однако при определенных соотношениях давления водорода и хлора водород сгорает в атмосфере хлора без взрыва. Взаимодействие хлора с водородом является основным промышленным способом получения HCl . Бром и йод реагируют с водородом более спокойно, однако выход галогеноводородов невелик, поскольку равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{Hal}_2 \leftrightarrow 2\text{HHal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) смещено влево.

- Вытеснение из солей.

Газообразные галогеноводороды HHal выделяются при действии нелетучих сильных кислот на твердые ионные галогениды металлов. На практике пользуются 70–85%-ным раствором серной кислоты:



Выделяющийся хлороводород осушают концентрированной серной кислотой.

При получении HBr и HI , обладающих сильными восстановительными свойствами, используют концентрированные водные растворы нелетучих кислот-неокислителей, например ортофосфорную кислоту H_3PO_4 :



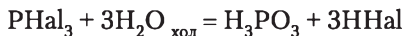
- Гидролиз галогенидов неметаллов.

Большинство галогенидов неметаллов относится к соединениям с ковалентной связью, и они гидролизуются

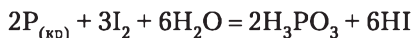
с выделением соответствующего галогеноводорода, например:



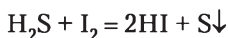
Для получения галогеноводородов часто используют реакции гидролиза тригалогенидов фосфора PHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



При получении HHal ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) нет необходимости предварительно синтезировать PHal_3 . Для получения HI механическую смесь $\text{I}_2 + \text{P}_{(\text{кр})}$ обрабатывают водой:



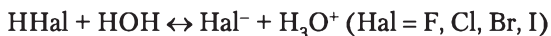
Йодистоводородную кислоту можно получить пропуском H_2S через суспензию I_2 :



Молекулы HHal полярны. В стандартных условиях галогеноводороды — газы.

Благодаря высокой полярности газообразные галогеноводороды хорошо растворимы в воде. В 1 объеме воды при 0°C растворяется 507 объемов HCl или 612 объемов HBr . При охлаждении из водных растворов выделены кристаллические гидраты $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

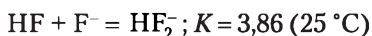
В водных растворах HHal устанавливается протолитическое равновесие:



т.е. эти растворы являются *сильными кислотами*. В ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ степень протолиза, т.е. сила кислот, увеличивается. В разбавленных водных растворах HF проявляет свойство слабой кислоты ($\text{pK}_a = 3,2$). Кажущаяся степень диссоциации α в 0,1 моль/л водных растворах галогеноводородных кислот при 18°C составляет:

HHal	HF	HCl	HBr	HI
$\alpha, \%$	10	92,6	93,5	95

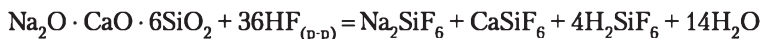
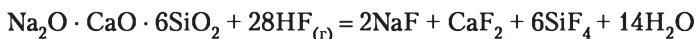
Однако при повышении концентрации HF выше 1 моль/л сила кислоты увеличивается. За счет образования водородной связи образуются ионы HF_2^- :



и поэтому равновесие $\text{HNaI} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NaI}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ смещается вправо.

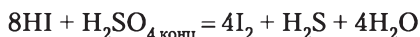
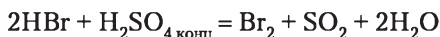
Образование аниона HF_2^- доказано получением гидротрифторидов, являющихся аддуктами, например NH_4HF_2 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$), где расстояния водородной и валентной связей $\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$ практически одинаковы и эти связи между атомами в группировке считают ковалентными. Вклад водородной связи у фтороводорода оценивают в $\approx 25-30$ кДж/моль, т.е. больше, чем у воды (≈ 22 кДж/моль). Фтороводородную кислоту относят к очень слабым кислотам.

Особенностью фтороводорода и фтороводородной (плавиковой) кислоты является способность разъедать стекло, общая формула которого $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. В первом приближении эта реакция может быть описана следующими уравнениями:



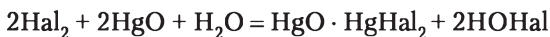
Поэтому при работе с HF и H_2SiF_6 пользуются посудой, сделанной из тефлона $[-\text{CH}_2 = \text{CHF}-]_n$.

С увеличением размера и уменьшением энергии ионизации атома галогена восстановительная способность в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ увеличивается. Например, фтороводородная (плавиковая) HF и хлороводородная (соляная) HCl кислоты с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют, а HBr и HI ею окисляются:



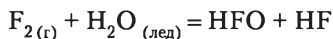
Запись общей структуры оксокислот галогенов HNaIO_n используют для удобства сопоставления свойств оксокислот.

Гипогалогенитные кислоты HNaIO известны лишь в разбавленных водных растворах. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути(II) HgO :

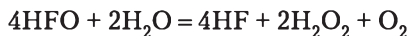


Следует отметить особенности HFO — *фторноватистой кислоты*. Она неустойчива, летуча и самопроизвольно разлагается на HF и O_2 , иногда со взрывом. При температуре 20°C и давлении 100 мм рт. ст. период ее полуразложения составляет 30 мин. Получается эта кислота при пропуска-

нии фтора над льдом при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ с конденсацией образующегося газа при температуре ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Кислота HFO, в частности, не образует солей, а при ее взаимодействии с водой получается пероксид водорода:

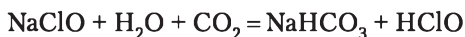


Гипогалогенитные кислоты являются слабыми. При переходе от хлора к йоду кислотные свойства в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ ослабевают (соответствующие величины pK_a процесса $\text{HNaIO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ONaI}^-$ равны 7,25; 8,7 и 11).

Гипохлориты или *оксохлораты* MeOCl получают, пропускавая Cl_2 через охлажденные водные растворы гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов:

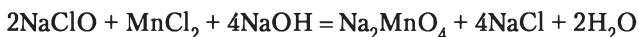
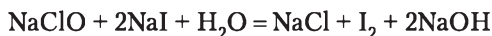


Растворы *гипогалогенитов* имеют сильно выраженную щелочную реакцию, а пропускание через них CO_2 приводит к образованию кислоты, например:



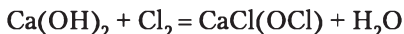
Окислительная способность кислот HNaIO и анионов NaIO^- в том же ряду, с термодинамической точки зрения, уменьшается.

Высокую окислительную способность гипохлоритов иллюстрируют следующие реакции:

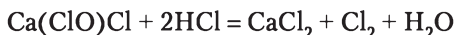


Скорость реакции окисления и диспропорционирования в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ ($\text{ClO}^- - \text{BrO}^- - \text{IO}^-$) увеличивается. Термодинамическая и кинетическая стабильность оксокислот галогенов $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ изменяются в противоположных направлениях. Константа равновесия диспропорционирования гипохлорит-иона велика (10^{27}), но скорость распада мала. Поэтому гипохлорит щелочного металла можно получить действием хлора на холодный раствор щелочи. В промышленности таким образом полу-

чают так называемую *хлорную* или *белильную известь* (формула CaOCl_2):



Белильная или хлорная известь разлагается в кислой среде с выделением хлора:



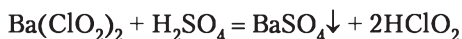
Для ионов BrO^- и IO^- соответствующие константы равновесия диспропорционирования меньше (10^{15} и 10^{20}), чем для ClO^- . Однако скорости распада их соединений намного больше. Например, гипобромит натрия диспропорционирует при температуре выше 0°C по уравнению реакции



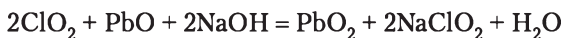
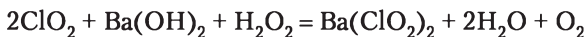
Из оксокислот HNaO_2 известна лишь *хлористая кислота* HClO_2 . Она не образуется при диспропорционировании HClO : $2\text{HClO} \leftrightarrow \text{HNaO}_2 + \text{HCl}$ из-за параллельной реакции с получением хлорат-иона ClO_3^- , протекающей с большой скоростью. Хлористую кислоту получают в виде соли $\text{Ca(ClO}_2)_2$:



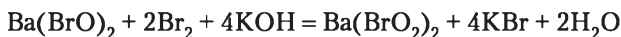
Водные растворы HClO_2 получают обработкой *хлорита* бария $\text{Ba(ClO}_2)_2$ серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка BaSO_4 :



HClO_2 является кислотой средней силы ($\text{pK}_a = 2,0$). *Хлориты* используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением ClO_2 в щелочной среде:

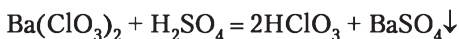


Бромит бария удалось синтезировать при $\text{pH} = 11$ по следующей реакции:



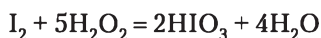
Оксокислоты HNaO_3 более устойчивы, чем HNaO_2 . *Хлорноватая* HClO_3 и *бромноватая* HBrO_3 кислоты получены из водных растворов с концентрацией ниже 30%. Твердая *йодноватая кислота* HIO_3 также выделена как индивидуальное вещество.

Водные растворы HClO_3 и HBrO_3 получают действием разбавленной H_2SO_4 на растворы соответствующих солей, например:

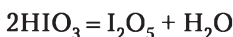


При концентрациях растворов свыше 30% кислоты HBrO_3 и HClO_3 разлагаются со взрывом.

Твердую йодноватую кислоту можно получить окислением йода концентрированной HNO_3 , хлорноватой кислотой или пероксидом водорода:

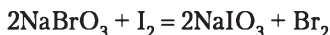
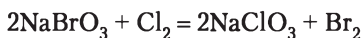


При нагревании до температуры выше 200°C происходит дегидратация кислоты:

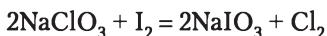


Водные растворы HNaIO_3 являются сильными кислотами. В ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ наблюдается некоторое уменьшение силы кислот.

В кислой среде ($\text{pH} \approx 0$), с точки зрения термодинамики, окислительная способность уменьшается в ряду $\text{BrO}_3^- \geq \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$. Действительно, в кислой среде при взаимодействии бромата натрия с хлором или йодом выделяется свободный бром:



а взаимодействие йода с раствором хлората натрия приводит к выделению хлора:



Термодинамическая стабильность анионов HalO_3^- по отношению к распаду на пергалогенат- HalO_4^- и галогенид- Hal^- ионы увеличивается от ClO_3^- к IO_3^- . С точки зрения термодинамики в ряду $\text{BrO}_3^- \geq \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$ окислительная способность уменьшается, а стабильность к диспропорционированию возрастает. Реальный же состав продуктов определяется кинетикой, т.е. механизмом соответствующих реакций. Оказывается, что скорость реакций окисления и диспропорционирования в том же ряду увеличивается: $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- \ll \text{IO}_3^-$. Таким образом, термо-

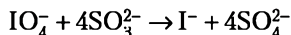
динамика и кинетика в рассматриваемом случае работают в противоположных направлениях.

В водных растворах реакция

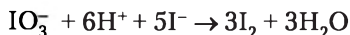


не происходит даже при кипячении. По кинетическим причинам ион ClO_3^- не восстанавливается, а ион IO_3^- , напротив, легко восстанавливается йодид-ионом.

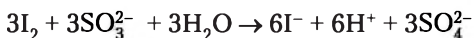
Последний факт используется при проведении осциллирующих реакций. При смешивании бесцветных растворов NaIO_4 , Na_2SO_3 , NaIO_3 и крахмала происходят следующие процессы. Йодид-ион, образующийся в процессе



реагирует с йодат-ионом:



с выделением йода, образующего с крахмалом комплекс ярко-синего цвета. Однако далее йод восстанавливается сульфит-ионом:

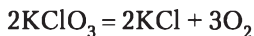


Окраска реакционной смеси периодически осциллирует от бесцветной до синей по мере изменения отношения I_2/I^- .

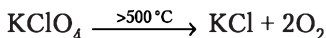
Таким образом, соли более устойчивы к нагреванию, чем соответствующие кислоты. В частности, некоторые из йодатов встречаются в природе в виде минералов (например, *лаутарит* NaIO_3). При нагревании твердого KClO_3 до 500°C возможно диспропорционирование:



В присутствии катализаторов, например MnO_2 , удается не только снизить температуру разложения, но и изменить путь процесса:



а при более высокой температуре разложение расплава хлората калия KClO_4 происходит аналогично:



Состав продуктов разложения броматов и йодатов зависит от природы катиона, например:

$2\text{KIO}_3 = 2\text{KI} + 3\text{O}_2$ (аналогично и броматы щелочных металлов);

$2\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 2\text{Br}_2 + 5\text{O}_2$ (аналогично йодат кальция);



Хотя *метайодная кислота* HIO_4 и некоторые ее соли известны, йод(VII) из-за роста радиуса в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ и повышения его координационного числа образует главным образом гидроксопроизводные состава $(\text{HO})_5\text{IO} \equiv \text{H}_5\text{IO}_6$, в которых атом йода октаэдрически окружен атомом кислорода и пятью гидроксидными группами.

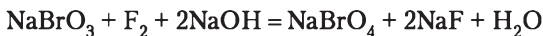
Хлорная кислота HClO_4 ($T_{\text{пл}} = -102^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 90^\circ\text{C}$) получена в индивидуальном состоянии нагреванием твердой соли KClO_4 с концентрированной серной кислотой с последующей ее отгонкой при пониженном давлении:



HClO_4 легко взрывается при контакте с органическими веществами.

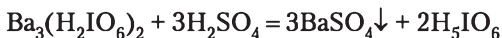
Хлорная кислота HClO_4 — одна из сильнейших кислот. Соли этой кислоты называют *перхлоратами*. Они в основном хорошо растворимы в воде.

Бромная кислота HBrO_4 известна лишь в растворах (с концентрацией не более 6 моль/л), получаемых подкислением *перброматов* NaBrO_4 , которые, в свою очередь, удалось синтезировать окислением броматов фтором в разбавленных щелочных растворах (броматы можно окислить до перброматов с помощью XeF_2 или электролитически):

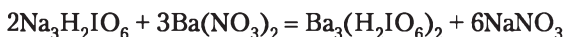
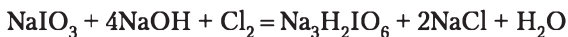


По силе бромная кислота приближается к хлорной кислоте.

Йодная кислота существует в нескольких формах, главными из которых являются *ортойодная* H_5IO_6 и *метайодная* HIO_4 кислоты. Ортойодная кислота образуется в виде бесцветных кристаллов при осторожном упаривании водного раствора, получающегося при обменной реакции:



Исходный перйодат бария синтезируют по схемам:



В кристаллическом состоянии ортоиодная кислота имеет молекулярную структуру: в узлах кристаллической решетки находятся октаэдры $(\text{HO})_5\text{IO}$. В водных растворах она проявляет свойства слабой пятиосновной кислоты. Константы диссоциации H_5IO_6 по 4-й и 5-й ступеням настолько малы, что в водных щелочных растворах возможно оттитровать только первые три протона, что соответствует образованию солей типа KN_4IO_6 , $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Соль состава K_4HIO_6 получить не удалось.

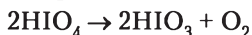
В ряде случаев из растворов выделяется средняя соль, например Ag_5IO_6 , устойчивость которой обусловлена высокой энергией кристаллической решетки и полимерной структурой.

При осторожном нагревании ортоиодной кислоты образуется метайодная кислота:



Как и у кислот HNaIO_3 , термодинамическая и кинетическая стабильность кислот HNaIO_4 и их солей различаются. Термодинамическая устойчивость йодной кислоты и *перйодатов* к разложению выше, чем хлорной кислоты и *перхлоратов*. Бесцветная концентрированная HClO_4 в синтезах даже при комнатной температуре темнеет из-за образования оксидов хлора с более низкими степенями окисления.

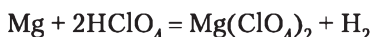
Метайодная кислота разлагается только при нагревании:



В ряду $\text{ClO}_4^- - \text{BrO}_4^- - \text{IO}_4^-$ (H_5IO_6) наблюдается аномалия в изменении термодинамической стабильности и окислительной способности: бромная кислота и ее соли оказываются менее стабильными, но более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли хлора(VII) и йода(VII).

Устойчивость солей перброматов выше, чем соответствующим оксокислот HNaIO_4 .

Отметим, что термодинамические закономерности не совпадают с кинетическими: скорость реакции окисления с участием ионов ClO_4^- оказывается медленной. Например, взаимодействие 70%-ной HClO_4 с магнием сопровождается выделением водорода:



а водный раствор с концентрацией 1 моль/л HBrO_4 не окисляет атом хлора из хлороводородной (соляной) кислоты. В случае же H_5IO_6 подобная реакция протекает без кинетических затруднений:



21.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Что означает общее название элементов группы 17 — галогены?

2. В чем заключается уникальность свойств фтора по сравнению со всеми остальными элементами Периодической системы химических элементов?

3. Почему фтороводород не получают в промышленности прямым синтезом, аналогично хлороводороду? Как его практически получают?

4. Почему плавиковая кислота HF относится к кислотам слабой силы, в то время как остальные галогеноводородные кислоты — к наиболее сильным?

5. Почему плавиковая кислота HF легко образует кислые соли, а для ее аналогов HCl , HBr , HI существуют только средние соли?

6. Сопоставьте и объясните закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств в ряду галогенов и галогенид-ионов. Ответ подтвердите примерами реакций.

7. Хлор активно реагирует с большинством металлов. Как объяснить, что этот газ тем не менее хранят в стальных баллонах?

8. Чем различается взаимодействие хлора с водой и с раствором пероксида водорода?

9. Что такое хлорная известь? Какова степень окисления хлора в этом соединении?

10. Чем различаются реакции взаимодействия хлора с холодным и горячим раствором KOH ?

11. Для каких степеней окисления хлора известны оксиды?

12. Составьте уравнения реакций известных оксидов хлора с водой, приводящих к получению всех кислородосодержащих кислот хлора. Почему в ряду кислородсодержащих кислот хлора с возрастанием его степени окисления растет сила кислот, а их окислительные свойства падают?

13. Хлороводород в лаборатории обычно получают взаимодействием концентрированной серной кислоты с кристаллическим хлоридом калия. Почему таким способом нельзя получить HBr и HI ?

Тесты

1. Какие соединения образуются при насыщении хлором холодной воды: а) HCl ; б) HClO ; в) HClO_2 ; г) HClO_4 ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

2. Какие соединения образуются при взаимодействии хлора с горячим раствором гидроксида калия KOH : а) KCl ; б) KClO ; в) KClO_2 ; г) KClO_4 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

3. Какие соединения образуются при взаимодействии йода с концентрированной азотной кислотой HNO_3 (конц.): а) HI ; б) HIO_3 ; в) NO_2 ; г) NH_4NO_3 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии бромоводородной кислоты HBr с концентрированной серной кислотой: а) Br_2 ; б) H_2S ; в) SO_2 ; г) S ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Какие соединения образуются при нагревании оксида брома(IV) BrO_2 в щелочной среде (KOH): а) KBr ; б) KBrO_3 ; в) H_2O ; г) Br_2 ; д) KBrO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии фторноватистой кислоты HFO с водой: а) HF ; б) F_2 ; в) H_2O_2 ; г) O_2 ; д) H_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) а, в, г; 4) а, д; 5) а, б.

7. Какие соединения образуются при взаимодействии гипохлорита натрия NaClO с водным раствором йодида натрия NaI : а) Cl_2 ; б) NaCl ; в) NaOH ; г) I_2 ; д) HCl ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, д; 4) а, д; 5) б, в, г.

8. Какие соединения образуются при термическом разложении хлората калия KClO_3 без катализатора: а) Cl_2 ; б) O_2 ; в) KCl ; г) KClO ; д) KClO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) в, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при термическом разложении хлората калия KClO_3 в присутствии катализатора оксида марганца(IV) MnO_2 : а) Cl_2 ; б) O_2 ; в) KCl ; г) KClO ; д) KClO_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) б, в.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии межгалогенного соединения ClF_3 с водой: а) HClO_2 ; б) HCl ; в) HClO_3 ; г) HF ; д) HClO ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

21.3. Лабораторные работы

1. Получение галогенов (проводится в вытяжном шкафу)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид калия KCl ;
- бромид калия KBr ;
- йодид калия KI ;
- концентрированная серная кислота;
- мензурки;
- 1 моль/л раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$;
- перманганат калия $KMnO_4$;
- три пробирки;
- микрошпатель;
- воронки.

Экспериментальная часть

В три сухие пробирки внесите с помощью микрошпателя немного кристаллических солей KCl , KBr и KI и такое же количество окислителя — перманганата калия $KMnO_4$. Вещества в пробирках перемешайте встряхиванием. Во все пробирки добавьте по 2–3 мл концентрированной серной кислоты и наблюдайте выделение газообразного хлора Cl_2 , брома Br_2 и йода I_2 , отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт следует *проводить в вытяжном шкафу*.

Убедившись в протекании реакции, в пробирки внесите по 5–6 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов.

Напишите уравнения проведенных реакций и укажите окраску галогенов. Все реакции уравнивайте методом полуреакций.

В выводе сформулируйте сущность лабораторного метода получения галогенов и объясните, почему этот метод неприменим для получения фтора.

2. Окислительные свойства галогенов (проводится в вытяжном шкафу)

Необходимые реактивы и принадлежности

- Бромная вода;
- порошок цинка или алюминия;
- раствор йода в насыщенном растворе йодида калия (KI);

- кристаллический йод I_2 ;
- мензурка;
- дистиллированная вода;
- две пробирки;
- керамическая пластинка;
- пипетка;
- микрошпатель;
- воронка.

Экспериментальная часть

А. В пробирку налейте 3–4 мл бромной воды, всыпьте в нее микрошпателем порошок цинка или алюминия и встряхните. Почему раствор обесцветился? Составьте уравнение реакции.

Б. В пробирку налейте 3–4 мл раствора йода I_2 в насыщенном растворе йодида калия (KI), всыпьте в нее микрошпателем порошок цинка или алюминия и встряхните содержимое пробирки. Объясните, почему раствор обесцветился. Составьте уравнения реакции.

В. На керамической пластинке смешайте порошок йода с алюминиевой пудрой в весовом отношении 14 : 1 и соберите смесь в виде горки. В середине горки сделайте небольшое углубление и налейте в него из пипетки несколько капель дистиллированной воды. Сначала появляется легкий дымок, затем смесь раскаляется, вырывается яркое пламя и выделяется большое количество фиолетовых паров йода. Рассматриваемая реакция образования йодида алюминия AlI_3 происходит только в присутствии воды, которая играет роль катализатора.

Напишите уравнение проведенной реакции.

3. Сравнение окислительной активности свободных галогенов (проводится в вытяжном шкафу)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 моль/л раствор бромида натрия NaBr;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI;
- хлорная вода;
- бромная вода;
- бензол или бензин;
- три пробирки;
- стеклянная палочка;
- фильтровальная бумага.

Экспериментальная часть

В одну пробирку внесите 2–3 мл 1 моль/л раствора бромида натрия NaBr, а в две другие — 2–3 мл 1 моль/л раствора

йодида калия KI. Во все три пробирки добавьте по 1–2 мл бензола или бензина. В первые две пробирки с растворами бромида натрия и йодида калия внесите по 2–3 мл хлорной воды, а в последнюю пробирку с раствором йодида калия — столько же бромной воды. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой. Палочку каждый раз промывайте тщательно водой и вытирайте фильтровальной бумагой. По окраске бензольного или бензинового кольца определите, какой галоген выделился в каждой пробирке.

Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимного вытеснения галогенов. В каждом случае укажите окислитель и восстановитель. Расположите галогены в ряд по убыванию их окислительной активности. Объясните последовательность расположения галогенов по их реакционной способности.

4. Получение галогеноводородов

Необходимые реактивы и принадлежности

- Хлорид натрия NaCl;
- бромид натрия NaBr;
- йодид натрия NaI;
- концентрированная серная кислота;
- концентрированная ортофосфорная кислота H_3PO_4 ;
- горелка Бунзена;
- спички;
- три пробирки;
- микрошпатель;
- универсальная индикаторная бумага.

Экспериментальная часть

А. Получение хлороводорода HCl (проводится в вытяжном шкафу)

В сухую пробирку внесите с помощью микрошпателя немного кристаллического хлорида натрия NaCl и добавьте 4–5 мл концентрированной серной кислоты. Вспучивание хлорида натрия и выделение газа свидетельствуют о протекании реакции. Поднесите к пробирке смоченную водой универсальную индикаторную бумагу и наблюдайте изменение ее окраски.

Напишите уравнение реакции и объясните изменение окраски индикатора. Объясните, почему в опыте используются твердый хлорид натрия NaCl и концентрированная серная кислота, а не раствор этой соли и не разбавленная серная кислота.

Б. Получение бромоводорода HBr и йодоводорода HI

В две сухие пробирки внесите с помощью микрошпателя немного кристаллических солей: бромида натрия NaBr и йодида натрия NaI. Добавьте к ним по 4–5 мл концентрированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Пробирки слегка подогрейте на пламени горелки. Вспучивание солей и выделение газов свидетельствуют о протекании реакции.

Смочите водой универсальную индикаторную бумагу и подержите ее у отверстия пробирок, наблюдайте изменение ее окраски.

Объясните изменение окраски универсальной индикаторной бумаги, напишите уравнения реакций. Объясните, почему в этом опыте используется не серная кислота (как при получении хлороводорода), а ортофосфорная H_3PO_4 .

5. Сравнение восстановительных свойств галогеноводородов (проводится в вытяжном шкафу)***Необходимые реактивы и принадлежности***

- Хлорид натрия NaCl;
- бромид калия KBr;
- йодид калия KI;
- концентрированная серная кислота;
- индикаторная бумага, смоченная ацетатом свинца $(CH_3COO)_2Pb$;
- три пробирки;
- микрошпатель.

Экспериментальная часть

В три пробирки соответственно поместите с помощью микрошпателя немного хлорида натрия NaCl, бромида калия KBr и йодида калия KI.

В каждую пробирку добавьте по 2–4 мл концентрированной серной кислоты.

В первой пробирке выделяется бесцветный хлористый водород, который с влагой воздуха образует хорошо заметный белый туман. Во второй пробирке сначала виден белый туман, образуемый бромистым водородом. Однако в результате окисления бромистого водорода серной кислотой очень быстро появляются красно-бурые пары брома Br_2 . В третьей пробирке вследствие окислительно-восстановительной реакции приливание серной кислоты сразу вызывает выделение йода I_2 . Содержимое пробирки окрашивается сначала в бурый цвет, затем появляются фиолетовые пары йода I_2 и ощущается запах сероводорода H_2S .

Выделение H_2S можно обнаружить с помощью фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

Напишите уравнения реакций взаимодействия хлорида, бромиды и йодида с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 4 конц в начале опыта и уравнения вторичных процессов. Расположите галогеноводороды в порядке возрастания их восстановительной активности. В чем проявилось различие восстановительных свойств галогеноводородов и чем это объясняется?

6. Качественные реакции на галогенид-ионы

Образование осадков AgCl , AgBr и AgI является характерной реакцией на галогенид-ионы.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлорида натрия NaCl ;
- 1 моль/л раствор бромиды калия KBr ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- 0,1 моль/л раствор нитрата серебра AgNO_3 ;
- три пробирки.

Экспериментальная часть

В три пробирки налейте по 1–2 мл 1 моль/л растворов хлорида натрия NaCl , бромиды калия KBr и йодида калия KI . Добавьте к ним по 4–5 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра AgNO_3 . Обратите внимание на вид и цвет выпавших осадков.

Напишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения проведенных реакций.

7. Исследование окислительных свойств хлората калия KClO_3 (проводится в вытяжном шкафу)

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор хлората калия KClO_3 ;
- кристаллический хлорат калия KClO_3 ;
- 1 моль/л раствор йодида калия KI ;
- 1 моль/л раствор серной кислоты;
- концентрированная хлороводородная (соляная) кислота;
- диоксид марганца MnO_2 ;
- гранулированный гидроксид калия;
- две пробирки;
- микрошпатель;

- тигель;
- горелка Бунзена;
- щипцы;
- спички;
- тренога;
- асбестовая сетка;
- мензурки,
- воронки.

Экспериментальная часть

А. Взаимодействие с йодидом калия KI

В пробирку внесите 4–5 мл 1 моль/л раствора KI, прибавьте 2–3 мл 1 моль/л раствора хлората калия $KClO_3$ и 3–4 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. Наблюдайте появление бурой окраски раствора.

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Б. Окисление соляной кислоты (под тягой)

В пробирку поместите с помощью микрошпателя немного кристаллического хлората калия $KClO_3$ и прибавьте 2–3 мл концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты. Наблюдайте выделение газа, обратите внимание на его окраску.

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Коэффициенты реакции подберите методом электронного баланса.

В. Окисление оксида марганца(IV) MnO_2

В сухом фарфоровом тигле смешайте по одному микрошпателю хлората калия $KClO_3$ и диоксида марганца MnO_2 и внесите в смесь одну гранулу твердого гидроксида калия. На пламени горелки доведите смесь до расплавленного состояния и нагревайте еще несколько минут. Наблюдайте изменение окраски, что свидетельствует об окислении MnO_2 .

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что зеленый цвет продукта свидетельствует об образовании манганата калия K_2MnO_4 . Расставьте коэффициенты реакции с помощью метода электронного баланса.

22. Группа 18. Благородные газы

В состав группы 18 Периодической системы химических элементов входят: гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn.

22.1. Теоретическая часть

Газы группы 18 называли исторически инертными газами из-за их малой склонности к образованию химических соединений. Но после открытия химических свойств у криптона и ксенона за ними утвердилось название «благородные газы».

Все элементы группы 18 на внешнем электронном уровне содержат электронный октет (s^2p^6 -электроны). Радиусы атомов возрастают с увеличением порядкового номера элементов в группе. Газы группы 18 в природе сосредоточены в основном в атмосфере (от $3 \cdot 10^{-4}$ до 1% по весу), где находятся в одноатомном состоянии. В 1 м³ воздуха содержится 9,3 л аргона и всего лишь 0,08 мл ксенона. Содержание благородных газов в атмосфере увеличивается. Их «выдыхают», но очень медленно горные породы. Благородные газы не обладают ни цветом, ни запахом. Одноатомность благородных газов отличает их от многих других газообразных веществ — галогенов, кислорода, азота, водорода и т.д. В электрическом разряде эти газы светятся: He имеет желтую окраску; Ne — оранжевое свечение; Ar — красное свечение; Kr — зелено-фиолетовое свечение; Xe — фиолетовый цвет; Rn — белое свечение.

Радон является эманацией радия и радиоактивен. В учебном пособии он не рассматривается.

Элементы группы 18 подразделяют на легкие (гелий, неон, аргон) и тяжелые (криптон, ксенон, радон), отличающиеся важнейшими характеристиками, в том числе значениями физических и критических величин. Точки кипения, например, у криптона и гелия различаются на 116,1°.

Благородные газы имеют очень низкие температуры кипения и плавления. Криптон хорошо растворим в жидкостях организмов и оказывает наркотическое воздействие на человека. Более сложные спектры тяжелых газов криптона и ксенона имеют линии в коротковолновой области, расположенные в диапазоне 450–580 нм, чем объясняется цветность их свечения. С увеличением атомной массы благородных газов резко возрастает сила взаимодействия и притяжения атомов. Чем тяжелее атомы благородных газов, тем более их способность соединяться с другими элементами. В ряде лабораторий наблюдали в электрическом разряде образование нестабильных ионизированных молекул благородных газов, которые распадались вне ряда.

Химические свойства благородных газов начали изучать начиная с 1925 г. Стали известны кристаллические клатратные соединения с H_2O , H_2S , SO_2 , с галогеноводородами, фенолом, толуолом и другими органическими веществами. Клатратные соединения, или соединения включения, занимают промежуточное положение между химическими соединениями и твердыми растворами. Они устойчивы при комнатной температуре под давлением 2–4 атм. В клатратных соединениях валентные электроны атомов не взаимодействуют. Обнаружены некоторые гидраты благородных газов постоянного состава: $\text{Ar} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (0 °C; 105 атм.); $\text{Kr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0 °C; 14,5 атм.).

Только в 1962 г. было получено первое соединение — гексафтороплатинат ксенона и позже синтезированы фториды криптона, ксенона, радона и их производные.

Впервые канадский химик Н. Бартлетт синтезировал химическое соединение ксенона — гексафтороплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_n$, где $1 < n < 2$, обратив особое внимание на сходство первых потенциалов ионизации атомов кислорода (12,06 эВ) и ксенона (12,13 эВ). Действием газообразного гексафторида платины на кислород при комнатной температуре было получено соединение $\text{O}_2^+ [\text{PtF}_6]^-$. В тех же условиях в реакции газообразного ксенона с тем же газообразным гексафторидом платины Н. Бартлеттом было синтезировано комплексное соединение $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ — твердое вещество желто-оранжевого цвета. Это вещество оказалось активнее исходного фтора. Эксперимент доказал, что электрон можно оторвать не только от атома кислорода, но и от атома благородного газа, например ксенона.

Немного позже были синтезированы аналогичные соединения ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония. Были открыты четыре соединения ксенона: $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$, XeRuF_6 , XeRhF_6 , XePuF_6 .

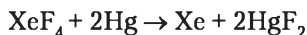
Зафиксировано образование одноатомного и двухатомного катионов благородных газов. Ионизированные катионы HeH^+ и He_2^+ , а также другие в обычных условиях неустойчивы. Принимая по одному электрону, они распадались до благородного газа. В структуре HeH^+ порядок связей равен единице. Катион HeH^+ был получен как короткоживущее соединение в газовой фазе в масс-спектрометре при электронном ударе и разрядении до 10^{-4} мм рт. ст. Подтверждено образование катиона He_2^+ , который позже был обнаружен в космосе. В нем удаление одного электрона с разрыхляющей орбитали приводит к порядку связи, равному 0,5.

Вслед за успешной работой Н. Бартлетта были синтезированы многочисленные производные криптона и ксенона. Миф об абсолютной инертности газов группы 18 был развеян.

Синтез фторидов ксенона (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6), строение которых изучено (линейная и квадратная формы, искаженный тетраэдр), проводят в строго контролируемых условиях. В зависимости от стехиометрических соотношений выделены эти индивидуальные соединения, обладающие сильнейшим окислительным действием.

Дифторид ксенона, имеющий специфический запах, получается прямым синтезом, если смесь ксенона и фтора облучить ультрафиолетом. Излучение вызывает диссоциацию молекул фтора на атомы, а атомарный фтор необычайно активен. Растворенный в воде дифторид XeF_2 — сильнейший окислитель. В воде он постепенно разлагается на ксенон, кислород и фтороводород, что протекает с большой скоростью в щелочной среде.

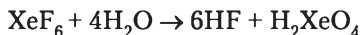
Тетрафторид ксенона XeF_4 фторирует ртуть:



Платина аналогично фторируется этим же веществом, но только растворенным во фтороводороде. Гидролиз XeF_4 в кислой среде приводит в итоге к неустойчивому оксиду ксенона XeO_3 , обладающему сильнейшим взрывным действием. Достаточно нескольких миллиграммов веще-

ства, чтобы произошел страшнейший взрыв дробящего действия. Продукты реакции газообразны.

В результате гидролиза XeF_6 при 0°C образуется неустойчивая кислота с шестивалентным атомом ксенона H_2XeO_4 :



Если к продуктам гидролиза добавить гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то в осадок выпадет аморфная форма бариевой соли BaXeO_4 , которая при нагревании до 125°C разложится на оксид бария, ксенон и кислород.

Получены высший оксид — тетраоксид ксенона XeO_4 , очень сильная кислота восьмивалентного ксенона H_4XeO_6 и ряд ее солей, а также другие кислородсодержащие соединения. В этих соединениях ксенон, находясь в высшей степени окисления +8, является сильнейшим окислителем.

В реакции XeO_3 с озоном O_3 в одномолярном растворе гидроксида натрия получена натриевая соль кислоты — перкксенонат натрия Na_4XeO_6 , где атом ксенона также находится в высшей степени окисления. Соль выделена в виде гексагидрата $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К перкксенонатам приводит также гидролиз гексафторида ксенона XeF_6 в щелочной среде. Если натриевую соль Na_4XeO_6 обрабатывают растворами нитратов, например свинца или серебра, то получают соответствующие перкксенонаты металлов желтого или черного цвета.

Синтезировано большое число катионных и анионных комплексных соединений элементов группы 18, изучение которых имеет большое практическое значение, поскольку, например, комплексы ксенона образуются в реакциях радиоактивных изотопов благородных газов, присутствующих в отходящих газах работающих ядерных реакторов.

Водные растворы дифторида ксенона позволили впервые получить соединения семивалентного брома — перброматы состава MeBrO_4 , где Me — одновалентный металл.

В связи с трудностью получения и хранения соединений благородных газов элементы группы 18 в настоящее время в лабораторном практикуме не используются. Приведен только опыт, характеризующий окислительные свойства их фторидов.

22.2. Примеры поверочных вопросов и тестов

Вопросы

1. Какой из перечисленных экспериментальных фактов может служить доказательством одноатомности газообразного неона: а) неон не образует соединений с другими элементами; б) плотность неона примерно в два раза меньше, чем плотность аргона; в) плотность неона примерно в два раза меньше, чем плотность фтора?

2. Какие молекулы исполняют роль «хозяев», а какие — «гостей» в так называемых гидратах благородных газов?

3. Почему гидраты благородных газов (и аналогичные соединения с органическими растворителями) не следует рассматривать как комплексные соединения?

4. Предположите, как исходя из XeF_2 можно получить фториды ксенона, отвечающие более высоким его степеням окисления? К какому типу относятся эти реакции?

5. Чем и почему отличается разложение XeF_8 от разложения остальных фторидов ксенона? Как характеризуют окислительную способность Xe^{8+} ?

6. Какими характерными свойствами обладают фториды ксенона?

7. Как можно объяснить тот факт, что для ксенона в его соединениях наблюдаются только четные степени окисления?

8. Какой продукт может образоваться при взаимодействии оксида ксенона(VI) с водой?

9. Предскажите сравнительную силу кислот H_2XeO_4 и H_4XeO_6 в водном растворе.

10. Какими способами можно получить перксенаты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

11. На примере фторокомплексов ксенона покажите, как изменяются их кислотно-основные свойства в зависимости от степени окисления ксенона.

12. В чем заключается химическая причина протекания реакции обмена до конца между Ba_2XeO_6 и концентрированной серной кислотой?

Тесты

1. Какие благородные газы используются для получения сверхнизких температур: а) гелий; б) неон; в) ксенон; г) криптон; д) радон?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, б; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

2. Какое из перечисленных ниже соединений благородных газов было впервые получено в 1962 г. Н. Бартлеттом?

Выберите правильный ответ: 1) XeF_4 ; 2) XeF_6 ; 3) XeOF_2 ; 4) $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$; 5) $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$.

3. Какие соединения образуются при взаимодействии фторида криптона KrF_2 с хлороводородом: а) Kr ; б) F_2 ; в) Cl_2 ; г) HF ; д) KrCl_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в, д.

4. Какие соединения образуются при взаимодействии фторида криптона KrF_2 с водой: а) Kr ; б) F_2 ; в) KrOF_2 ; г) HF ; д) O_2 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) б, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) б, в.

5. Предположите, какие соединения образуются при диспропорционировании триоксида ксенона XeO_3 : а) XeO_4 ; б) XeO_2 ; в) XeO ; г) O_2 ; д) Xe ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) в, г, д; 4) а, д; 5) а, б, в.

6. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при гидролизе гексафторплатината ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$?

Выберите правильный ответ: 1) Xe ; 2) O_2 ; 3) PtF_6 ; 4) PtO_2 ; 5) HF .

7. Какое из перечисленных ниже соединений не образуется при гидролизе дифторида ксенона XeF_2 в щелочной среде (KOH)?

Выберите правильный ответ: 1) Xe ; 2) O_2 ; 3) KF ; 4) F_2 ; 5) H_2O .

8. Какие соединения образуются при взаимодействии одного из компонентов стекла, а именно SiO_2 , с гексафторидом ксенона XeF_6 : а) Si ; б) O_2 ; в) SiF_4 ; г) XeF_4 ; д) XeOF_4 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, г; 3) б, г, д; 4) в, д; 5) б, в, г.

9. Какие соединения образуются при действии озона на раствор оксида ксенона(VI) XeO_3 в щелочной среде (NaOH): а) Xe ; б) O_2 ; в) XeO_4 ; г) H_2O ; д) Na_4XeO_6 ?

Выберите правильный ответ: 1) а, г, д; 2) а, в, г; 3) б, г, д; 4) а, д; 5) б, в.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии перкксената бария Ba_2XeO_6 с безводной серной кислотой H_2SO_4 : а) BaSO_4 ; б) Xe ; в) XeO_3 ; г) XeO_4 ; д) H_2O ?

Выберите правильный ответ: 1) а, д; 2) а, г, д; 3) в, г; 4) а, в, д; 5) а, б, в.

22.3. Лабораторная работа

1. Окислительные свойства фторидов ксенона

Фториды ксенона (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6) обладают сильным окислительным действием. Для демонстрации наиболее удобно использовать XeF_4 , который можно хранить в сосудах из тефлона с закручивающейся крышкой. Однако

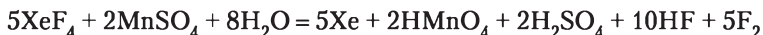
фториды ксенона легко взрываются. Поэтому работать следует с минимальным количеством препарата и проводить опыт с большой осторожностью при наличии защитного экрана и в вытяжном шкафу.

Необходимые реактивы и принадлежности

- 1 Моль/л раствор сульфата марганца(II) MnSO_4 ;
- фторид ксенона XeF_4 ;
- мензурка,
- воронка;
- пробирка;
- стеклянная палочка;
- пинцет;
- защитный экран.

Экспериментальная часть

В пробирку налейте 1–2 мл 1 моль/л раствора сульфата марганца(II) MnSO_4 , бросьте в него с помощью пинцета несколько кристалликов фторида ксенона XeF_4 и перемешайте стеклянной палочкой. Раствор окрашивается в малиновый цвет вследствие образования марганцевой кислоты в окислительно-восстановительной реакции:



Однако марганцевая кислота также является сильным окислителем, и в результате взаимодействия ее с оставшимися в растворе ионами Mn^{2+} продолжается далее окислительно-восстановительная реакция с выделением MnO_2 . Раствор в пробирке мутнеет и далее приобретает коричневую окраску. Напишите электронные уравнения и молекулярное уравнение второй стадии процесса.

Сводная таблица ответов на вопросы поверочных тестов

Тема (глава, параграф)	Правильные ответы на вопросы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Основные понятия и законы стехиометрии (2)	1	4	1	4	2	4	3	3	1	5
Термохимия (3.1)	1	2	3	2	3	4	4	3	3	1
Кинетика химических реак- ций Химическое равновесие и его смещение (3.2)	5	4	1	1	3	3	3	3	2	3
Растворы (4)	5	4	1	1	3	3	3	3	2	3
Окислительно-восстанови- тельные реакции (5)	1	2	4	1	1	5	3	2	2	2
Электрохимия (6)	4	1	3	3	5	1	3	4	2	4
Комплексные соединения (7)	1	2	1	1	3	5	5	3	3	1
Элементы группы 1 (8)	3	1	3	3	2	3	1	4	5	1
Элементы группы 2 (9)	5	1	5	2	5	2	2	3	3	5
Элементы группы 3 (10)	1	5	1	5	5	2	4	4	4	3
Элементы группы 4 (11)	3	4	2	4	5	3	5	4	1	2
Элементы группы 5 (12)	1	5	4	4	3	3	1	5	3	4
Элементы группы 6 (13)	5	2	1	1	2	4	3	1	5	4
Элементы группы 7 (14)	3	2	4	4	4	5	5	2	3	1
Элементы групп 8–10 (15)	1	2	4	3	4	1	4	3	1	4
Элементы группы 11 (16)	4	1	2	2	3	5	1	1	4	3
Элементы группы 12 (17)	2	3	1	1	3	1	1	2	3	3
Элементы группы 13 (18)	3	5	3	5	1	1	2	4	2	2

Окончание таблицы

Элементы группы 14 (19)	2	4	2	3	5	3	4	5	1	5
Элементы группы 15 (20)	5	4	1	4	3	1	4	4	1	1
Элементы группы 16 (21)	4	2	2	1	5	5	3	3	2	3
Элементы группы 17 (22)	2	4	5	4	5	3	5	4	5	2
Элементы группы 18 (23)	2	4	4	1	1	3	4	4	3	2

Список рекомендуемой литературы

1. *Росин, И. В.* Современный курс общей и неорганической химии : учеб. пособие / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Юрайт, 2012.
2. *Глинка, Н. Л.* Практикум по общей химии. — М. : Высшая школа, 1967.
3. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия : учебник. В 2 т. / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — М. : Химия, 2001.
4. Химия в высшей школе. Неорганическая химия : сб. методических материалов. Ч. I—III / под ред. акад. РАН, проф. В. В. Лунина. — М. : изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2002.
5. *Карапетьянци, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник / М. Х. Карапетьянци, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 2000.
6. *Карапетьянци, М. Х.* Строение вещества / М. Х. Карапетьянци, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 1978.
7. *Бабкина, С. С.* Химическая кинетика и равновесие : учеб. пособие / С. С. Бабкина [и др.]. — М. : издательство МГОУ. — 2010.
8. *Некрасов, Б. В.* Основы общей химии : в 2 т. — М. : Химия, 1972—1973.
9. *Турова, Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. — М., 2002.
10. *Соловьев, С. Н.* Начала химии. Элементы строения вещества : конспект лекций, задачи и упражнения. — М. : изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004.
11. *Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия : учебник. — М. : Высшая школа, 2003.
12. *Бережной, А. И.* Химия : учеб. пособие / А. И. Бережной, И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Высшая школа. — 2005.
13. *Горбунов, А. И.* Теоретические основы общей химии : учебник / А. И. Горбунов [и др.]. — М. : изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003.
14. *Елфимов, В. И.* Основы общей химии : учебник. / В. И. Елфимов, А. И. Бережной. — М. : Высшая школа, 2010.
15. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учебник. — М. : Высшая школа, 2007.

16. *Коровин, Н. В.* Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова. — М. : Высшая школа, 2007.

17. *Турьян, Я. И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М. : Химия, 1989.

18. *Хаускрофт, Р.* Современный курс общей химии. Т. 1 и 2. / Р. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.

19. *Хьюи, Дж.* Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. — М. : Химия, 1987.

20. *Cotton, F. A.*, *Advanced Inorganic Chemistry* / F. A. Cotton, G. Wilkinson. — 5th ed. — N.-Y. : J. Willey and Sons Inc., 1988.

21. *Greenwood, N. N.* *Chemistry of the Elements* / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. — 2nd ed. — Oxford. : Butterworth-Heinemann, 1998.

22. *Фримантл, М.* Химия в действии : в 2 т. — М. : Мир, 1998.

23. Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Российская энциклопедия. 1997—1999. Химическая энциклопедия. — М.: Российская энциклопедия. 1997—1999, т. 1—5.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебное пособие для бакалавров и специалистов

Формат 84×108 ¹/₃₂.
Гарнитура «PetersburgC». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 25,25.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru