

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2. Химия элементов

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

2-е издание



УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

<http://chemistry-chemists.com>

Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ 2 ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2022

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 546(075.8)
ББК 24.2я72
Н62

Авторы:

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Гребенькова Валентина Иосифовна — кандидат технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники».

Рецензенты:

Алехин А. П. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Московского физико-технического института;

Минаев В. С. — доктор химических наук, профессор, сотрудник Научно-исследовательского института материаловедения.

Никитина, Н. Г.

Н62

Общая и неорганическая химия. В 2 частях. Ч. 2. Химия элементов : учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 322 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-04787-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-04786-8

Учебник предназначен для студентов, изучающих общую и неорганическую химию. В первой части курса рассмотрены теоретические основы химической термодинамики, кинетики, свойства растворов, теория строения атома и химической связи, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы, свойства комплексных соединений. Во второй части учебника рассмотрены свойства элементов и их соединений, их получение, применение, токсичность и экологическая опасность. Каждая глава учебника сопровождается контрольными вопросами и тестовыми заданиями. Приведенные лабораторные работы с индивидуальными заданиями полезны для закрепления знаний и выработки практических навыков, а также для освоения приемов работы с получаемыми данными.

Соответствует актуальным требованиям федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям.

УДК 546(075.8)

ББК 24.2я72

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-534-04787-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-04786-8

© Никитина Н. Г., Гребенькова В. И., 2017

© Никитина Н. Г., Гребенькова В. И., 2017,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

Оглавление

Предисловие ко второй части.....	7
----------------------------------	---

Раздел I ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1. Элементы подгруппы IA	11
1.1. Водород	11
1.2. Литий. Натрий. Подгруппа калия	15
1.3. Образцы решения задач	22
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	23
<i>Тесты</i>	24
Глава 2. Элементы подгруппы IIA	26
2.1. Бериллий. Магний. Подгруппа кальция	27
2.2. Образцы решения задач	33
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	34
<i>Тесты</i>	35
<i>Лабораторные работы «Химические свойства s-элементов и их соединений»</i>	<i>36</i>

Раздел II ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 3. Элементы подгруппы IIIA	43
3.1. Бор	44
3.2. Алюминий. Подгруппа галлия	49
3.3. Образцы решения задач	56
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	58
<i>Тесты</i>	60
Глава 4. Элементы подгруппы IVA	62
4.1. Углерод	63
4.2. Кремний	69
4.3. Подгруппа германия	75
4.4. Образцы решения задач	84
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	86
<i>Тесты</i>	88
Глава 5. Элементы подгруппы VA	89
5.1. Азот	90
5.2. Фосфор. Подгруппа мышьяка	98

5.3. Образцы решения задач	107
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	109
<i>Тесты</i>	110
Глава 6. Элементы подгруппы VIA	112
6.1. Кислород.....	113
6.2. Сера. Подгруппа селена	118
6.3. Образцы решения задач	132
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	133
<i>Тесты</i>	134
Глава 7. Элементы подгруппы VIIA	136
7.1. Фтор. Хлор. Подгруппа брома.....	137
7.2. Образцы решения задач	150
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	152
<i>Тесты</i>	153
Глава 8. Элементы подгруппы VIIIA	155
8.1. благородные газы.....	156
8.2. Образцы решения задач	161
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	161
<i>Тесты</i>	162
<i>Лабораторные работы «Химические свойства р-элементов и их соединений»</i>	163

Раздел III ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 9. Элементы подгруппы IIIB	187
9.1. Скандий, иттрий, лантан, актиний.....	188
9.2. Образцы решения задач	191
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	193
<i>Тесты</i>	193
Глава 10. Элементы подгруппы IVB	195
10.1. Титан, цирконий, гафний	196
10.2. Образцы решения задач.....	201
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	202
<i>Тесты</i>	203
Глава 11. Элементы подгруппы VB.....	206
11.1. Ванадий, ниобий, тантал.....	206
11.2. Образцы решения задач.....	215
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	216
<i>Тесты</i>	216
Глава 12. Элементы подгруппы VIB	218
12.1. Хром, молибден, вольфрам.....	219
12.2. Образцы решения задач.....	227
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	230
<i>Тесты</i>	230

Глава 13. Элементы подгруппы VIIВ	233
13.1. Марганец, технеций, рений.....	234
13.2. Образцы решения задач.....	243
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>246</i>
<i>Тесты</i>	<i>247</i>
Глава 14. Элементы подгруппы VIIIВ	249
14.1. Элементы семейства железа. Железо, кобальт, никель	250
14.2. Платиновые металлы	259
14.3. Образцы решения задач.....	265
<i>Контрольные вопросы и задания по элементам семейства железа...</i>	<i>268</i>
<i>Тесты по элементам семейства железа</i>	<i>269</i>
<i>Контрольные вопросы и задания по платиновым металлам</i>	<i>271</i>
<i>Тесты по платиновым металлам.....</i>	<i>272</i>
Глава 15. Элементы подгруппы IB.....	274
15.1. Медь, серебро, золото	275
15.2. Образцы решения задач.....	283
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>286</i>
<i>Тесты</i>	<i>287</i>
Глава 16. Элементы подгруппы IIB	289
16.1. Цинк, кадмий, ртуть	290
16.2. Образцы решения задач.....	297
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>299</i>
<i>Тесты</i>	<i>301</i>
<i>Лабораторные работы «Химические свойства d-элементов и их соединений»</i>	<i>302</i>
Ответы к контрольным вопросам и заданиям	318
Ответы к тестам	319
Дополнительная литература	320
Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия»	321

Предисловие ко второй части

Освоение материала, изложенного в части 2, позволит студентам на основании выработанных компетенций:

знать

- химические свойства элементов на основе теоретического и экспериментального изучения их свойств;
- промышленные и лабораторные способы получения простых и сложных веществ;
- существующие и перспективные области применения химических веществ и материалов на их основе;
- токсикологические свойства изученных химических элементов и их соединений;

уметь

- связывать физические и химические свойства элементов и их соединений с положением элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева;
- проводить качественный анализ простых и сложных веществ на основе знания их специфических свойств и признаков реакций с их участием;
- использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач в будущей профессиональной деятельности;

владеть

- методами и приемами постановки и выполнения эксперимента для изучения химических свойств и качественного анализа различных веществ в лабораторных условиях;
- основными приемами обработки и представления экспериментальных данных в части химических процессов;
- методами безопасного обращения с химическими реагентами с учетом их физических и химических свойств и соблюдения норм экологической безопасности.

Раздел I

ХИМИЯ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ



Общая характеристика *s*-элементов. *s*-Элементы расположены в IA- и IIA-подгруппах периодической таблицы Д. И. Менделеева, и только гелий (инертный газ) — в VIIIA-подгруппе. В периодической системе находится всего 14 *s*-элементов.

Атомы элементов IA-подгруппы имеют на внешнем электронном уровне по одному *s*-электрону (ns^1), а атомы элементов IIA-подгруппы — по два *s*-электрона (ns^2). *s*-Элементы обеих подгрупп обладают сходными свойствами. В свободном состоянии они (за исключением водорода и гелия) — типичные металлы с высокой химической активностью, сильные восстановители. У этих элементов валентными являются исключительно *s*-электроны.

Глава 1

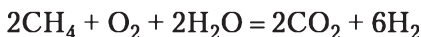
ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IA

Общая характеристика элементов подгруппы IA. Элементы подгруппы IA — водород H, литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Элемент водород H занимает особое место в периодической системе. У него нет химических аналогов, он проявляет металлические (при низких температурах в твердом состоянии) и неметаллические при нормальных условиях (н.у.) свойства, поэтому часто в периодической системе его помещают одновременно и в IA, и в VIIA-подгруппы. Остальные элементы — щелочные металлы.

1.1. Водород

Распространение в природе и получение. На Земле водород — третий по распространенности химический элемент. Известно три изотопа: легкий водород (протий) ^1H , тяжелый (дейтерий) ^2H (D) и сверхтяжелый (тритий) ^3H (T). Протий и дейтерий — стабильные изотопы, а тритий радиоактивен (период полураспада 12,34 года). В природе преобладает легкий водород (99,985%).

Встречается преимущественно в связанном виде (вода, живые организмы, нефть, уголь, минералы), атомная доля водорода составляет 15,52%. *В промышленности* получают из природного газа при 800—900°C в присутствии катализатора (Ni, Fe):



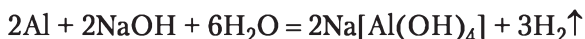
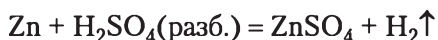
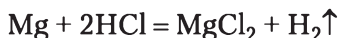
а также из коксового газа и газообразных продуктов переработки нефти путем глубокого охлаждения. При этом все газы, кроме водорода, сжижаются. Наряду с этим, водород получают из воды путем электролиза водных растворов кислот, щелочей и некоторых солей:



и восстановлением водяного пара раскаленным коксом:



В лабораторных условиях его получают электролизом водных растворов щелочей, а также вытеснением из растворов кислот или из воды (в щелочной среде) активными металлами в аппарате Киппа:



Вначале выделяется атомарный водород Н, который затем уже соединяется в молекулы ($2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$).

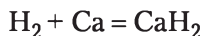
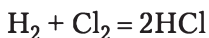
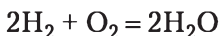
Физические и химические свойства. Водород — самый легкий из газов ($\rho = 0,09$ г/л при н.у.), бесцветный, без запаха и вкуса, практически не растворяется в воде. При -240°C и давлении сжимается. При быстром испарении жидкого водорода образуется твердое вещество в виде прозрачных кристаллов. Из всех газообразных веществ он обладает наибольшей теплопроводностью (в 7 раз выше теплопроводности воздуха). Особенностью водорода является способность проникать в структуру многих *d*-металлов (Pd, Pt, Ni, Ti и др.). В одном объеме палладия растворяется до 700 объемов водорода. Катион водорода (протон) H^+ обладает сильной проникающей способностью в электронные оболочки атомов других элементов, образуя специфический вид связи — водородную связь. В водном растворе он соединяется с одной молекулой воды и образует катион оксония H_3O^+ .

Характерные степени окисления:

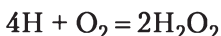
- +1 (в соединениях с неметаллами): H_2O , $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, OH^- , HCl , H_2S , NaHS , NH_3 , NH_4Cl , NaOH , H_2SO_4 и др.;
- 0 (в свободном молекулярном и атомарном состоянии): H_2 и H^0 ;
- -1 (в соединениях с металлами): NaNH_2 , CaH_2 , AlH_3 , SnH_4 — гидриды.

Взаимодействие с простыми веществами. Водород образует двухатомную молекулу H_2 с очень прочной ковалентной связью ($E_{\text{св}} = 436$ кДж/моль). При н.у. H_2 малоактивен и способен взаимодействовать с фтором, а при освещении — с хлором. С другими неметаллами, металлами и сложными веществами он реагирует только при нагревании. В частности, с кислородом водород при н.у. не взаимодействует, но при 700°C реакция протекает практически мгновенно со взрывом с образованием воды.

При взаимодействии с различными веществами водород обладает как восстановительными (с неметаллами), так и окислительными (с металлами) свойствами, например:



Атомарный водород H^0 , образующийся в момент выделения, очень сильный восстановитель. Уже при н.у. он восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом и фосфором, а с кислородом образует пероксид водорода H_2O_2 :



Соединения водорода с неметаллами представляют собой газообразные, легколетучие жидкие или твердые ковалентные вещества (H_2O , H_2S , HCl , NH_3 , SiH_4 и др.). Некоторые из них (галогено- и халькогеноводороды) при растворении в воде образуют сильные (HCl , HBr , HI), средней силы (HF) и слабые (H_2S , H_2Se , H_2Te) кислоты.

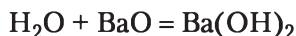
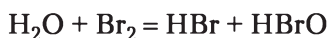
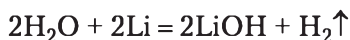
Соединения с кислородом. Вода H_2O является наиболее распространенным и важным соединением водорода. В больших количествах она содержится в атмосфере и земной коре, составляет больше половины массы всех живых организмов. Известна изотопная разновидность воды — тяжелая вода D_2O . Она ядовита, замедляет биологические процессы в живых организмах. В ней вещества растворяются хуже, чем в обычной воде. Свойства тяжелой воды D_2O отличаются от свойств обычной воды ($t_{\text{пл}} = 3,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 101,4^\circ\text{C}$, $\rho = 1,105 \text{ г/мл}$).

Вода при н.у. не имеет цвета, вкуса и запаха, толстые слои воды (более 5 м) имеют голубую окраску. Полярные молекулы воды образуют между собой водородные связи, что обуславливает аномалию температур плавления и кипения воды (они значительно выше, чем у ее химических аналогов H_2S , H_2Se и H_2Te).

Температура кипения воды — 100°C , а замерзания (лед) — 0°C . Переход в твердое состояние сопровождается увеличением объема на 9%, т.е. лед легче жидкой воды (вторая аномалия воды). Наибольшую плотность ($\rho = 1,00 \text{ г/мл}$) вода имеет не при 0°C , а при 4°C (третья аномалия воды).

Вода — очень слабый электролит и практически не проводит электрический ток.

По химическим свойствам вода — активное вещество, в определенных условиях она реагирует со многими металлами и неметаллами, основными и кислотными оксидами, образуя кислоты и основания, например:



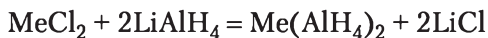
В ней растворяются и диссоциируют многие вещества типа оснований, кислот и солей. Она способствует протеканию огромного числа обменных и окислительно-восстановительных реакций между веществами (хлор взаимодействует с металлами, фтороводород разъедает стекло, гремучая смесь взрывается и т.д. только в присутствии воды), но иногда она затрудняет протекание реакций, может выступать в качестве каталитического яда (при синтезе аммиака на железном катализаторе и др.). Со многими безводными солями вода образует кристаллогидраты. Например, белый сульфат меди(II) CuSO_4 во влажной атмосфере превращается в голубой кристаллогидрат (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Соединения с металлами. Водородные соединения большинства *s*-металлов (т.е. щелочных и щелочноземельных металлов) образуют твердые ионные солеобразные гидриды типа NaH или CaH_2 . Это ионные соединения постоянного состава. При их электролизе на аноде выделяется водород, что свидетельствует о наличии в них иона H^- .

Взаимодействие *d*-металлов с водородом часто сопровождается образованием нестехиометрических соединений («переменного» состава), содержание водорода в которых зависит от природы металла, температуры и давления. Например, очень чистый металлический титан не поглощает водород до $300\text{--}400^\circ\text{C}$, но при нагревании его до 900°C с последующим охлаждением в атмосфере водорода до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ он поглощает водород вплоть до состава TiH_2 . Очень большую активность по отношению к водороду проявляет палладий. Один объем палладия при обычной температуре поглощает более 700 объемов водорода. Металл при этом заметно деформируется, становится хрупким, поверхность покрывается трещинками. Он сохраняет свою кристаллическую структуру, но несколько изменяет параметры решетки. Такие гидриды называются металлообразными, или металлическими, они обладают электропроводностью, металлическим блеском и другими характерными признаками металлов.

Некоторые переходные металлы практически не поглощают водород. Их гидриды могут быть получены косвенным путем, например при взаимодействии галогенида металла с алюмогидри-

дом лития в эфирном растворе с последующей термической диссоциацией $\text{Me}(\text{AlH}_4)_2$:



В настоящее время таким способом получены гидриды почти всех переходных металлов, при этом состав их близок к стехиометрическому. Они термически неустойчивы и при небольшом повышении температуры разлагаются на металл и водород. Это, например, гидриды: NiH_2 , CoH_2 , FeH_2 , CrH_3 , ZnH_2 , CdH_2 .

Применение. Водород применяют для получения аммиака, галогеноводородов, металлов, различных органических веществ. Гидриды *d*-элементов используют в качестве восстановителей. Путем их термического разложения получают покрытия из соответствующего металла.

Вода играет особую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов и окружающего мира, а также в практической деятельности человека. Непрерывный рост потребления воды требует рационализации ее использования, охраны водных ресурсов, очистки сточных вод, борьбы с загрязнениями природных водоемов промышленными отбросами.

1.2. Литий. Натрий. Подгруппа калия

Общая характеристика металлов IA-подгруппы. Элементы IA-подгруппы (за исключением лития Li) называются щелочными металлами. Это название они получили из-за того, что гидроксиды некоторых из них издавна известны как щелочи. На внешнем электронном уровне их атомов имеется по одному электрону (s^1), сильно удаленному от ядра, благодаря чему для них характерны низкие потенциалы ионизации и сильные восстановительные свойства.

Наиболее чувствительным методом качественного определения этих металлов является фотометрия. При внесении в пламя горелки соли щелочного металла она разлагается, и пары освободившегося металла окрашивают пламя в характерный для каждого металла цвет:

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
темно-красный	желтый	фиолетовый	пурпурно-красный	синий

Свойства металлов и некоторые физические константы представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Свойства элементов IA-подгруппы

Свойства	${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$	${}^{87}\text{Fr}$
Металлический радиус атома, Å	1,55	1,89	2,36	2,48	2,68	2,80
Радиус иона Э^+ , Å	0,68	0,98	1,33	1,49	1,65	1,75
$\Delta H_{\text{гидр}} \text{Э}^+$, кДж/моль	–500	–390	–305	–280	–246	–
Потенциал ионизации, В $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
Относительная электроотрицательность	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	–
Плотность, г/см ³	0,534	0,968	0,862	1,520	1,870	2,100
Температура плавления, °C	179,0	97,8	63,6	39,0	28,0	23,0
Температура кипения, °C	1331	882,9	760	696	685	615
Наличие в земной коре, % (мас.)	0,0065	2,4	2,60	0,031	0,0007	–

Распространение в природе и получение. Литий достаточно широко распространен в земной коре (0,0065%). Наибольшую ценность имеют минералы *сподумен* $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, *амблигонит* $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ и *летилолит* $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})_2$.

Получают литий вакуум-термическим восстановлением сподумена или оксида лития, используя в качестве восстановителя кремний или алюминий, а также электролизом расплава эвтектической смеси $\text{LiCl} - \text{KCl}$. Особо чистый литий получают электролизом расплава эвтектической смеси хлорида и бромиды лития. Его хранят под слоем вазелина или парафина в запаянных сосудах.

Натрий — один из наиболее распространенных элементов на Земле (2,4%). Он обнаружен в атмосфере Солнца и в межзвездном пространстве. Огромное количество солей натрия находится в гидросфере. Важнейшие минералы натрия: NaCl (*каменная соль*, *галит*), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*мирабилит*, *глауберова соль*), Na_3AlF_6 (*криолит*), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*бура*) и др. В сочетании с другими элементами он входит в состав многих природных силикатов и алюмосиликатов. Соединения натрия содержатся в растительных и животных организмах.

Получают натрий электролизом расплавов NaCl или NaOH . Натрий хранят под керосином или в запаянных сосудах.

Калий, как и натрий, относится к довольно распространенным элементам (2,6%). Наиболее важными минералами являются: *сильвин* KCl, *сильвинит* NaCl·KCl, *карналлит* KCl·MgCl₂·6H₂O, *каинит* KCl·MgSO₄·3H₂O.

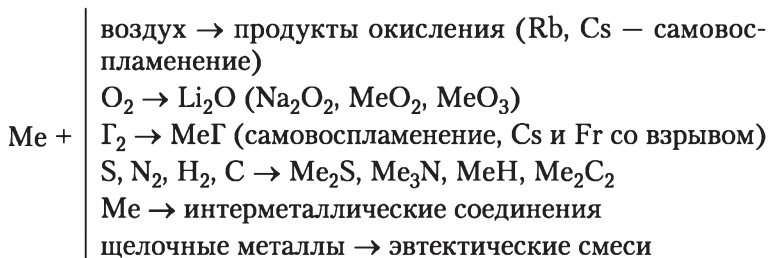
Рубидий и цезий содержатся в минералах калия.

В технике калий *получают* натрий-термическим методом из расплавленного гидроксида или хлорида, рубидий и цезий — методами металлотермии и термическим разложением соединений. Калий и его аналоги хранят в запаянных сосудах. Калий, кроме того, можно хранить в керосине.

Франций радиоактивен, стабильных изотопов не имеет. Содержание его в продуктах радиоактивного распада урана ничтожно мало ($4 \cdot 10^{-28}$ г на 1 г природного урана). Его получают искусственно. Наиболее долгоживущий изотоп ²¹²Fg ($T_{1/2} = 20$ мин) образуется при облучении урана протонами. Свойства его изучены недостаточно.

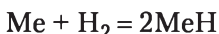
Физические и химические свойства. В виде простых веществ металлы IA-подгруппы — блестящие серебристо-белые (за исключением золотисто-желтого цезия) вещества. Основные физические свойства этих металлов приведены в табл. 1.1. Как видно из приведенных данных, это довольно легкие металлы (Li, Na и K легче воды), температуры плавления и кипения невысокие. Эти металлы очень мягкие и легко режутся ножом. Характерно, что от лития к натрию и далее к калию значения большинства констант меняются довольно резко.

Взаимодействие с простыми веществами представлено на схеме:



Щелочные металлы обладают высокой химической активностью, которая возрастает от лития к цезию. На воздухе окисляются: литий образует оксид Li₂O (темно-серый налет), натрий — пероксид Na₂O₂, а калий, рубидий и цезий — надпероксиды MeO₂ и озониды MeO₃ (рыхлые продукты взаимодействия).

Восстановительная способность этих металлов настолько велика, что они восстанавливают даже атомы водорода до H⁻:



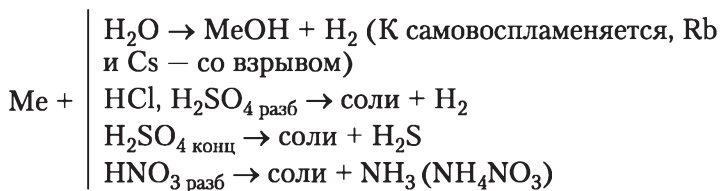
В атмосфере галогенов (фтора и хлора, а также в парах брома и иода) они самовоспламеняются при обычных условиях, цезий и франций — со взрывом. При нагревании непосредственно соединяются с серой, углеродом, водородом и другими неметаллами, образуя бинарные соединения: *сульфиды* Me_2S , *нитриды* Me_3N , *карбиды* (*ацетилениды*) Me_2C_2 и *гидриды* MeH . При сплавлении натрия с серой образуются персульфиды типа Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 и Na_2S_5 . Сульфид, селенид, теллурид натрия образуются при непосредственном взаимодействии компонентов в вакууме.

С большинством металлов образуют интерметаллические соединения, с магнием, алюминием, цинком и с некоторыми другими — ограниченные твердые растворы, а с щелочными металлами — эвтектические смеси. Эвтектический сплав 24% Na и 76% K в обычных условиях представляет собой жидкость ($t_{\text{пл}} = -12,6^\circ\text{C}$).

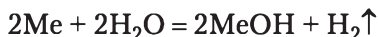
Литий при температуре выше 200°C загорается.

По химической активности литий уступает некоторым металлам, хотя значение его стандартного электродного потенциала наиболее отрицательное ($E^\circ_{298} = -3,05\text{ В}$). Это обусловлено большой энтальпией гидратации иона Li^+ .

Отношение к воде и кислотам. Взаимодействие с водой и кислотами представлено на схеме:



Все щелочные металлы энергично разлагают воду, выделяя из нее водород:

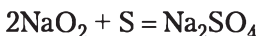
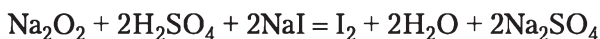
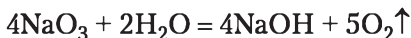
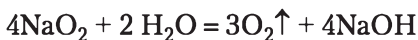


Взаимодействие калия с водой сопровождается самовоспламенением выделяющегося водорода, а взаимодействие Rb и Cs — даже взрывом.

Еще легче они взаимодействуют с кислотами, вытесняя водород из разбавленных кислот (кроме азотной). Концентрированную серную и разбавленную азотную кислоты они восстанавливают до H_2S и NH_3 (NH_4NO_3) соответственно.

Свойства соединений металлов подгруппы IA. Соединения с кислородом. Пероксиды. В ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ возрастает тенденция к образованию пероксидных соединений (см. выше).

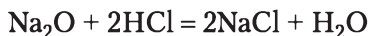
Для лития известен пероксид Li_2O_2 , а для натрия — озонид, но устойчивость их существенно ниже, чем для K, Rb и Cs. Все пероксидные соединения легко разлагаются водой и являются очень сильными окислителями:



Оксиды Э₂O. Оксид лития Li_2O и натрия Na_2O — белые твердые вещества. Li_2O получается взаимодействием простых веществ. Оксиды Na_2O и K_2O , желтый Rb_2O и оранжевый Cs_2O получают косвенным путем — восстанавливая пероксиды металлами:



В ряду $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Rb}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}$ активность возрастает. Это типичные основные оксиды. С кислотами, кислотными и амфотерными оксидами образуют соли:



Взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:



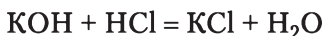
Гидроксиды MeOH — бесцветные гигроскопические вещества, хорошо растворимые в воде с выделением большого количества тепла. В водных растворах MeOH являются самыми сильными

основаниями — щелочами (NaOH, KOH, RbOH, CsOH). Из них наибольшее значение в технике имеют гидроксиды натрия (едкий натр или *каустическая сода*) NaOH и калия (едкое кали) KOH. Их получают электролизом водных растворов NaCl и KCl.

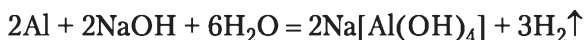
LiOH по растворимости и силе уступает остальным гидроксидам. При накаливании, в отличие от гидроксидов других щелочных металлов, LiOH разлагается:



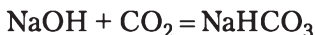
Гидроксиды щелочных металлов, как и оксиды, энергично растворяются в кислотах, образуя соответствующие соли:



Растворы щелочей разъедают стекло, образуя силикаты Me_2SiO_3 , а также поверхность алюминия с образованием алюминатов $\text{Me}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и водорода H_2 :

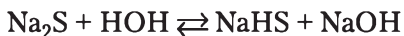


Гидроксид натрия NaOH — белые кристаллы, легко поглощают влагу и углекислый газ из воздуха (образуется гидрокарбонат NaHCO_3):

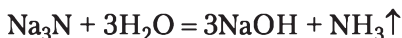


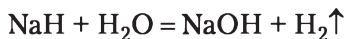
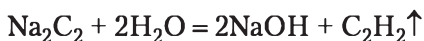
Большинство солей лития и щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Трудно растворимыми являются LiF , Li_3PO_4 , и гидрокарбонат NaHCO_3 , перхлораты KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , а также некоторые комплексные соли: гексанитристокобальтат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и гексахлороплатинаты(VI) калия и рубидия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$.

Соединения с неметаллами представляют собою бинарные соединения — бесцветные кристаллические вещества. Они являются солями или солеподобными соединениями. Соли слабых кислот в водных растворах гидролизуются:

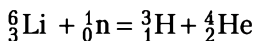


Солеподобные соединения (нитриды, карбиды, гидриды и др.) разлагаются водой:





Применение. Важнейшей областью применения лития является атомная энергетика. Его используют как источник получения трития, а также в качестве теплоносителя в атомных реакторах:



Литий придает сплавам ряд ценных физико-химических свойств. Например, у сплавов алюминия с содержанием до 1% Li повышаются механическая прочность и коррозионная стойкость, введение 2% Li в техническую медь значительно увеличивает ее электрическую проводимость и т.д. Гидроксид лития LiOH применяется в качестве электролита в аккумуляторах. Минералы и искусственные соединения лития (алюминат, титанат, карбонат, силикат, молибдат и др.) применяются при производстве эмалей, специальных стекол, пропускающих ультрафиолетовые лучи, и др.

Металлорганические соединения лития широко применяются в органическом синтезе.

Натрий используется в качестве теплоносителя в ядерных энергетических установках, в металлотермии, а также в клапанах авиационных двигателей, в химических производствах, где требуется равномерный обогрев в пределах 450—650°C. Металлический натрий и его жидкий сплав с калием используются в органическом синтезе. Амальгама натрия часто применяется как восстановитель. Гидроксид натрия используется при производстве мыла, красок, целлюлозы и др., входит в состав растворителей неактивных металлов, а также элементарных и сложных полупроводниковых материалов.

Хлорид натрия является основой для целого ряда важнейших производств, таких как производство натрия, едкого натра, соды, хлора и др.

Карбонаты натрия применяются во многих отраслях промышленности: химической, мыловаренной, бумажной, текстильной, пищевой и др.

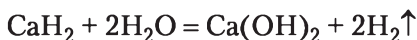
Около 90% добываемых солей *калия* (в виде KNO_3 , KCl , K_2SO_4 и др.) используются в качестве удобрений, при производстве стекол, мыла и др. Соединения калия, *рубидия*, *цезия* и *франция* используются в медицине.

Токсичность элементов. Практически опасность представляют лишь щелочные металлы и их гидроксиды, вызывая ожоги кожи. Особенно опасно попадание даже самых малых количеств щелочей в глаза.

1.3. Образцы решения задач

Пример 1. В результате реакции взаимодействия гидрида кальция с водой выделилось 5,6 л газа (н.у.). Рассчитайте массу гидрида кальция, вступившего в реакцию.

Решение. Напишем уравнение соответствующей реакции:



Согласно условию задачи выделилось 5,6 л газа.

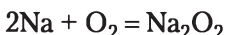
Из уравнения реакции следует, что если в реакцию вступает 1 моль, т.е. 42 г гидрида кальция, выделяется 2 моля газа, т.е. 44,8 л H_2 . Отсюда

$$m(\text{CaH}_2) = \frac{42 \cdot 5,6}{44,8} = 5,25 \text{ г.}$$

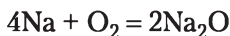
Ответ: 5,25 г.

Пример 2. Напишите уравнения реакций, протекающих при горении натрия и взаимодействии натрия с кислородом воздуха на холоде и во влажном воздухе.

Решение. При горении натрия образует пероксид:



При взаимодействии с кислородом воздуха на холоде образуется оксид:



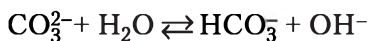
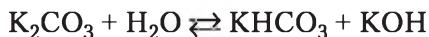
Во влажном воздухе образуется гидроксид натрия:



Пример 3. Какую реакцию среды имеют растворы нитрата и карбоната калия? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Решение. Нитрат калия образован сильным основанием и сильной кислотой и гидролизу не подвергается. Реакция среды нейтральная, $\text{pH} = 7$.

Карбонат калия образован сильным основанием и слабой кислотой. Соль гидролизуеться по аниону, в результате образуются щелочь и кислая соль. Реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$. Соответствующие уравнения:



Контрольные вопросы и задания

1. Из представленных веществ выпишите те, которые соответствуют гидридам. Сделанный выбор мотивируйте.

CH_4 ; SnH_4 ; NH_3 ; NaNH_2 ; HBr ; B_2H_6 ; AlH_3 ; H_2S ; H_2 ; H_2O ; TiH_4 ; H_2O_2 ; HF .

2. Укажите, какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять:

- а) молекулы H_2 ;
- б) ионы H^+ (H_3O^+);
- в) ионы H^- .

Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. Напишите электронные паспорта калия и цезия. Какой из этих металлов является более сильным восстановителем? Почему?

4. Как в группах s-элементов изменяются радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность?

5. Напишите названия следующих веществ: Na_2S , K_2O_2 , NaO_2 , RbO_3 .

6. Напишите формулы следующих веществ: надпероксид цезия; гидроортофосфат цезия; гидросульфид лития.

7. Напишите формулы следующих веществ: ацетиленид лития; нитрид рубидия; гидрокарбонат рубидия.

8. Определите изменение pH среды при обработке натрия водой и разбавленной бромоводородной кислотой. Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.

9. Напишите уравнения следующих реакций, протекающих в водном растворе:

- а) $\text{Rb}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- б) $\text{NaOH} + \text{SiO}_2 \rightarrow \dots$
- в) $\text{NaCl} + \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \dots$

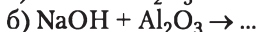
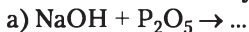
10. Через раствор гидроксида калия пропускают газы: диоксид серы, сероводород, иодоводород, хлор. Напишите уравнения возможных реакций.

11. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций:

- а) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O}(\text{влага}) + \text{O}_2 \rightarrow \dots$



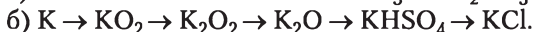
12. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций:



13. Укажите реакцию среды (кислая, щелочная) в растворах солей Cs_2CO_3 , KNO_3 , RbF , Li_2S , K_2SO_3 . Напишите уравнения соответствующих реакций.

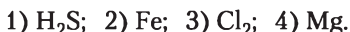
14. К соединениям Na_3N , Li_2C_2 и RbH (по отдельности) добавляют воду. Напишите уравнения соответствующих реакций.

15. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

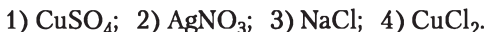


Тесты

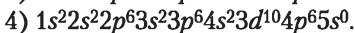
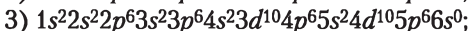
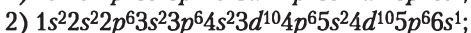
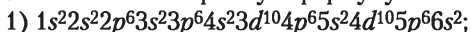
1. Укажите, по отношению к какому веществу атомарный водород проявляет восстановительные свойства:



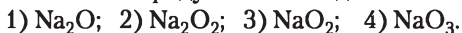
2. Укажите, электролизом водного раствора какого вещества можно получить водород:



3. Укажите электронную формулу иона Cs^+ :



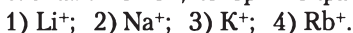
4. Укажите продукты взаимодействия натрия с кислородом воздуха:



5. Укажите продукты взаимодействия карбида лития с водой:



6. Укажите ион, который окрашивает пламя в желтый цвет:



7. Укажите продукты взаимодействия раствора едкого натра с алюминием:

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{O}$; 2) $\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaH}$; 4) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$.

8. Укажите продукты взаимодействия сульфида лития с водой:

- 1) $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{S}$; 2) $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$;
3) $\text{LiOH} + \text{LiHS}$; 4) не взаимодействует.

9. Укажите продукты взаимодействия калия с кислородом воздуха:

- 1) K_2O ; 2) KO_3 ; 3) K_2O_2 ; 4) KO_2 .

10. Укажите продукты взаимодействия калия с концентрированной серной кислотой:

- 1) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$; 2) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$;
3) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S}$; 4) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$.

Глава 2

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIA

Общая характеристика элементов подгруппы IIA. *s*-Элементами II группы периодической системы Д. И. Менделеева являются типические элементы — бериллий Be, магний Mg, а также элементы подгруппы кальция — кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra. Атомы всех этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по два электрона (s^2) и проявляют степень окисления +2. Элементы подгруппы кальция имеют групповое название «щелочноземельные металлы», так как их гидроксиды обладают щелочными свойствами, а оксиды сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов (так называемых земель).

Бериллий и, отчасти, магний существенно отличаются от остальных металлов.

Катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} окрашивают пламя газовой горелки в различные цвета:



кирпично-красный карминово-красный желтовато-зеленый

Некоторые физические константы и свойства элементов IIA-подгруппы представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Свойства металлов IIA-подгруппы

Свойства	${}_4\text{Be}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{88}\text{Ra}$
Радиус атома, Å	1,13	1,60	1,97	2,15	2,21	2,35
Радиус иона Э^{2+} , Å	0,34	0,74	1,04	1,20	1,33	1,44
Энергия ионизации, В: $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$ $\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}$	9,32 18,21	7,65 15,03	6,11 11,87	5,69 11,03	5,21 10,00	5,28 10,15
Относительная электроотрицательность	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
Плотность, г/см ³	1,86	1,74	1,54	2,60	3,76	6,00

Свойства	${}_4\text{Be}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{88}\text{Ra}$
Температура плавления, °С	1284	651	851	757	710	700
Температура кипения, °С	2474	1107	1492	1380	1637	1340
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + 2\text{е}, \text{В}$	-1,85	-2,36	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92
Наличие в земной коре, % (мас.)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,0	2,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-10}$

В ряду рассматриваемых элементов с увеличением порядкового номера энергия ионизации атомов уменьшается, радиусы атомов и ионов увеличиваются, металлические свойства химических элементов усиливаются. Температуры плавления и кипения изменяются нелинейно.

2.1. Бериллий. Магний. Подгруппа кальция

Распространение в природе и получение. Магний и кальций — распространенные на Земле элементы (магний — восьмой, кальций — шестой), а остальные элементы более редкие. Стронций и радий — радиоактивные элементы.

В земной коре *бериллий* находится в виде минералов: *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, *фенакит* Be_2SiO_4 . Окрашенные примесями прозрачные разновидности берилла (зеленые *изумруды*, голубые *аквамарины* и др.) — драгоценные камни. Известно 54 собственно бериллиевых минералов, важнейшие из них — берилл (и его разновидности — изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит, ростерит, бацит).

Магний входит в состав силикатных (среди них преобладает *оливин* Mg_2SiO_4), карбонатных (*доломит* $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, *магнезит* MgCO_3) и хлоридных минералов (*карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Большое количество магния содержится в морской воде (до 0,38% MgCl_2) и в воде некоторых озер (до 30% MgCl_2).

Кальций содержится в виде силикатов и алюмосиликатов в горных породах (граниты, гнейсы и др.), карбоната в виде *кальцита* CaCO_3 , смеси кальцита и доломита (*мрамор*), сульфата (*ангидрит* CaSO_4 и *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) а также фторида (*флюорит* CaF_2) и фосфата (*апатит* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) и др.

Важнейшие минералы *стронция* и *бария*: карбонаты (*стронцианит* SrCO_3 , *витерит* BaCO_3) и сульфаты (*целестин* SrSO_4 , *барит* BaSO_4). *Радий* встречается в урановых рудах.

В промышленности бериллий, магний, кальций, стронций и барий получают:

- 1) электролизом расплавов хлоридов MeCl_2 , в которые для понижения температуры плавления добавляют NaCl или другие хлориды;
- 2) металл- и углестермическим методами при температурах $1000-1300^\circ\text{C}$.

Особо чистый бериллий получают зонной плавкой. Для получения чистого магния (99,999% Mg) технический магний многократно сублимируют в вакууме. Барий высокой чистоты получают алюминотермическим методом из BaO .

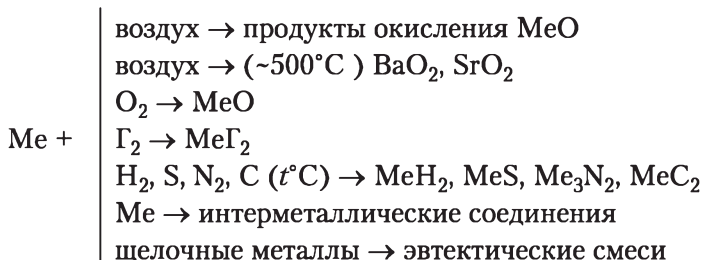
Физические и химические свойства. В виде простых веществ это — блестящие серебристо-белые металлы, бериллий — твердый (им можно резать стекло), но хрупкий, остальные мягкие и пластичные. Особенностью бериллия является то, что он покрывается на воздухе тонкой оксидной пленкой, защищающей металл от действия кислорода даже при высоких температурах. Выше 800°C происходит окисление бериллия, а при температуре 1200°C металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок BeO .

С увеличением порядкового номера элемента плотность, температуры плавления и кипения возрастают. Электроотрицательность элементов этой группы различна. Для Be она довольно высока ($\chi = 1,57$), что обуславливает амфотерный характер его соединений.

Все металлы в свободном виде менее реакционноспособны по сравнению со щелочными металлами, но довольно активны (их также хранят под керосином в запаянных сосудах, а кальций обычно в плотно закрывающихся металлических банках).

Взаимодействие с простыми веществами. Химическая активность металлов увеличивается по подгруппе сверху вниз с ростом порядкового номера.

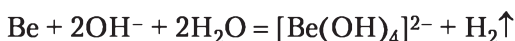
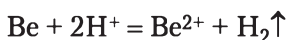
На воздухе они окисляются с образованием оксидов MeO , а стронций и барий при нагревании на воздухе до $\sim 500^\circ\text{C}$ образуют пероксиды MeO_2 , которые при более высокой температуре разлагаются на оксид и кислород. Взаимодействие с простыми веществами представлено на схеме:



Все металлы активно взаимодействуют с неметаллами: с кислородом они образуют оксиды MeO ($\text{Me} = \text{Be} - \text{Ra}$), с галогенами — галогениды, например хлориды MeCl_2 , с водородом — гидриды MeH_2 , с серой — сульфиды MeS , с азотом — нитриды Me_3N_2 , с углеродом — карбиды (ацетилениды) MeC_2 , и т.д.

С металлами они образуют эвтектические смеси, твердые растворы и интерметаллические соединения. Бериллий с некоторыми *d*-элементами образует *бериллиды* — соединения переменного состава MeBe_{12} ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$), MeBe_{11} ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), характеризующиеся высокими температурами плавления и устойчивостью к окислению при нагревании до $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$.

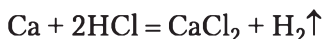
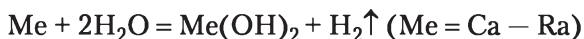
Отношение к воде, кислотам и щелочам. Бериллий на воздухе покрыт оксидной пленкой, которая обуславливает его пониженную химическую активность и препятствует взаимодействию его с водой. Он проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочами с выделением водорода. При этом образуются соли катионного и анионного типов:



Концентрированными холодными HNO_3 и H_2SO_4 бериллий пассивируется.

Магний, как и бериллий, устойчив по отношению к воде. С холодной водой он взаимодействует очень медленно, так как образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ плохо растворим; при нагревании реакция ускоряется за счет растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В кислотах он растворяется очень энергично. Исключение составляют HF и H_3PO_4 , образующие с ним малорастворимые соединения. Со щелочами магний, в отличие от бериллия, не взаимодействует.

Металлы подгруппы кальция (щелочноземельные) реагируют с водой и разбавленными соляной и серной кислотами с выделением водорода и образованием соответствующих гидроксидов и солей:

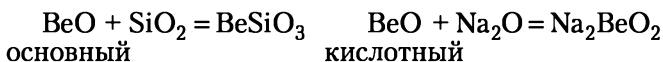


Со щелочами, аналогично магнию, не взаимодействуют.

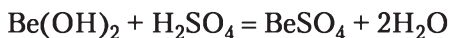
Свойства соединений элементов подгруппы IIА. Соединения с кислородом. Оксид и гидроксид бериллия обладают амфотерным характером, остальные — основным. Хорошо растворимыми

в воде основаниями являются $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, их относят к щелочам.

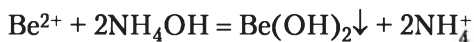
Оксид BeO тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2530^\circ\text{C}$), обладает повышенной теплопроводностью и, после предварительно прокаливания при 400°C , химической инертностью. Обладает амфотерным характером, взаимодействует при сплавлении и с кислотными, и с основными оксидами, а также с кислотами и щелочами при нагревании, образуя соответственно соли бериллия и бериллаты:



Аналогичным образом ведет себя и соответствующий гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ — не растворяясь в воде, он растворим и в кислотах, и в щелочах:



Для его осаждения применяют не щелочь, а слабое основание — гидроксид аммония:



Гидролиз солей бериллия протекает с образованием осадков малорастворимых основных солей, например:



Растворимы бериллаты только щелочных металлов.

Оксид MgO (*жженная магнезия*) — тугоплавкое ($t_{\text{пл}} = 2800^\circ\text{C}$) инертное вещество. В технике его получают термическим разложением карбоната:

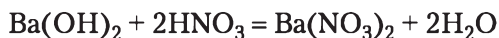


Мелкокристаллический MgO , напротив, химически активен, является основным оксидом. Он взаимодействует с водой, поглощает CO_2 , легко растворяется в кислотах.

Оксиды *щелочноземельных металлов* получают в лаборатории термическим разложением соответствующих карбонатов или нитратов:



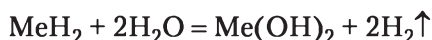
в промышленности — термическим разложением природных карбонатов. Оксиды энергично взаимодействуют с водой, образуя сильные основания, по силе уступающие лишь щелочам. В ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$ усиливается основной характер гидроксидов, их растворимость и термическая устойчивость. Все они энергично взаимодействуют с кислотами с образованием соответствующих солей:



В отличие от солей бериллия, растворимые в воде соли щелочноземельных металлов и магния гидролизуются по катиону не подвергаются.

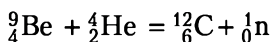
Растворимость в воде солей элементов IIА-подгруппы различна. Хорошо растворимыми являются хлориды, бромиды, иодиды, сульфиды (Са — Ва), нитраты, нитриты (Mg — Ва). Малорастворимыми и практически нерастворимыми — фториды (Mg — Ва), сульфаты (Са — Ва), ортофосфаты, карбонаты, силикаты.

Соединения с водородом и неметаллами. Гидриды MeH_2 , нитриды Me_3N_2 , карбиды (ацетилениды) MeC_2 неустойчивы, разлагаются водой с образованием соответствующих гидроксидов и водорода или водородных соединений неметаллов:



Применение. Бериллий легко образует сплавы со многими металлами, придавая им большую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Уникальными свойствами обладают бериллиевые бронзы (сплавы меди с 1—3% бериллия). В отличие от чистого бериллия, они хорошо поддаются механической обработке, из них можно, например, изготовить ленты толщиной всего 0,1 мм. Разрывная прочность этих бронз больше, чем у многих легированных сталей. При старении их прочность возрастает. Они немагнитные, обладают высокими показателями электро- и теплопроводности. Благодаря такому комплексу свойств они широко используются в авиационной и космической технике. В атомных реакторах бериллий используется как замед-

литель и отражатель нейтронов. В смеси с препаратами радия он служит источником нейтронов, образующихся при действии на Ве альфа-частиц:



ВеО применяют в качестве химически стойкого и огнеупорного материала для изготовления тиглей и специальной керамики.

Магний в основном используется для производства «сверхлегких» сплавов, в металлотермии — для производства Ti, Zr, V, U и др. Наиболее важный сплав магния — *электрон* (3–10% Al_2O_3 , 2–3% Zn, остальное Mg), который благодаря его прочности и малой плотности ($1,8 \text{ г/см}^3$) применяют в ракетной технике и авиастроении. Смеси порошка магния с окислителями применяются для осветительных и зажигательных ракет, снарядов, в фото- и осветительной технике. Жженую магнезию MgO применяют в производстве магния, в качестве наполнителя в производстве резины, для очистки нефтепродуктов, в производстве огнеупоров, строительных материалов и др.

Хлорид MgCl_2 применяется для получения магния, в производстве магнезимального цемента, который получают смешиванием предварительно прокаленного MgO с 30%-ным водным раствором MgCl_2 . Эта смесь постепенно превращается в белую твердую массу, устойчивую по отношению к кислотам и щелочам.

Основное применение металлического *кальция* — восстановитель при получении многих переходных металлов, урана, редкоземельных элементов (РЗЭ).

Карбид кальция CaC_2 — для производства ацетилена, CaO — при получении хлорной извести, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в строительстве. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*известковое молоко, гашеная известь*) применяется в качестве дешевого растворимого основания. Природные соединения кальция широко применяются в производстве вяжущих материалов для строительных растворов, для изготовления бетона, строительных деталей и конструкций. К вяжущим веществам относятся *цементы, гипсовые материалы, известь* и др. Гипсовые материалы — это прежде всего *жженный гипс*, или *алебастр*, — гидрат состава $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Главное применение *стронция* и *бария* — газопоглотители в электровакуумных приборах. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (*баритовая вода, едкий барит*) — лабораторный реактив для качественной реакции на CO_2 . Титанат бария (BaTiO_3) — основной компонент диэлектриков, пьезо- и сегнетоэлектриков.

Токсичность элементов. Все соединения бериллия токсичны! Особенно опасна пыль бериллия и его соединений. Стронций

и барий, являясь нервными и мышечными ядами, также обладают общей токсичностью. Соединения бария вызывают воспалительные заболевания головного мозга. Ядовитость солей бария весьма зависит от их растворимости. Практически нерастворимый сульфат бария (чистый) не ядовит, растворимые же соли: хлорид, нитрат, ацетат бария и др. — сильно токсичны (0,2–0,5 г хлорида бария вызывают отравление, смертельная доза — 0,8–0,9 г). Токсическое действие солей стронция сходно с действием солей бария. Оксиды кальция и других щелочноземельных металлов в виде пыли раздражают слизистые оболочки, а при попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги. Оксид стронция действует аналогично оксиду кальция, но значительно сильнее. Соли щелочноземельных металлов вызывают кожные заболевания.

2.2. Образцы решения задач

Пример 1. Рассчитайте объем газа (н.у.), выделившегося в результате реакции нитрида магния массой 5 г с водой.

Решение. Напишем уравнение соответствующей реакции:



Согласно условию задачи израсходовано 5 г нитрида магния.

Из уравнения реакции следует, что если в реакцию вступает 1 моль, т.е. 100 г нитрида магния, выделяется 2 моля газа, т.е. 44,8 л NH_3 .

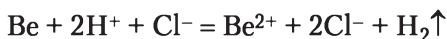
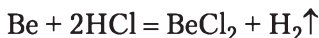
Отсюда

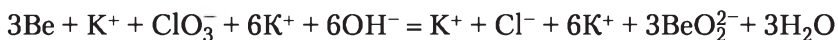
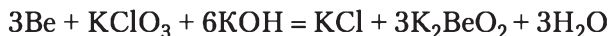
$$V_{\text{газа}} = \frac{44,8 \cdot 5}{100} = 2,24 \text{ л.}$$

Ответ: 2,24 л.

Пример 2. Объясните, почему бериллий может растворяться и в кислотных, и в щелочных средах. Напишите уравнения соответствующих реакций.

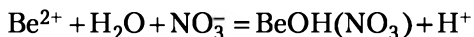
Решение. Поскольку бериллию соответствуют оксид и гидроксид амфотерного характера, его можно растворить и в кислотах, и в щелочах. Напишем уравнения реакций взаимодействия бериллия с соляной кислотой и с хлоратом калия в щелочной среде. В кислой среде образуются катионы Be^{2+} , а в щелочной среде — бериллат-ионы BeO_2^{2-} или $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$:





Пример 3. Объясните, почему раствор нитрата бериллия имеет кислую реакцию среды, а нитрата бария — нейтральную. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите способы предотвращения процесса гидролиза.

Решение. Нитрат бериллия образован сильной кислотой и слабым основанием. Происходит гидролиз соли по катиону. Форма гидролиза — ступенчатый, образуются основная соль (нитрат гидроксобериллия) и кислота.



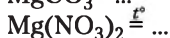
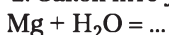
Чтобы предотвратить гидролиз (сместить равновесие влево), необходимо раствор подкислить.

Нитрат бария образован сильной кислотой и сильным основанием. Гидролиз не происходит.

Контрольные вопросы и задания

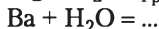
1. Почему у атомов натрия и магния первый электрон отрывается легче от атома Na, а у ионов Na^+ и Mg^+ второй электрон отрывается легче от иона Mg^+ ? Дайте мотивированный ответ.

2. Закончите уравнения следующих реакций:



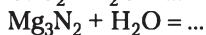
3. Магний практически не реагирует с холодной водой, но при повышении температуры растворимость его повышается. Почему? Напишите уравнение соответствующей реакции.

4. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



5. Докажите основные свойства MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составлением уравнений соответствующих реакций.

6. Закончите уравнения реакций, протекающих в водном растворе:



7. Почему NaOH называют щелочью, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нет?

8. Предложите способы разделения катионов:

а) Be^{2+} и Mg^{2+} ;

б) Mg^{2+} и Ba^{2+} .

9. Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при электролизе:

а) расплавов CaCl_2 , MgCl_2 ;

б) растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , CaCl_2 .

10. Исходя из положения Be и Mg в электрохимическом ряду напряжений металлов, охарактеризуйте их способность к взаимодействию с водой. Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Как изменяются основные свойства оксидов и гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_2$ по мере увеличения порядкового номера элемента? Напишите уравнения реакций, характеризующие амфотерные свойства оксида и гидроксида бериллия.

12. Напишите электронные паспорта атомов Be и Ba. Какую валентность могут проявлять эти элементы? Какой из них является более сильным восстановителем? Как изменяются в подгруппе IIA свойства гидроксидов?

13. Какой гидроксид является более сильным основанием:

а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или KOH;

б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

Ответ мотивируйте.

14. К раствору, содержащему соли кальция, бериллия и магния, добавили избыток NaOH. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, которые при этом произошли.

15. Какая из солей — $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в большей степени подвергается гидролизу? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Тесты

1. Укажите электронную формулу иона Ba^{2+} :

1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$;

2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$;

3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0$;

4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0$.

2. Укажите продукты взаимодействия кальция с водой:

- 1) $\text{CaO} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$; 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$;
3) $\text{CaH}_2 + \text{O}_2 \uparrow$; 4) не взаимодействует.

3. Укажите металл, способный растворяться в щелочных растворах:

- 1) Ca; 2) Mg; 3) Be; 4) Ba; 5) Sr.

4. Укажите продукты взаимодействия нитрида магния с водой:

- 1) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{N}_2 \uparrow$; 2) $\text{MgO} + \text{NH}_3 \uparrow$;
3) $\text{MgO} + \text{N}_2\text{H}_4 \uparrow$; 4) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \uparrow$.

5. Укажите ион, окрашивающий пламя в темно-красный цвет:

- 1) Mg^{2+} ; 2) Ra^{2+} ; 3) Ba^{2+} ; 4) Sr^{2+} .

6. Укажите продукты взаимодействия карбида кальция с водой:

- 1) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$; 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$;
3) $\text{CaH}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$; 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 \uparrow$.

7. Укажите продукты гидролиза нитрата бария:

- 1) $\text{BaO} + \text{HNO}_3$; 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$;
3) $\text{Ba}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$; 4) не гидролизуется.

8. Укажите, в растворе какого вещества лакмус приобретает красную окраску:

- 1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2) MgSO_4 ; 3) BeCl_2 ; 4) $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

9. Укажите, при растворении какого вещества в воде выделяется аммиак:

- 1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2) $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$; 3) Ba_3N_2 ; 4) N_2 .

10. Укажите, какой из металлов является более сильным восстановителем:

- 1) Ca; 2) Mg; 3) Be; 4) Ba.

Лабораторные работы

«Химические свойства s-элементов и их соединений»

Работа № 1. Щелочные и щелочноземельные металлы

Приборы и реактивы: тигель, фильтровальная бумага, треугольник фарфоровый, микрошпатель, стеклянная палочка, пинцет, наждачная бумага, пероксид натрия, карбонат натрия, сульфат натрия, сульфат хрома, дистиллированная вода, лакмус (нейтральный), фенолфталеин.

Металлы: натрий, магний (лента), кальций.

Растворы: соляной кислоты (2 н.); азотной кислоты (2 н.); едкого натра (2 н.); хлорида бериллия (0,5 н.); карбоната натрия (0,5 н.); хлорида кальция (0,5 н.); хлорида бария (0,5 н.); хлорида стронция (0,5 н.); сульфата натрия (0,5 н.), перманганата калия KMnO_4 (0,5 н.).

Опыт 1. Взаимодействие натрия с водой

Налить в тигель до 1/4 объема дистиллированной воды. Получить у лаборанта на фильтровальную бумагу маленький кусочек натрия и осторожно пинцетом (**незащищенными руками не брать!**) внести его в тигель с водой. Наблюдать интенсивное протекание реакции и выделение газообразного вещества. Какой газ выделяется? После окончания реакции в раствор добавить 1—2 капли фенолфталеина. Отметить изменение окраски и сделать вывод о реакции среды полученного раствора.

Написать уравнение реакции. Какой из металлов, натрий или калий, более энергично реагирует с водой? Ответ мотивировать.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида натрия

а) Взаимодействие пероксида натрия с водой.

В пробирку микрошпателем осторожно внести немного порошка пероксида натрия, добавить ~10 капель дистиллированной воды и содержимое пробирки размешать стеклянной палочкой. В полученный раствор добавить 1—2 капли фенолфталеина. Отметить изменение окраски и сделать вывод о реакции среды полученного раствора.

Написать уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с водой. Какую роль выполняет пероксид натрия в данной реакции?

б) Окислительные свойства пероксида натрия.

Внести в тигель 3 микрошпателя пероксида натрия, 2 микрошпателя карбоната натрия и на кончике микрошпателя порошок сульфата хрома(III). Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой, поставить тигель в треугольник и нагреть его пламенем горелки до сплавления смеси. Охладить тигель на воздухе, добавить в него ~10 капель дистиллированной воды, перемешать содержимое тигля стеклянной палочкой, дать смеси отстояться и слить раствор в пробирку. Отметить цвет образовавшегося в растворе хромата натрия Na_2CrO_4 .

Написать уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с сульфатом хрома в присутствии Na_2CO_3 , учитывая, что при этом выделяется CO_2 .

в) Восстановительные свойства пероксида натрия.

Внести в пробирку ~5 капель раствора KMnO_4 , добавить один микрошпатель порошка пероксида натрия и все перемешать. Отметить выделение газа и появление бурого осадка. Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции, учитывая, что перманганат калия KMnO_4 восстанавливается пероксидом натрия до MnO_2 .

Опыт 3. Гидролиз карбоната и сульфата натрия

Внести в 3 пробирки по 6—7 капель дистиллированной воды, в каждую добавить такое же количество раствора лакмуса. В одну пробирку внести один микрошпатель кристаллов карбоната натрия, в другую — такое же количество сульфата натрия. Третью пробирку оставить для сравнения. Перемешать растворы стеклянной палочкой. Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в воде. Какую реакцию среды имеют

растворы каждой из исследуемых солей? Почему? Написать уравнение соответствующей реакции.

Опыт 4. Получение гидроксида бериллия и исследование его свойств

В две пробирки внести по ~5 капель раствора хлорида бериллия. В каждую пробирку добавить по каплям раствор едкого натра до образования осадка $\text{Be}(\text{OH})_2$. Испытать полученный осадок гидроксида на растворимость в кислоте и щелочи. Для этого в одну из пробирок добавить 3–5 капель 2 н. раствора соляной кислоты, а в другую — столько же 2 н. раствора щелочи. Наблюдать растворение осадка в обеих пробирках. Каким характером обладает гидроксид бериллия?

Написать уравнения реакций: а) получения $\text{Be}(\text{OH})_2$, б) взаимодействия $\text{Be}(\text{OH})_2$ с кислотой и в) с избытком щелочи.

Составить схему диссоциации $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Опыт 5. Гидролиз хлорида бериллия

В пробирку внести 5 капель раствора BeCl_2 и добавить столько же нейтрального раствора лакмуса. Отметить окраску исходных и полученного растворов. Какую реакцию среды имеет раствор хлорида бериллия?

Написать молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли.

Опыт 6. Взаимодействие магния с водой

Взять кусочек магниевой ленты ($1 \times 1 \text{ см}^2$), очистить ее поверхность наждачной бумагой. В пробирку внести ~10 капель дистиллированной воды и опустить туда подготовленный магний. Содержимое пробирки нагреть. Что наблюдается при нагревании? Прибавить к полученному раствору 1–2 капли фенолфталеина, отметить изменение окраски раствора. Какую реакцию среды имеет раствор?

Написать уравнение реакции взаимодействия Mg с водой и ответить на поставленные вопросы.

Опыт 7. Взаимодействие магния с кислотами

В две пробирки опустить по небольшому кусочку магниевой ленты. В одну пробирку добавить 5–6 капель 2 н. раствора HCl , в другую — такое же количество 2 н. раствора HNO_3 .

Отметить, как протекают реакции (медленно, бурно) в обеих пробирках. Какой газ выделяется в каждом конкретном случае? Написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 8. Взаимодействие кальция с водой

Налить в пробирку до $1/3$ ее объема дистиллированной воды и внести туда пинцетом кусочек кальция. Наблюдать выделение газа и помутнение раствора. Какой газ выделяется? Почему раствор становится мутным? Добавить в пробирку 1–2 капли фенолфталеина, отметить изменение окраски раствора. Какую реакцию среды имеет раствор?

Написать уравнение реакции.

Опыт 9. Карбонаты щелочноземельных металлов

В три пробирки поместить по к 3—4 капли растворов хлоридов Ca, Sr и Ba и по 2—3 капли раствора соды. Наблюдать образование осадков в каждой пробирке. Отметить цвет осадков. Затем в каждую пробирку добавить по каплям (3—5 капель) 2 н. раствор HCl (**кислоту добавлять осторожно по каплям**). Наблюдать растворение осадков и интенсивное выделение газа. Какой газ выделяется?

Написать молекулярные и ионные уравнения получения карбонатов и растворения их в HCl.

Опыт 10. Сульфаты стронция и бария

В двух пробирках получить осадки сульфатов Sr и Ba, для чего в одну пробирку внести ~4 капли раствора хлорида стронция, в другую столько же раствора хлорида бария, и добавить в каждую из них по 3—4 капли раствора Na_2SO_4 . Наблюдать образование осадков в обеих пробирках. Затем в каждую пробирку добавить по каплям (3—5 капель) 2 н. раствор HCl (**кислоту добавлять осторожно по каплям**). Отметить, в какой из пробирок произошло растворение осадка.

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций получения SrSO_4 и BaSO_4 . Объяснить, почему BaCO_3 растворяется в разбавленной HCl (см. опыт 9), а BaSO_4 — нет (см. табл. П.6 в приложении к ч. 1 учебника).

Раздел II

ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Общая характеристика *p*-элементов. *p*-Элементы находятся в подгруппах IIIA–VIIIA периодической таблицы Д. И. Менделеева. Это элементы, в атомах которых в последнюю очередь заполняется электронами *p*-подуровень внешнего энергетического уровня от одного до шести электронов ns^2np^{1-6} . Их всего 30.

При обычных условиях азот, кислород, фтор, хлор и все элементы подгруппы VIIIA — газы, бром — жидкость, а все остальные — твердые вещества.

Среди *p*-элементов есть металлы, неметаллы, а также элементы, обладающие амфотерными свойствами (полуметаллы). Большинство *p*-элементов составляют неметаллы и полуметаллы (табл. II.1). Чем больше номер группы, тем больше в ней неметаллов — в подгруппе IIIA всего один неметалл, а подгруппа VIIIA содержит только неметаллы. Таким образом, проявляется общая закономерность, состоящая в том, что в периодической системе Д. И. Менделеева слева направо с уменьшением радиуса атома и увеличением ионизационного потенциала усиливаются неметаллические, а сверху вниз — металлические свойства элементов.

Таблица II.1

**Положение *p*-элементов в периодической системе
Д. И. Менделеева**

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Примечание. Светло-серым выделены полуметаллы, темно-серым — металлы.

Среди *p*-элементов следует особо отметить вещества, которые проявляют полупроводниковые свойства. В IIIA-подгруппе это бор, в IVA — кремний и германий, алмаз и новые разновидности углерода; в VA — некоторые модификации фосфора, мышьяка, сурьмы; в VIA — селен.

В атомах *p*-элементов валентными являются не только *p*-электроны, но и *s*-электроны внешнего уровня (при переходе атомов в возбужденное состояние), табл. II.2.

Таблица II.2

Валентные электроны *p*-элементов

IIIA	IVA	VA	VIIA	VIIA	VIIIA
$...ns^2np^1$	$...ns^2np^2$	$...ns^2np^3$	$...ns^2np^4$	$...ns^2np^5$	$...ns^2np^6$

Высшая положительная степень окисления большинства *p*-электронных аналогов равна номеру группы, в которой они находятся (исключение составляют кислород и фтор).

Глава 3

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIA

Общая характеристика элементов IIIA-подгруппы. Элементами подгруппы IIIA являются широко распространенные элементы — бор и алюминий, а также редкие, элементы подгруппы галлия — галлий, индий и таллий. Их атомы на внешнем уровне имеют по три электрона $...ns^2np^1$, из которых не спарен один p -электрон. Однако соединения большинства этих элементов, в которых их степень окисления +1, очень неустойчивы. Наиболее характерна для них степень окисления +3 (sp^2 -гибридизация) и только для таллия +1.

Бор — неметалл. Это единственный элемент, имеющий меньше четырех электронов на внешнем уровне и не являющийся металлом. Объяснением этого является небольшой размер его атома при сравнительно большом заряде ядра. Благодаря среднему значению электроотрицательности (2,01) его связи с атомами других элементов малополярны, и он не образует самостоятельных ионов.

При переходе от бора к алюминию резко усиливаются металлические свойства, несколько ослабевают они у галлия и вновь постепенно растут при переходе к таллию. Обусловлено это тем, что атомы галлия, индия и таллия (в отличие от атомов бора и алюминия) содержат по 18 электронов на предвнешнем уровне. Поэтому нарушается линейное изменение свойств (радиусов атомов, температур плавления и т.п.) и от алюминия к галлию.

Физические константы и некоторые свойства элементов IIIA-подгруппы представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Свойства элементов IIIA-подгруппы

Свойства	$_5\text{B}$	$_{13}\text{Al}$	$_{31}\text{Ga}$	$_{49}\text{In}$	$_{81}\text{Tl}$
Радиус атома, Å	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Ковалентный радиус атома, Å	0,088	0,126	0,127	0,144	—
Условный радиус иона Э^{3+} , Å	0,21	0,57	0,62	0,92	1,05

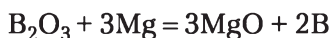
Свойства	${}^5\text{B}$	${}^{13}\text{Al}$	${}^{31}\text{Ga}$	${}^{49}\text{In}$	${}^{81}\text{Tl}$
Энергия ионизации $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+, \text{В}$	8,298	5,986	5,998	5,786	6,108
Относительная электроотрицательность	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления, °С	2075	660	29,8	156,4	304,0
Температура кипения, °С	3700	2520	2205	2050	1475
Стандартный электродный потенциал $\Xi \rightarrow \Xi^{3+} + 3\text{е}, \text{В}$	—	−1,68	−0,52	−0,34	−0,34
Наличие в земной коре, % (мас.)	$6 \cdot 10^{-4}$	6,6	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$

3.1. Бор

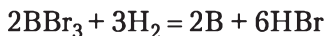
Распространение в природе и получение. Относительно невысокое содержание бора в природе ($6 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.)), объясняется легкостью взаимодействия его ядер с нейтронами. Эта способность бора поглощать нейтроны определяет важную роль борсодержащих материалов в ядерной энергетике в качестве замедлителей ядерных процессов и в биологической защите.

Основными минералами бора в земной коре являются бораты: *бура* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *кернит* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *сассолин* (борная кислота) H_3BO_3 , *ашарит* MgHBO_3 , *борацит* $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$.

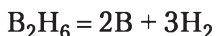
Получают бор обычно методами металлотермии (чаще всего восстановлением магнием или натрием):



Образующийся при этом аморфный бор переводят в кристаллическое состояние методом перекристаллизации в расплавленных металлах. Бор высокой степени чистоты получают термическим разложением паров бромид бора на раскаленной (1000–1200°С) танталовой проволоке в присутствии водорода:

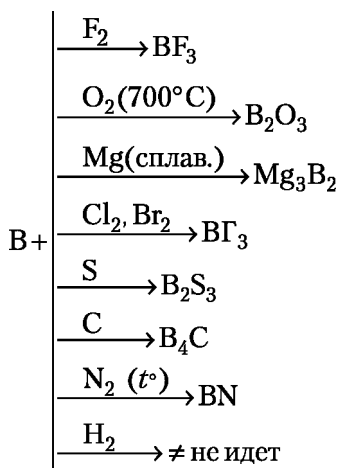


или разложением его водородных соединений:

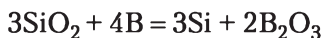


Физические и химические свойства. Бор имеет несколько аллотропных модификаций. Кристаллы бора черного цвета, тугоплавкие ($t_{\text{пл}} = 2300^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2550^\circ\text{C}$), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами ($\Delta E = 1,55 \text{ эВ}$). При нагревании до 600°C его электропроводность повышается примерно в 100 раз.

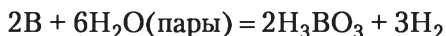
Взаимодействие с простыми веществами. В обычных условиях бор инертен. С водородом не взаимодействует, непосредственно взаимодействует только с фтором, при нагревании ($400\text{--}700^\circ\text{C}$) — с кислородом, серой, хлором и даже азотом (выше 1200°C). При сплавлении с металлами образует бориды. Отношение его к простым веществам можно представить схемой:



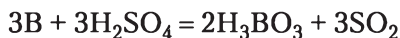
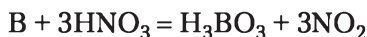
При сильном нагревании восстановительная активность бора проявляется и в отношении таких устойчивых оксидов, как SiO_2 , P_2O_5 и др.:



Отношение к воде, кислотам и щелочам. В воде бор практически не растворяется. При температуре красного каления пары воды очень медленно его окисляют:



Бор окисляется горячими концентрированными азотной и серной кислотами до борной кислоты H_3BO_3 :



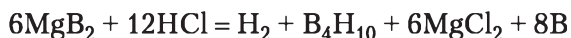
Щелочи при отсутствии окислителей на кристаллический бор не действуют даже при кипячении, а аморфный постепенно растворяют, образуя соответствующие метабораты:



Свойства соединений бора. Соединения с металлами. С металлами бор образует соединения переменного состава: Me_4B , Me_2B , MeB , Me_2B_4 , MeB_2 , MeB_6 . В зависимости от условий один и тот же металл образует бориды разного состава, например Nb_2B , Nb_3B_2 , NbB , Nb_3B_4 , NbB_2 , Cr_4B , Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 .

Большинство боридов *d*- и *f*-элементов очень твердые, жаростойкие (2000—3000°C) и химически устойчивые. Бориды *s*-элементов химически активны, под действием кислот разлагаются, образуя смеси бороводородов.

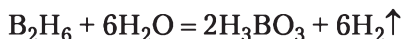
Соединения с водородом. Гидриды бора (бороводороды или бораны) получают в смеси с водородом при действии кислот на некоторые химически активные бориды, например:



Из выделенных в свободном состоянии гидридов бора состава B_nH_{n+4} простейшими представителями являются: B_2H_6 , B_4H_{10} — газы, B_5H_9 , B_6H_{10} — жидкости, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ — твердое вещество.

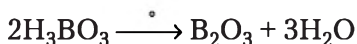
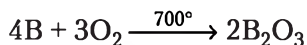
Бороводороды химически активны (относительно менее активен $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ — *декаборан*). Большинство из них на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением очень большого количества тепла. Это позволяет использовать их в качестве ракетного топлива.

Гидриды бора разлагаются водой, спиртами и щелочами с выделением водорода. Наиболее активно гидролизуется диборан:



Большинство боранов имеет отвратительный запах и **очень ядовиты!**

Соединения с кислородом. Получают оксид бора при взаимодействии бора с кислородом или при разложении борной кислоты:



Оксид бора B_2O_3 существует в виде нескольких модификаций. Кристаллический B_2O_3 легко переходит в стеклообразное состоя-

ние и очень трудно кристаллизуется. B_2O_3 обладает кислотным характером, плохо растворяется в воде, образуя ортоборную кислоту H_3BO_3 :



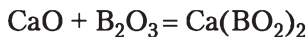
Ему соответствуют также борные кислоты состава $xH_3BO_3 \cdot yH_2O$: H_3BO_3 — орто-, HBO_2 — мета- и $H_2B_4O_7$ — тетраборная. Тетраборная кислота в свободном состоянии не выделена. Из солей получены только мета- и тетрабораты.

В твердом состоянии H_3BO_3 — чешуйки, жирные на ощупь, малорастворимые в воде. Ортоборная кислота — очень слабая, при нагревании теряет воду, переходя в метаборную кислоту. При дальнейшем нагревании метаборная кислота переходит в оксид бора:



При добавлении воды процесс идет в обратном направлении.

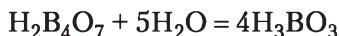
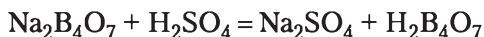
Сплавлением B_2O_3 или H_3BO_3 с оксидами металлов получают метабораты:



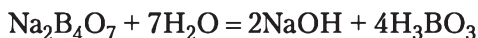
При нейтрализации раствора H_3BO_3 избытком щелочи образуются тетрабораты, выделяющиеся в виде кристаллогидратов, например:



Из подкисленных растворов этих солей выпадают кристаллы ортоборной кислоты:

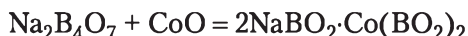


В воде растворяются бораты щелочных металлов. Вследствие гидролиза их растворы имеют сильнощелочную реакцию среды. Например, при гидролизе буры $Na_2B_4O_7$ образуется эквивалентное количество щелочи:



Это широко используется в практике аналитической химии для приготовления рабочих растворов щелочи.

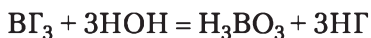
Тетрабораты легко переходят в стеклообразное состояние. Так, при прокаливании буры совместно с солями некоторых металлов образуются двойные высокомолекулярные полиметабораты, например:



Образующиеся полиметабораты — стекла, часто окрашенные в характерные цвета, например: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ — зеленый, $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ — синий.

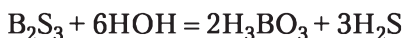
Соединения с галогенами $\text{B}\Gamma_3$ известны для всех галогенов. Они получают при нагревании простых веществ. В обычных условиях BF_3 — газ, BCl_3 и BBr_3 — жидкости, BI_3 — твердое вещество. В ряду: $\text{BF}_3 \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{BBr}_3 \rightarrow \text{BI}_3$ устойчивость уменьшается.

Галогениды бора гидролизуются необратимо с образованием кислот:

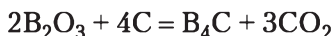


Вследствие этого BCl_3 и BBr_3 во влажном воздухе дымят, взаимодействие BI_3 с водой протекает со взрывом.

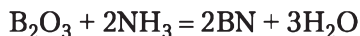
Сульфид бора B_2S_3 — стеклообразное вещество, водой полностью разлагается:



Карбид бора B_4C — самый твердый из известных соединений (царапает алмаз), тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2350^\circ\text{C}$). Применяют в качестве абразивного материала и в ядерной технике. Получают сплавлением в электрических печах:



Нитрид бора BN — получают при прокаливании оксида бора в атмосфере аммиака:



Он существует в виде двух модификаций. BN — белого цвета («белый графит») — полупроводник ($\Delta E = 4,6 \div 3,6$ эВ), легко расслаивается на чешуйки, огнеупорен ($t_{\text{пл}} = 3000^\circ\text{C}$). Водой разлагается очень медленно при нагревании. Разложение усиливается при действии разбавленных кислот.

Другая модификация (*боразон или эльбор*) образуется при высоких давлениях и температуре (6–8 ГПа и 1800°C). Пре-

вращение белого нитрида бора в боразон аналогично превращению графита в алмаз. Боразон очень твердый, и в этом отношении почти не уступает алмазу (некоторые образцы боразона даже царапают алмаз). В отличие от алмаза он механически более прочен и термически более стоек. Например, при нагревании в вакууме до 2700°C боразон совершенно не изменяется, при нагревании на воздухе до 2000°C лишь слегка окисляется его поверхность, тогда как алмаз сгорает уже при 900°C. Как и алмаз, боразон — диэлектрик.

3.2. Алюминий. Подгруппа галлия

Распространение в природе и получение. По распространенности на Земле (6,6% мас.) алюминий занимает четвертое место (после O, H, Si). Основные минералы: *корунд*, *рубин*, *сапфир* Al_2O_3 , *хризоберил* — BeAl_2O_4 , *боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *криолит* Na_3AlF_6 , *каолинит* $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, *ортотлаз* $\text{K}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, *альбит* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, *анортит* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$, *мусковит* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, *нефелин* $(\text{Na}, \text{K})_2 [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Ga, In и Tl — рассеянные элементы. Самостоятельных минералов они практически не образуют, входят в состав некоторых полиметаллических руд: CuGaS_2 , CuInS_2 и FeInS_2 , TlAsS_2 .

В промышленности алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (в качестве плавня) при 800—1000°C.

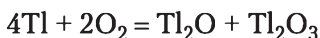
Металлические галлий и его аналоги получают при довольно сложной химической переработке полиметаллических руд. После многократной переработки (отделение от основных металлов, концентрирование) и очистки из руд выделяют их оксиды или хлориды. Затем химическим или электрохимическим способом их восстанавливают до металлов. Особо чистые металлы получают методами зонной плавки, электролитическим рафинированием или переплавкой в вакууме.

Физические и химические свойства. Алюминий — серебристо-белый пластичный металл ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2500^\circ\text{C}$). Обладает высокими тепло- и электропроводностью (примерно в 2 раза уступает по электропроводности, но в 63 раза легче меди).

Галлий, индий и таллий — легкоплавкие серебристо-белые металлы, галлий хрупкий, а индий и таллий очень мягкие. Индий, в отличие от других блестящих металлов, наиболее равномерно отражает световые волны всех длин и поэтому применяется для изготовления зеркал. Благодаря большому температурному

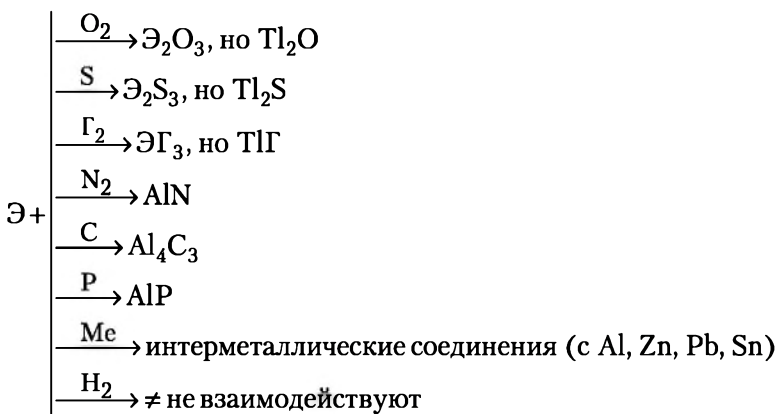
интервалу существования жидкого состояния (29,8–2070°C) и склонности к переохлаждению галлий используется в термометрах для измерения высоких температур.

Взаимодействие с простыми веществами. В ряду $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Tl}$ устойчивость соединений в степени окисления +3 уменьшается, а таллий в большинстве своих соединений проявляет степень окисления +1. В обычных условиях алюминий покрыт прочной тончайшей (10^{-5} мм) оксидной пленкой, что ослабляет металлический блеск и придает ему коррозионную стойкость. Галлий и индий на воздухе также покрываются оксидной пленкой, но менее прочной, чем алюминий. Таллий медленно окисляется (тускнеет на воздухе):



Чем выше температура, тем больше образуется Tl_2O_3 .

Все эти металлы горят в кислороде при высокой температуре с выделением большого количества тепла. Подобным же образом протекает их взаимодействие с серой. С фтором, хлором и бромом они реагируют при обычной температуре, с иодом — при нагревании, а алюминий с иодом реагирует при обычной температуре только в присутствии воды в качестве катализатора. С азотом, углеродом, фосфором они реагируют при сильном нагревании. С водородом непосредственно не взаимодействуют.

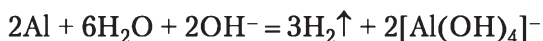
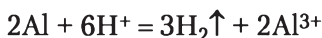


С металлами они образуют сплавы, а с некоторыми — интерметаллические соединения. При этом часто образуются эвтектические сплавы с низкими температурами плавления. Например, сплав 18,1% In с 41% Bi, 22,1% Pb, 10,6% Sn и 8,2% Cd плавится всего при 47°C, сплав 90% Ga, 8% Sn и 2% Zn плавится даже при 19°C.

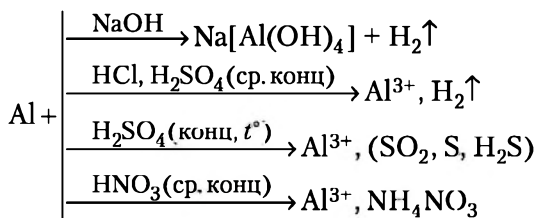
Отношение к кислотам и щелочам. Рассматриваемые металлы расположены в ряду напряжений до водорода. Пассивированный Al без нагревания ни с водой, ни с кислотами не взаимодействует. Если удалить оксидную пленку, он вытесняет водород из воды:



и, будучи амфотерным, вытесняет водород из щелочей и разбавленных кислот (кроме HNO_3), образуя соответственно катионные (аква-) и анионные (гидроксо-) комплексы:



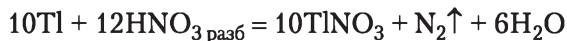
Отношение алюминия к щелочам и кислотам представлено на схеме:



Под воздействием концентрированных кислот он пассивируется (образуется защитная оксидная пленка толщиной ~20–30 мкм), а при нагревании по отношению к этим кислотам ведет себя как неактивный металл (см. схему).

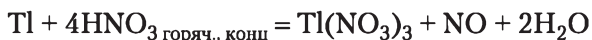
Галлий и индий растворяются в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) с образованием солей трехвалентных металлов.

Таллий при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образует производные Tl(I) :

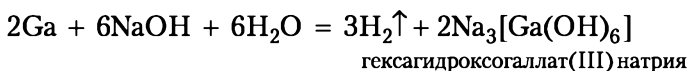


При взаимодействии с соляной и серной кислотами он пассивируется образующимися нерастворимыми солями TlCl и Tl_2SO_4 (солевая пассивация).

При растворении в концентрированных серной и азотной кислотах, и кислотах, насыщенных кислородом, образуются соли Tl(III) :



Галлий, подобно алюминию, медленно растворяется в щелочах:



Индий в отсутствие сильных окислителей к щелочам устойчив. Таллий со щелочами не взаимодействует.

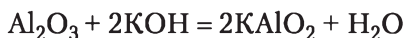
Свойства соединений алюминия, галлия, индия, таллия. Соединения с кислородом. Оксиды Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O получаются при горении простых веществ в кислороде. Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 в воде практически нерастворимы. Tl_2O_3 образуется окислением Tl_2O озоном.

Tl_2O растворяется в воде с образованием сильного основания:

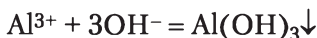


Оксид алюминия известен в виде нескольких модификаций. Наиболее устойчивой кристаллической формой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эта модификация встречается в виде минерала *корунда*, который часто содержит примеси, придающие ему окраску. Прозрачные окрашенные кристаллы корунда, *рубин* (красный — примесь Cr^{+3}) и *сапфир* (синий — примесь Ti^{+4} , Fe^{+3} , Fe^{+2}) — драгоценные камни.

Кристаллические модификации Al_2O_3 химически очень стойки, не взаимодействуют с водой и кислотами. Разрушаются они лишь при сплавлении со щелочами или пиросульфатами:

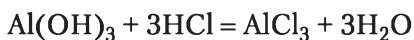


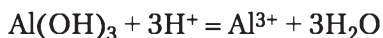
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующийся при взаимодействии солей алюминия со щелочами, представляет собой белый студенистый осадок:



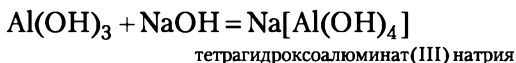
При прокаливании $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) постепенно теряет воду, превращаясь в конечном счете в Al_2O_3 . Одна из форм дегидратированного гидроксида, *алюмогель*, используется в технике в качестве адсорбента.

Гидроксид алюминия, так же, как и оксид, обладает амфотерным характером с преобладанием кислотных свойств. Взаимодействие с растворами кислот сопровождается образованием солей алюминия:

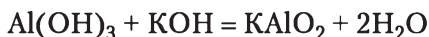




с растворами щелочей — гидроксоалюминатов щелочных металлов:

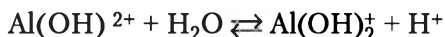
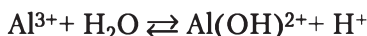


При сплавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$ или Al_2O_3 со щелочами получают метаалюминаты:

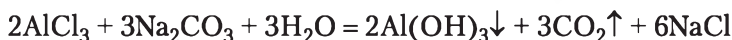


В воде алюминаты щелочных металлов легко гидролизуются, вплоть до выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Большинство солей алюминия и кислородсодержащих кислот растворимы в воде. Нерастворим фосфат AlPO_4 . В водных растворах соли алюминия гидролизуются по катиону. При этом растворы приобретают кислую реакцию среды. Первые две ступени гидролиза можно описать уравнениями



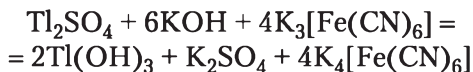
Вследствие полного гидролиза сульфид, карбонат, ацетат алюминия из водных растворов получить не удастся:



В ряду оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}$ и соответствующих гидроксидов наблюдается усиление основных свойств. У $\text{Al}(\text{OH})_3$ преобладают кислотные свойства, у $\text{Ga}(\text{OH})_3$ основная и кислотная функции проявляются в одинаковой степени (идеально одинаковы!); у $\text{In}(\text{OH})_3$ основные свойства преобладают над кислотными, а у $\text{Tl}(\text{OH})$ кислотная функция отсутствует.

Гидроксиды галлия, индия $\text{Э}(\text{OH})_3$ — нерастворимые в воде студенистые осадки неопределенного состава $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Действием сильных окислителей в щелочной среде производные таллия(I) можно перевести в соединения таллия(III):

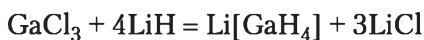


В отличие от соединений Al(III), Ga(III) и In(III) соединения Tl(III) неустойчивы и являются сильными окислителями:



Химия таллия(I) напоминает химию щелочных металлов и химию серебра. Аналогично соединениям серебра(I), соединения таллия(I) обладают светочувствительностью и при освещении разлагаются.

Соединения с водородом. Гидриды ЭH_3 неустойчивы. Их получают косвенным путем. Известны также гидридоалюминаты и гидридогаллаты, например $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Tl}[\text{GaH}_4]$, получаемые в неводных растворах (эфир):



Водой они бурно разлагаются, являются сильными восстановителями. Применяются (в особенности $\text{Li}[\text{AlH}_4]$) в органическом синтезе.

С ***p-элементами V группы*** алюминий, галлий и индий образуют полупроводниковые соединения (нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды) типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (где A^{III} — *p*-элемент III группы, B^{V} — *p*-элемент V группы). Они используются для изготовления выпрямителей переменного тока, усилителей, фотоэлементов, датчиков, термоэлектрических генераторов и др. Многие из них успешно конкурируют с полупроводниковыми германием и кремнием.

Применение. Бор используют в полупроводниковой технике для изготовления терморезисторов, преобразователей тепловой энергии в электрическую. В ракетной технике применяется как добавка к горючим смесям. Способность бора поглощать нейтроны определяет важную роль борсодержащих материалов в ядерной энергетике в качестве замедлителей ядерных процессов и в биологической защите. Применяют в ядерных счетчиках для регистрации нейтронов.

Жаропрочные и жаростойкие бориды *d*-элементов (Cr, Zr, Ti, Nb, Ta) и их сплавы применяются для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин и пр. Нитрид и карбид бора, а также корунд Al_2O_3 — абразивные материалы. Корунд по твердости уступает алмазу, а также карборунду и эльбору.

Боразол (эльбор) применяют для получения термостойких полимеров и как абразивный материал для изготовления наконечников буровых инструментов.

По применению *алюминий* занимает одно из первых мест среди металлов. Из него изготавливается химическая аппаратура, электрические провода, конденсаторы и др. Основная масса алюминия используется для получения легких сплавов — *дюралюмина* (94% Al, 4% Cu, по 0,5% Mg, Mn, Fe и Si), *силумина* (85–90% Al, 10–14% Si, 0,1% Na) и др. Сплавы алюминия широко используются в автомобиле- и судостроении, авиационной технике и пр. Алюминий применяется, кроме того, как легирующая добавка ко многим сплавам для придания им жаростойкости. Соединения алюминия с *d*-металлами и их сплавы используются в качестве жаропрочных (до 1200°C) материалов (NiAl, Ni₃Al, CoAl, Ti₃Al, TiAl и др.). Основная область применения Al₂O₃ — производство металлического алюминия. В качестве абразивного и огнеупорного материала широко используется также искусственно получаемый из бокситов сильно прокаленный Al₂O₃, называемый *алундом*. Спеченные корунд и алунд представляют собою керамические материалы (корундовая и алундовая керамика), обладающие комплексом ценных физико-химических свойств (прочность, огнеупорность, теплопроводность и др.) и широко используемые для изготовления подложек микросхем. Благодаря высокой твердости искусственно получаемые монокристаллы корунда (в частности, рубины) используют как опорные камни в точных механизмах. В последнее время искусственные рубины используют в качестве квантовых генераторов (лазеры). Al[BH₄]₃ перспективен как ракетное топливо.

Галлий применяется для изготовления высокотемпературных термометров (до 1300–1500°C), специальных оптических стекол с высокой отражательной способностью и приборов вакуумной техники, а также для легирования германия при создании *p-n* переходов в производстве полупроводниковых приборов. Галлий и индий и их соединения — при получении сложных полупроводников типа A^{III}BV (нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды), на основе которых в электронике изготавливают сверхвысокочастотные транзисторы, фотоэлементы, туннельные диоды и др. Металлид V₃Ga является сверхпроводником с точкой Кюри 14,5 К.

Индий применяется для изготовления зеркал, а также в качестве электролитических покрытий для защиты других металлов от коррозии.

Амальга *таллия* (8,5% Tl) используется в качестве термометрической жидкости для температур до –60°C, что на 20° ниже температуры замерзания ртути.

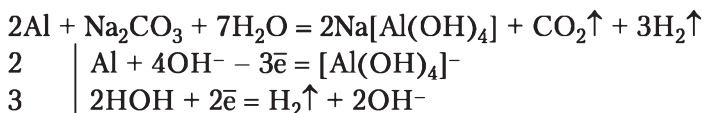
Токсичность элементов. Все летучие соединения элементов IIIA-группы **очень ядовиты!** ПДК бора и алюминия в питьевой воде ограничивается 50 мкг/л. Соединения галлия, индия и особенно таллия **ядовиты!** Индий оказывает вредное действие на печень, селезенку и легкие. Таллий — сильный яд, поражающий центральную и периферическую нервную систему, желудочно-кишечный тракт и почки; по токсичности напоминает действие свинца и мышьяка. Как одновалентные, так и трехвалентные соединения таллия вызывают выпадение волос, а при попадании на кожу — дерматиты. Острые отравления соединениями таллия чаще всего происходят при попадании их внутрь организма. ПДК иодида и бромида таллия — 0,01 мг/л.

3.3. Образцы решения задач

Пример 1. Взаимодействует ли металлический алюминий с растворами: а) Na_2CO_3 ; б) HgCl_2 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение.

а) При взаимодействии алюминия с содой образуется тетрагидроксоалюминат натрия:



б) Алюминий как более активный металл вытесняет ртуть. Алюминий, покрытый амальгамой, не имеет возможности образовать защитную оксидную пленку и взаимодействует с водой с выделением водорода и образованием гидроксида алюминия:



Пример 2. Имеется смесь порошков железа, алюминия и меди массой 16 г. На половину смеси подействовали избытком концентрированного раствора гидроксида калия, при этом получили 3,36 л газа. К другой половине смеси добавили избыток раствора соляной кислоты. При этом выделилось 4,48 л газа. Определите массовые доли металлов в смеси. Объемы газов приведены к нормальным условиям.

Решение.

С раствором гидроксида калия взаимодействует только один компонент смеси — алюминий:



Определяем количество водорода, который выделится в данной реакции:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ моль.}$$

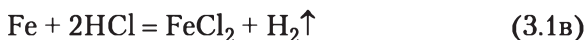
Из уравнения реакции (3.1a) следует:

$$n(\text{Al}) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 0,15}{3} = 0,1 \text{ моль.}$$

Масса алюминия в половине исходной смеси, т.е. в 8 г исходного образца составляет:

$$m(\text{Al}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = 0,1 \cdot 27 = 2,7 \text{ г.}$$

С раствором соляной кислоты взаимодействуют и алюминий, и железо по реакциям:



Из уравнения (3.16) следует:

$$n(\text{H}_2) = \frac{3}{2} n(\text{Al}) = \frac{3 \cdot 0,1}{2} = 0,15 \text{ моль.}$$

Объем этого водорода равен для (3.16)

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot 22,4 = 0,15 \cdot 22,4 = 3,36 \text{ л.}$$

Объем водорода, выделившийся в реакции (3.1в), составляет

$$V(\text{H}_2) = (4,48 - 3,36) = 1,12 \text{ л.}$$

Рассчитываем количество водорода, образовавшегося при взаимодействии железа с соляной кислотой (3.1в):

$$n(\text{H}_2) = \frac{1,12}{22,4} = 0,05 \text{ моль.}$$

На основании уравнения (3.1в) запишем:

$$n(\text{Fe}) = n(\text{H}_2) = 0,05 \text{ моль.}$$

Масса железа в половине исходного образца составляет:

$$m(\text{Fe}) = 0,05 \cdot 56 = 2,8 \text{ г.}$$

Определяем массу меди в половине исходного образца смеси металлов:

$$m(\text{Cu}) = m(\text{смеси}) - m(\text{Al}) - m(\text{Fe}) = (8 - 2,7 - 2,8) = 2,5 \text{ г.}$$

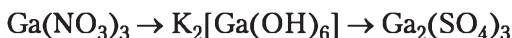
Определяем массовые доли металлов в смеси:

$$\omega(\text{Al})\% = \frac{2,7}{8} \cdot 100 = 33,75\%;$$

$$\omega(\text{Fe})\% = \frac{2,8}{8} \cdot 100 = 35\%,$$

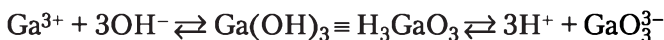
$$\omega(\text{Cu})\% = \frac{2,5}{8} \cdot 100 = 31,25\%.$$

Пример 3. Напишите уравнения реакций перехода нитрата галлия(III) в гексагидроксогаллат калия и превращения последнего в сульфат галлия(III):

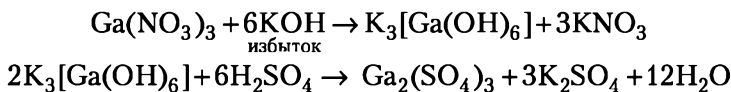


Решение.

Галлий обладает «идеальными» амфотерными свойствами (константы диссоциации по основному и кислотному типу одинаковы):



Добавление щелочи или кислоты смещает это равновесие:



Контрольные вопросы и задания¹

1. Охарактеризуйте строение атомов *p*-элементов подгруппы IIIA. Укажите электронные конфигурации их внешних энергетических уровней в основном и возбужденном состояниях. Какие электроны в атомах указанных элементов являются валентными? Почему эти элементы относятся к семейству *p*-элементов?

¹ Ответы на вопросы, отмеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

2. Охарактеризуйте изменения атомных радиусов, энергий ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов в ряду $B \rightarrow Tl$. Чем обусловлен характер изменения этих свойств?

3. Укажите, какие степени окисления проявляют элементы IIIA-подгруппы в соединениях. Как изменяется устойчивость одновалентных соединений этих элементов в высших степенях окисления при переходе от бора к таллию?

4. Объясните резкое изменение физических и химических свойств бора и алюминия. Сравните их отношение к воде, растворам кислот и щелочей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Объясните, почему алюминий в обычных условиях не взаимодействует с чистой водой, хотя его электродный потенциал значительно меньше нуля, но бурно вытесняет водород из водных растворов щелочей.

6. Объясните характер и причину изменения восстановительных свойств металлов в ряду $Al \rightarrow Tl$. Сравните характер их взаимодействия с водой, растворами кислот, щелочей и солей. Объясните способность таллия реагировать с водой при комнатной температуре.

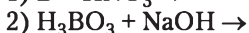
7. Охарактеризуйте отличия химических свойств оксидов и гидроксидов бора и алюминия. У соединений какого из элементов преобладают кислотные свойства? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов Al , Ga , In и Tl . Сравните их отношение к растворам кислот и щелочей.

9. Укажите, какие процессы протекают при постепенном добавлении избытка раствора гидроксида натрия к раствору нитрата алюминия. Напишите молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций, назовите продукты.

10. Охарактеризуйте изменение степени гидролиза солей в ряду $Al(NO_3)_3 \rightarrow Ga(NO_3)_3 \rightarrow In(NO_3)_3 \rightarrow Tl(NO_3)_3$ в растворах одинаковой концентрации. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза нитрата алюминия, укажите реакцию среды в полученном растворе и назовите продукты гидролиза.

11. Закончите уравнения следующих реакций:



12*. Смесь алюминия с сульфидом алюминия разделили на две равные части. При внесении одной из них в воду выделилось 0,672 л газа (н.у.).

При внесении другой части смеси в раствор соляной кислоты, взятой в избытке, выделилось 1,344 л смеси газов (н.у.). Рассчитайте массу исходной смеси и массовые доли веществ в ней.

13*. Для подкормки комнатных растений используется раствор, в 1 мл которого содержится $5 \cdot 10^{-4}$ г бора. Определите массу тетрабората натрия (буры), необходимую для приготовления 10 л раствора.

14. Напишите уравнения реакций взаимодействия между алюминием и серной кислотой: а) разбавленной; б) концентрированной.

15. Напишите уравнение реакций взаимодействия между алюминием и расплавом щелочи.

Тесты

1. Укажите электронную формулу бора в степени окисления +3:

1) $1s^2 2s^2 2p^1$; 2) $1s^2 2s^0 2p^0$; 3) $1s^2 2s^2 2p^0$; 4) $1s^2 2s^2 2p^4$.

2. Укажите, какую степень окисления проявляет алюминий в соединении (алюминиевые квасцы):

1) +4; 2) +6; 3) +3; 4) +1.

3. Укажите, какие продукты образуются при растворении оксида бора(III) в воде:

1) $B(OH)_3$; 2) $H_2B_4O_7$; 3) H_3BO_3 ; 4) HBO_2 .

4. Укажите, какую окраску имеет индикатор в растворе тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$:

- 1) лакмус — красную;
- 2) метилоранж — красную;
- 3) фенолфталеин — малиновую;
- 4) фенолфталеин — бесцветную.

5. Укажите, какие вещества образуются при взаимодействии растворов хлорида алюминия и карбоната натрия:

- 1) $AlOHCO_3 + NaCl$;
- 2) $Al(OH)_3 + CO_2 + NaCl$;
- 3) $Al(HCO_3)_3 + NaCl$;
- 4) $Al_2(CO_3)_3 + NaCl$.

6. Укажите, какую окраску имеет индикатор в растворе $TiNO_3$:

- 1) лакмус — красную;
- 2) метилоранж — красную;
- 3) фенолфталеин — малиновую;
- 4) фенолфталеин — бесцветную.

7. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии оксида галлия(III) с раствором едкого натра:

- 1) $\text{Ga}(\text{OH})_3$; 2) $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$;
- 3) $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$;
- 4) NaGaO_2 .

8. Укажите продукты сплавления оксида индия(III) с гидроксидом калия:

- 1) $\text{In}(\text{OH})_3$; 2) $\text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6]$; 3) $\text{K}[\text{In}(\text{OH})_4]$; 4) KInO_2 .

9. Укажите, какие свойства проявляют соединения таллия(I) в окислительно-восстановительных реакциях:

- 1) окислительные;
- 2) восстановительные;
- 3) окислительно-восстановительную двойственность;
- 4) не участвуют в ОВР.

10. Укажите соединение таллия, образующееся при взаимодействии Tl_2O_3 с HCl :

- 1) TlCl_2 ; 2) TlCl ; 3) TlCl_3 ; 4) TlH_3 .

Глава 4

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVA

Общая характеристика элементов IVA-подгруппы. IVA-подгруппа сформирована элементами: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по четыре электрона s^2p^2 , оба p -электрона неспарены. В возбужденном состоянии внешний уровень приобретает конфигурацию s^1p^3 (sp^3 -гибридизация). В соответствии с этим для них характерны соединения, в которых они проявляют степени окисления -4 , $+2$ и $+4$.

Радиусы атомов элементов закономерно увеличиваются с ростом порядкового номера, энергия ионизации и относительная электроотрицательность при этом уменьшаются, металлические свойства соответственно усиливаются. Углерод и кремний — типичные неметаллы, у германия появляются металлические свойства, а у олова и свинца металлические свойства преобладают над неметаллическими.

Некоторые константы и свойства элементов представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Свойства элементов IVA-подгруппы

Свойства	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{82}\text{Pb}$
Металлический радиус атома, Å	—	1,17	1,22	1,40	1,75
Ковалентный радиус иона, Å:					
Э^{2+}	—	—	0,65	1,02	1,26
Э^{4+}	—	0,34	0,44	0,67	0,76
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, В	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Относительная электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Плотность, г/см ³	3,52 (алмаз) 2,26 (графит)	2,42	5,32	7,30	11,34

Свойства	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{82}\text{Pb}$
Температура плавления, °C	3750	1415	937	232	327
Температура кипения, °C	—	3250	2850	2620	1745
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{4+} + 4\text{е}$, В	—	—	+0,05	−0,136	−0,126
Наличие в земной коре, % (мас.)	0,10	27,60	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

4.1. Углерод

В большинстве неорганических соединений углерод четырехвалентен и может проявлять степени окисления -4 , $+2$, $+4$. Благодаря среднему значению электроотрицательности (2,5) он не образует самостоятельных ионов, т.е. связи с атомами других элементов малополярны.

В органических соединениях молекулы, как правило, содержат связь $\text{C}-\text{C}$ и бывают самых разнообразных типов: линейные, разветвленные, шитые, циклические. Помимо одинарных он образует двух- и трехкратные связи.

Распространение в природе. Содержание углерода в земной коре составляет 0,1% мас., и находится он в составе карбонатных минералов (преимущественно в виде CaCO_3 и MgCO_3), каменного угля, нефти, а также в виде графита и реже алмаза. Некоторые карбонаты имеют органическую природу (мел, известняк, коралловые рифы). Углерод — главная составная часть животного и растительного мира. По содержанию изотопа ${}^{14}\text{C}$ в растительных остатках судят об их возрасте.

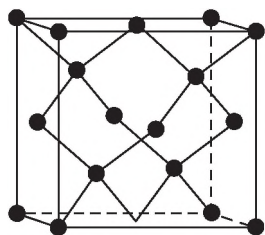
Физические и химические свойства. Простые вещества углерода имеют полимерное строение с координационной (sp^3), слоистой (sp^2) и линейной (sp) и другими структурами. Углерод образует несколько аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин, фуллерены (рис. 4.1) и различные разновидности углеродных материалов — нанотрубки (рис. 4.2), графен, графан.

Алмаз — бесцветное, прозрачное, сильно преломляющее свет кристаллическое вещество с атомной кубической решеткой (sp^3). Обладает высокой твердостью, тугоплавкостью, низкими значениями тепло- и электропроводности, химической инертностью. *Графит* — слоистое кристаллическое вещество с гексагональной

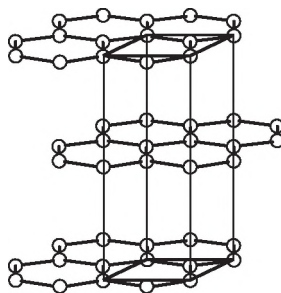
структурой (sp^2). Карбин — черный порошок, его решетка гексагональная, построена из прямолинейных цепочек C_∞ , в которых каждый атом образует по две σ - и две π -связи (sp):



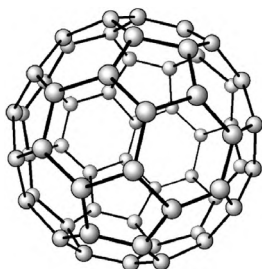
Карбин — полупроводник, его электрическая проводимость при освещении резко возрастает.



Алмаз
 sp^3
 $d = 154$ пм

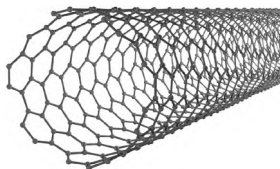


Графит
 sp^2
 $d = 142$ пм

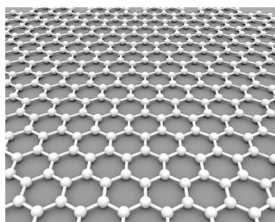


Фуллерен C_{60}
 $d(6, 6) = 139$ пм
 $d(5, 6) = 146$ пм

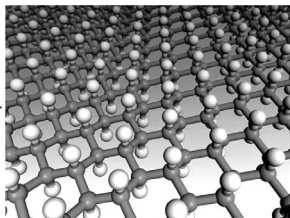
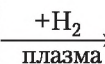
Рис. 4.1. Аллотропия углерода



Углеродная нанотрубка
Длина до 10 мкм, диаметр 10–15 нм



Графен — один слой графита



Графан — гидрированный графен

Рис. 4.2. Разновидности углеродных материалов

Фуллерены — молекулярная форма углерода с четным числом атомов углерода в молекуле: C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , ..., C_{108} , ..., C_{960} и др. Эти молекулы составлены из атомов углерода, объединенных в пяти- и шестиугольники с общими ребрами. Наиболее изучен кристаллический фуллерен состава C_{60} , который является ценным материалом для полупроводниковой техники (диоды, транзисторы, фотоэлементы и т.п.). Их важным преимуществом по сравнению с традиционным кремнием является малое время фотоотклика (единицы наносекунд). Многие соединения фуллеренов C_{60} являются высокотемпературными сверхпроводниками. Их добавки используются также для изготовления аккумуляторов, электрических батарей, для получения искусственных алмазов методом высокого давления.

Нанотрубки — молекулярные структуры из графитовых слоев, свернутых в трубки диаметром от 1 нм. В зависимости от способов получения этих структур образуются материалы с разным типом проводимости (металлической или полупроводниковой). Эти материалы имеют большие перспективы в молекулярной электронике.

Превращения модификаций углерода возможны лишь при особых условиях. Так, алмаз превращается в графит при нагревании до $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ (без доступа воздуха). Обратный переход $C_{\text{графит}} \rightarrow C_{\text{алмаз}}$ возможен при температуре 5000°C и давлении 2100 МПа под действием ударной волны.

При термическом разложении органических соединений получается *черный графит*, или *уголь*. Наиболее важными сортами черного графита являются *кокс*, *древесный уголь*, *животный уголь* и *сажа*. Все разновидности углерода тугоплавки.

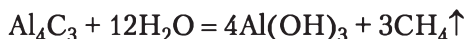
Существует множество аморфных форм углерода, одной из которых является стеклоуглерод. В нем беспорядочно связаны между собой структурные фрагменты алмаза, графита и карбина. Он тугоплавок (остаётся в твердом состоянии вплоть до 3700°C), имеет небольшую плотность (до $1,5\text{ г/см}^3$), обладает высокой механической прочностью, повышенной термостойкостью, электропроводен, устойчив во многих агрессивных средах (расплавленных щелочах и солях, кислотах, окислителях и др.).

При обычной температуре элементарный углерод устойчив к действию кислот и щелочей. Из галогенов он непосредственно реагирует только с фтором. При высоких температурах он непосредственно взаимодействует со многими металлами и неметаллами. Проявляет преимущественно восстановительные свойства.

Свойства соединений углерода. Соединения с водородом. Углерод образует большое количество водородных соединений (карбидов водорода) различных типов — предельные, непредельные, циклические и другие *углеводороды*. Все они являются пред-

метом изучения органической химии. Простейшим карбидом является метан CH_4 . Его молекула имеет тетраэдрическую форму. Метан — основной компонент природного (60–90%), рудничного и болотного газа. Это бесцветный, не имеющий запаха газ, химически инертен. На него не действуют кислоты и щелочи. Однако он легко загорается, его смеси с воздухом взрывоопасны. Другие водородные соединения, этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 , в обычных условиях — газы. Вследствие высокой прочности связи они вполне устойчивы и химически малоактивны.

Соединения с металлами. Карбиды металлов (производные метана) Be_2C и Al_4C_3 — тугоплавкие ($t_{\text{пл}} > 2000^\circ\text{C}$) солеподобные кристаллические вещества, разлагаются водой, выделяя метан:



Производные ацетилена, наиболее характерные для s - и d -элементов I и II групп, а также для алюминия (Me_2C_2 , MeC_2 и $\text{Me}_2(\text{C}_2)_3$), неустойчивы. Водой они разлагаются с образованием ацетилена, а производные s -элементов I группы взрываются. Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , Au_2C_2 , HgC_2 взрываются даже в сухом состоянии. Карбид кальция CaC_2 используется в технике для получения ацетилена:



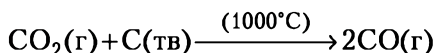
Карбиды большинства d -металлов представляют собой нестехиометрические соединения. Например, в зависимости от условий получения карбиды титана и ванадия имеют состав $\text{TiC}_{0,6-1,0}$ и $\text{VC}_{0,58-1,0}$. Эти карбиды проявляют металлические свойства: металлический блеск, высокую электрическую проводимость, уменьшающуюся с повышением температуры, и др. Они обладают высокой твердостью, жаропрочностью и, как правило, более высокой температурой плавления, чем исходные металлы.

Карбиды составов MeC (TiC , VC , NbC) и Me_2C (Mo_2C , W_2C), наряду с исключительной жаростойкостью и тугоплавкостью ($2000-3500^\circ\text{C}$) обладают высокой коррозионной стойкостью. Карбиды состава Me_3C (Mn_3C , Fe_3C , Co_3C) термически и химически менее устойчивы. Они разлагаются разбавленными кислотами, выделяя смесь углеводородов.

Соединения с кремнием и бором (карбиды кремния SiC и бора B_4C) — полимерные вещества. Они характеризуются очень высокой твердостью, тугоплавкостью и химической инертностью.

Соединения с кислородом. Оксиды. Гидроксиды. Соли. Оксид углерода(II) CO — угарный газ. Образуется при сгорании углерода

или его соединений в недостатке кислорода, а также в результате взаимодействия оксида углерода(IV) с раскаленным углем:



В обычных условиях оксид углерода(II) устойчив, химически инертен. В воде практически не растворим. Относится к несолеобразующим оксидам. При нагревании проявляет восстановительные свойства, что широко используется в пирометаллургии. При 700°C горит синим пламенем, выделяя большое количество тепла:



при нагревании окисляется серой



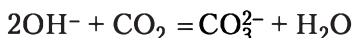
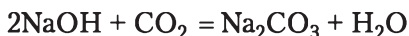
Молекула CO выступает в качестве лиганда в различных комплексах.

Диоксид углерода CO_2 (углекислый газ) получается при термическом разложении CaCO_3 или действием на CaCO_3 соляной кислоты:

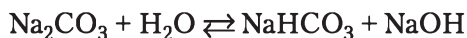


CO_2 обладает кислотным характером, плохо растворим в воде (1 л CO_2 в 1 л воды). В водном растворе только небольшая часть его находится в виде H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} . Угольная кислота H_2CO_3 — слабый электролит. Легко разлагается при нормальных условиях с выделением углекислого газа CO_2 .

При взаимодействии CO_2 с растворами щелочей или по обменным реакциям образуются соли угольной кислоты — карбонаты, а при избытке CO_2 — гидрокарбонаты:



В воде растворимы лишь карбонаты щелочных металлов, при этом они гидролизуются с образованием растворимых гидрокарбонатов:



Применение. Из графита изготавливают электроды, плавильные тигли, футеровку электрических печей и промышленных электролизных ванн и др. В ядерных реакторах его используют в качестве замедлителя нейтронов. Графит применяется также как смазочный материал и т.д.

Исключительная твердость алмаза обуславливает его широкое применение для обработки особо твердых материалов, при буровых работах, для вытягивания проволоки и т.д. Наиболее совершенные кристаллы алмаза используют после огранки и шлифовки для изготовления ювелирных изделий (*бриллианты*).

Благодаря большой адсорбционной способности древесного и животного угля он применяется для очистки веществ от примесей. Сажа используется в производстве черной резины, для изготовления красок, туши и т.д. Углерод проявляет восстановительные свойства, что широко используется в металлургии.

Диоксид углерода используют в производстве соды, для тушения пожаров, приготовления минеральной воды, как инертную среду при проведении различных синтезов.

Стеклоуглерод — конструкционный материал с уникальными свойствами. Благодаря тугоплавкости (остается в твердом состоянии вплоть до 3700°C), небольшой плотности (до $1,5 \text{ г/см}^3$), высокой механической прочности, повышенной термостойкости, электропроводности, устойчивости во многих агрессивных средах (расплавленных щелочах и солях, кислотах, окислителях и др.) он находит применение в атомной энергетике, электрохимических производствах, для изготовления аппаратуры для особо агрессивных сред. Стекловидное углеродистое волокно, обладая низкой плотностью, высокой прочностью на разрыв и повышенной термостойкостью, может найти применение в космонавтике, авиации и других областях.

COCl_2 (*фосген, хлористый карбонил*) широко используют в органическом синтезе.

Из галогенидов наибольшее применение находит CCl_4 в качестве негорючего растворителя органических веществ, а также жидкости для огнетушителей. Смешанный фторид-хлорид углерода CCl_2F_2 — фреон ($t_{\text{пл}} = -30^{\circ}\text{C}$) применяется в качестве хладагента в холодильных машинах и установках.

Роданиды, например NH_4CNS , используют как реактив для качественного обнаружения ионов Fe^{3+} .

Металлические карбиды входят в состав чугунов и сталей, придавая им твердость, износоустойчивость и другие ценные качества. На основе карбидов вольфрама, титана и тантала производят сверхтвердые и тугоплавкие сплавы, применяемые для скорост-

ной обработки металлов. Такие сплавы изготавливают методами порошковой металлургии (прессованием составных частей при нагревании); в качестве цементирующего материала чаще всего используют кобальт и никель.

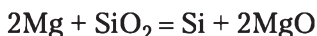
Сплав, состоящий из 20% HfC и 80% TaC, — самый тугоплавкий из известных веществ ($t_{пл} = 4400^{\circ}\text{C}$).

4.2. Кремний

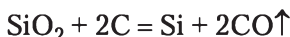
Кремний Si ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) — полный электронный аналог углерода, он отличается бóльшим размером атома, меньшей энергией ионизации, бóльшим сродством к электрону. Для него характерно sp^3 -гибридное состояние. Кремний в большинстве соединений имеет степени окисления +4 и –4.

Распространение в природе и получение. Кремний по распространенности в природе уступает только кислороду. Земная кора в основном состоит из *кремнезема* SiO_2 , силикатных и алюмосиликатных пород (*кварц, кремень, горный хрусталь, полевой шпат* (KAlSi_3O_8), *нефелин* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и др.).

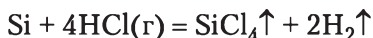
В *лабораторных условиях* для получения кремния кремнезем SiO_2 сплавляют с магнием, затем обрабатывают полученную смесь разбавленной соляной кислотой (для растворения MgO):



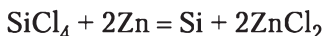
В *промышленности* кремний технической чистоты (95–98%) получают в электропечах восстановлением SiO_2 при $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ с помощью кокса:

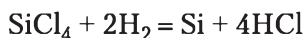


Для повышения степени чистоты до 99,96% его подвергают кислотной отмывке в растворах HCl, HNO_3 , H_2SO_4 . Далее переводят его в легколетучие соединения (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_4) хлорированием при высокой температуре ($> 400^{\circ}\text{C}$):



Полученные соединения (галогениды, трихлорсилан, силан и др.) подвергают многократной очистке методом ректификации с последующим высокотемпературным (1100°C) восстановлением цинком или водородом:





или термическим разложением силана SiH_4 или SiI_4 :



Затем перекристаллизацией его переводят в кристаллическое состояние с последующим вытягиванием монокристаллов из расплава и очисткой методом зонной плавки.

Физические и химические свойства. В соответствии с характерным типом гибридизации валентных орбиталей (sp^3) у кремния наиболее устойчива алмазоподобная (кубическая) модификация (рис. 4.3).

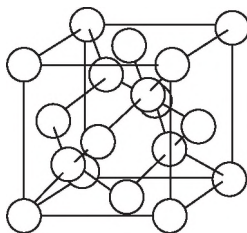


Рис. 4.3. Атомная решетка алмаза

Как и алмаз, он тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 1412^\circ\text{C}$) и отличается высокой твердостью, но имеет темно-серый цвет и металлический вид, обладает полупроводниковыми свойствами ($\Delta E = 1,12$ эВ).

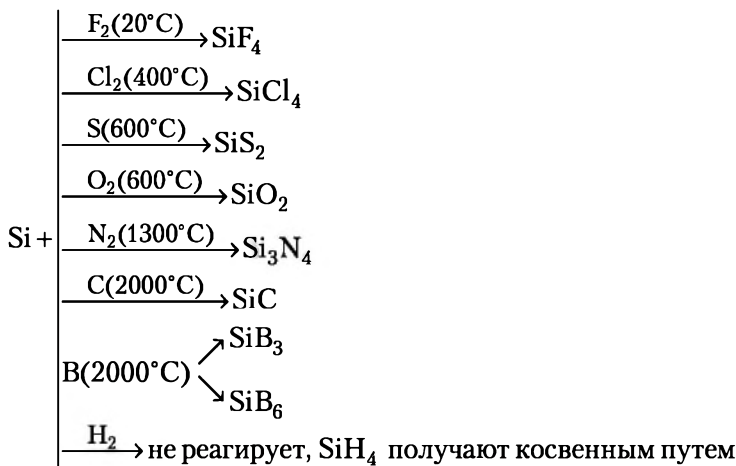
Кристаллический кремний довольно инертен, более активен аморфный кремний. Он обладает окислительно-восстановительной двойственностью с преобладанием восстановительных свойств.

Взаимодействие с простыми веществами. С металлами (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi) кремний взаимодействует при нагревании, образуя силициды. При этом он проявляет окислительные свойства:



С Al, Zn, Sn, Pb, Au, Ag кремний силицидов не образует.

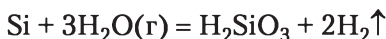
Фтором он окисляется при нормальных условиях с образованием фторида, остальными *неметаллами* — лишь при нагревании. Так, с хлором он взаимодействует при 400°C , с кислородом и серой — при 600°C , с азотом лишь при 1300°C , а с углеродом и бором — при 2000°C , образуя соответственно хлорид, оксид, сульфид, нитрид Si_3N_4 , карбид SiC и смесь боридов SiB_3 и SiB_6 :



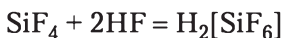
С водородом кремний непосредственно не реагирует. Силан SiH_4 получают из силицидов, действуя на них водой или соляной кислотой:



Отношение к воде, кислотам и щелочам. С водой в обычных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах (выше 800°C) окисляется:



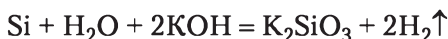
По отношению к кислотам кремний довольно инертен. Концентрированными кислотами H_2SO_4 и HNO_3 он пассивируется вследствие образования защитной пленки SiO_2 , не растворяющейся в воде и кислотах. Кремний растворяется только в большом избытке плавиковой кислоты HF (реакция протекает в две стадии):



и в смеси плавиковой и азотной кислот с образованием комплексной кислоты:



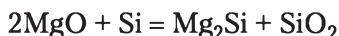
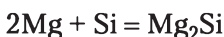
В щелочах кремний растворяется с выделением водорода:



Добавление окислителей (в частности, H_2O_2) и нагревание ускоряют процесс растворения:



Свойства соединений кремния. Соединения с металлами. Силициды. При окислении металлов кремнием ($700\text{--}1200^\circ\text{C}$) или при нагревании смеси соответствующих оксидов и кремния в инертной атмосфере образуются силициды:

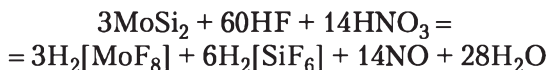


Силицид магния используется для получения силана при производстве кремния.

Силициды *s*- и *d*-элементов I и II групп, например Ca_2Si , CaSi и CaSi_2 — полупроводники. В химическом отношении они неустойчивы, сравнительно легко разлагаются водой и кислотами.

Силициды *d*- и *f*-элементов — соединения переменного состава (например, Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi , MoSi_2). Многие из них обладают металлическими и полупроводниковыми свойствами, характеризуются высокими твердостью и тугоплавкостью.

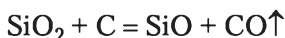
Силициды с высоким содержанием кремния инертны — кислотоупорны и термоустойчивы. Например, дисилицид молибдена MoSi_2 не взаимодействует даже с царской водкой (смесь $\text{HCl} + \text{HNO}_3$), но разлагается смесью кислот HF и HNO_3 и окислительными щелочными смесями:



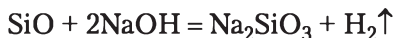
Соединения с водородом. Силаны. По составу и физическим свойствам силаны SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} до Si_6H_{14} ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) сходны с соответствующими углеводородами. В обычных условиях моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 газообразны, трисилан Si_3H_8 — жидкость, высшие представители гомологического ряда — твердые вещества. Большинство кремневодородов на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества тепла.

Соединения с кислородом. Оксиды. Гидроксиды. Соли. Подобно углероду, кремний с кислородом образует два оксида: SiO (монооксид) и SiO_2 (диоксид). Монооксид в природе не встречается.

Получить SiO можно сплавлением SiO₂ с кремнием или углеродом при 1350—1500°С:



Твердый SiO представляет собой порошок темно-желтого цвета. Он является прекрасным изолятором, медленно окисляется кислородом воздуха и щелочами до четырехвалентного состояния:

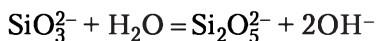


В химическом отношении монооксид SiO — несолеобразующий.

Диоксид кремния SiO₂ (*кремнезем*) имеет несколько модификаций. В природе он встречается преимущественно в виде минерала *кварца*, а также *кристобалита* и *тридимита*.

Все модификации кремнезема обладают высокой твердостью, тугоплавкие и химически стойкие. В воде не растворяются. На них действуют лишь фтор, плавиковая кислота и газообразный HF, а также растворы щелочей и фосфорная кислота.

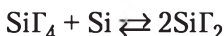
Диоксид кремния в химическом отношении солеобразующий и имеет кислотный характер. Соответствующие ему мета- и орто-кремниевая кислоты H₂SiO₃, H₄SiO₄ и их соли силикаты (кроме силикатов щелочных металлов) нерастворимы в воде. Растворимые силикаты в водном растворе гидролизуются с образованием полисиликатов. Раствор при этом имеет щелочную реакцию среды:



Поскольку SiO₂ с водой практически не взаимодействует, кремневые кислоты могут быть получены только косвенным путем — действием кислот на растворы силикатов или гидролизом некоторых соединений Si (галогенидов, сульфида, эфиров ортокремневой кислоты и др.).

Путем постепенного обезвоживания осадков поликремневых кислот получают тонкодисперсный SiO₂ — *силикагель*, который применяется в качестве адсорбента.

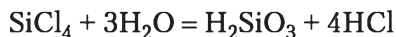
Соединения с галогенами. Галогениды Si(II) получают при нагревании тетрагалогенидов SiΓ₄ выше 1000°С:



При охлаждении реакция идет в обратном направлении, и $\text{Si}\Gamma_2$ диспропорционируют с выделением кремния. Эту реакцию используют как транспортную для получения кремния высокой чистоты.

Галогениды Si(IV) . $\text{Si}\Gamma_4$ можно получить непосредственным взаимодействием простых веществ. В обычных условиях SiF_4 — газ, SiCl_4 и SiBr_4 — жидкости, SiI_4 — твердое вещество.

Галогениды кремния во влажной атмосфере дымят вследствие гидролитического разложения:



Карбид кремния SiC (карборунд) получают при 2000–2200°C из смеси кварцевого песка и кокса. SiC широко применяется как абразивный и огнеупорный материал, его кристаллы используются в радиотехнике. В чистом виде алмазоподобный SiC — диэлектрик, но с примесями становится полупроводником ($\Delta E = 1,5 \div 3,5$ эВ) с *n*- или *p*-проводимостью. Он тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2830^\circ\text{C}$), по твердости близок к алмазу, химически стоек. Разрушается лишь при нагревании в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ и при сплавлении со щелочами в присутствии окислителя, например:



Нитрид кремния Si_3N_4 — твердый тугоплавкий белый порошок ($t_{\text{возг}} = 1900^\circ\text{C}$). Обладает высокой жаропрочностью и химической стойкостью. Он устойчив к действию HF , растворов щелочей, металлов.

Кристаллы Si_3N_4 бесцветны, проявляют полупроводниковые свойства ($\Delta E = 3,9$ эВ).

Кремнийорганические соединения. Наряду с неорганическими соединениями кремний образует большое количество кремний-органических соединений, простейшими из которых являются $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}_3\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$. Кремнийорганические соединения — представители широкого класса так называемых *элементорганических соединений* (смолы, каучуки, масла и др.).

Применение. Монокристаллы кремния с соответствующими легирующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и пр.). Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

Аморфный кремнезем является основой ряда минералов: халцедона, опала, агата и др. Кварцевый песок в огромных количествах используется в производстве стекла, цемента, фарфора и пр.

Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко, пропускает ультрафиолетовое излучение. Его применяют для изготовления химической аппаратуры, технологической оснастки и в оптических приборах.

Силициды применяют для получения жаростойких и кислотоупорных сплавов и в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов. Из дисилицида молибдена MoSi_2 , выдерживающего нагрев до $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ в агрессивной атмосфере, изготавливают нагреватели электропечей. Ряд силицидов f -элементов применяется в атомной энергетике в качестве поглотителей нейтронов.

Нитрид кремния используют в качестве химически стойкого и огнеупорного материала, в создании коррозионностойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника.

Большое значение имеет Na_2SiF_6 . Его применяют для фторирования воды, как инсектицид, а также в производстве кислотоупорных цемента, эмалей и пр. **Тетрафторид кремния и все фторосиликаты ядовиты!**

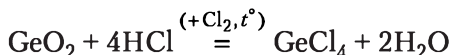
4.3. Подгруппа германия

Германий Ge, олово Sn и свинец Pb составляют подгруппу германия и являются полными электронными аналогами. Валентными электронами у них являются s^2p^2 -электроны. В ряду $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ уменьшается устойчивость соединений, содержащих элементы в высшей степени окисления, и усиливается металлический характер. Так, если для германия (подобно углероду и кремнию) наиболее характерна степень окисления +4, то для олова различие в степенях окисления проявляется менее резко, а для свинца наиболее характерна степень окисления +2.

Распространение в природе и получение. Германий — рассеянный элемент; он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам. Основной минерал олова — *касситерит* SnO_2 (оловянный камень), свинца — *галенит* PbS (свинцовый блеск). Свинец содержится в урановых и ториевых минералах как продукт радиоактивного распада.

Германий *получают* из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также из отходов коксохимического произ-

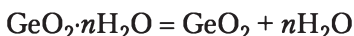
водства. Рядом последовательных операций соединения Ge переводят в оксид GeO_2 , который затем хлорируют:



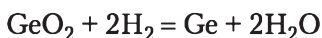
Полученный галогенид подвергают глубокой очистке ректификацией, очищенные соединения подвергают гидролизу:



после высушивания при $\sim 170^\circ\text{C}$:



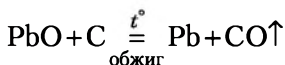
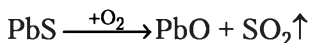
далее его восстанавливают очищенным водородом при $\sim 675^\circ\text{C}$:



Полученный таким образом германий подвергают переплавке, вытягивают из расплава монокристаллы с последующей их очисткой методом зонной плавки.

Олово получают восстановлением касситерита SnO_2 углем. Используют также олово, полученное после растворения в щелочи оловянных покрытий (например, на железе) с последующим выделением его из раствора электролитическим путем.

Для получения *свинца* галенит PbS переводят в PbO , который восстанавливают углем:



Физические и химические свойства. В ряду $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ наблюдается усиление металлических свойств. Германий — серебристо-белый с желтоватым оттенком, внешне похож на металл. Свинец — темно-серый металл. Германий характеризуется твердостью и хрупкостью, свинец пластичен и легко прокатывается в тонкие листы.

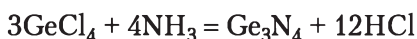
Олово существует в виде полиморфных модификаций: α (серое олово) и β (белое олово). В обычных условиях олово — серебристо-белый металл (β -модификация устойчива выше 13°C). При охлаждении β -модификация переходит в α -модификацию. При этом увеличивается объем примерно на 25% и металл рассыпается в порошок.

Германий и α -олово — полупроводники, а β -олово и свинец — металлы.

Взаимодействие с простыми веществами. Для германия и его аналогов характерно образование эвтектических сплавов с металлами (Sn—Bi, Sn—Cd, Pb—Sn, Pb—Sb, Pb—Bi и др.). Подобно кремнию, германий с щелочными и щелочноземельными металлами образует германиды состава Mg_2Ge .

В обычных условиях Ge и Sn устойчивы по отношению к кислороду воздуха, свинец на воздухе окисляется — покрывается синевато-серой оксидной пленкой, поэтому не имеет металлического блеска. При нагревании Ge, Sn и Pb окисляются большинством неметаллов. При этом образуются соединения Ge(IV), Sn(IV) и Pb(II), например GeO_2 , SnO_2 и PbO ; $GeCl_4$, $SnCl_4$ и $PbCl_2$.

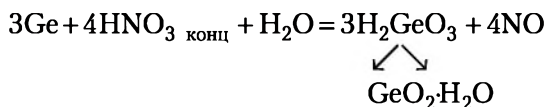
С азотом и углеродом германий непосредственно не взаимодействует. Нитриды Ge_3N_4 и Ge_3N_2 получают косвенным путем:



Карбиды германия неизвестны.

Отношение к воде и кислотам. В ряду напряжений Ge находится после водорода, а Sn и Pb — непосредственно перед водородом, что свидетельствует об их малой химической активности.

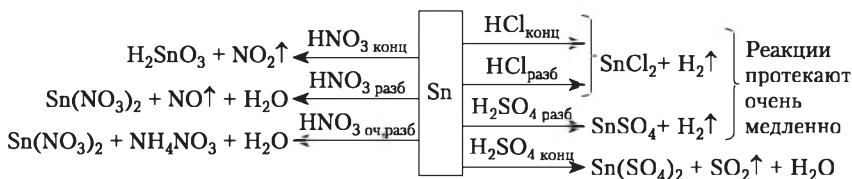
В соответствии с этим германий с водой и разбавленными кислотами типа HCl и H_2SO_4 не взаимодействует. Он взаимодействует, подобно неметаллам, только с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 , образуя германиевую кислоту и диоксид германия соответственно.

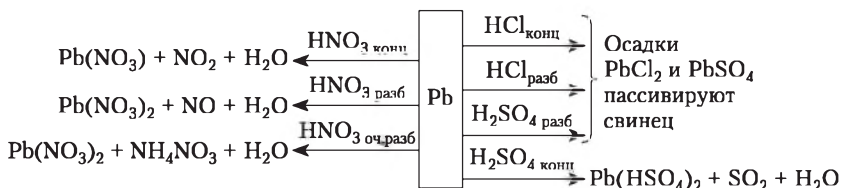


Лучшими растворителями германия являются не чистые кислоты, а смеси, содержащие, кроме кислоты, сильный окислитель, либо смеси окислителя и комплексобразующего компонента. Например, $HNO_3 + HF$, $H_2SO_4 + H_2O_2$, $HNO_3 + H_2O_2$. Эти смеси широко применяются в полупроводниковой технологии для травления германия. Легко растворяется германий в царской водке:

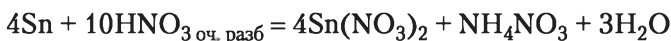
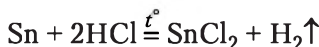


Отношение олова и свинца к растворам соляной, серной и азотной кислот различных концентраций представлено следующими схемами:

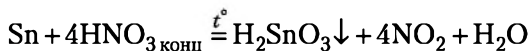
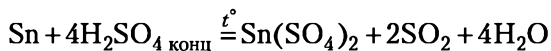




Олово растворяется только в концентрированных кислотах. При взаимодействии с соляной кислотой и разбавленной азотной кислотами оно переходит в двухвалентное состояние:



При растворении в концентрированных серной и азотной кислотах оно образует четырехвалентные соединения. При взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 олово ведет себя как металл, образуя соли катионного типа (ионы Sn^{4+}), а с концентрированной HNO_3 — как неметалл, образуя трудно растворимую β-оловянную кислоту:

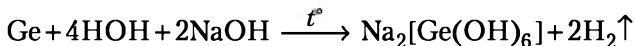


Такой характер взаимодействия олова с концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 свидетельствует об амфотерности его свойств.

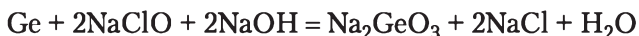
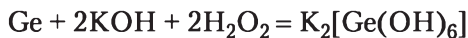
Свинец практически не взаимодействует с соляной и разбавленной серной кислотами из-за образования пассивирующих пленок PbCl_2 и PbSO_4 , но хорошо растворяется в азотной, уксусной и концентрированной серной кислотах. Во всех случаях он ведет себя как металл, образуя соли $\text{Pb}(\text{II})$.



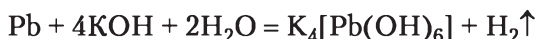
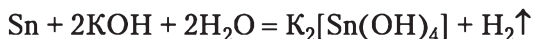
Отношение к щелочам. В противоположность кремнию, германий устойчив по отношению к щелочам. Только длительное воздействие концентрированных растворов щелочей при нагревании сопровождается медленно протекающей реакцией:



Растворение германия в щелочах ускоряется в присутствии окислителей, таких как H_2O_2 , NaClO и др.:

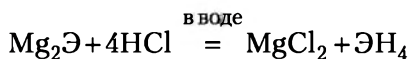


Олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей при нагревании с образованием гидроксокомплексов:



Свойства соединений германия, олова, свинца. Соединения с водородом. Гидриды элементов подгруппы германия общей формулы ЭH_2 нехарактерны. Гидриды ЭH_4 — малоустойчивы.

В ряду SiH_4 (силан) \rightarrow GeH_4 (герман) \rightarrow SnH_4 (станнан) \rightarrow PbH_4 (плюмбан) устойчивость понижается. Гидриды GeH_4 и SnH_4 образуются при разложении кислотами сплавов германия и олова с магнием:



Герман GeH_4 и станнан SnH_4 , так же, как силан SiH_4 и метан CH_4 , представляют собою бесцветные газы с низкими температурами плавления и кипения. При хранении постепенно разлагаются на металлы и водород, а при пропускании через нагретую докрасна стеклянную трубку разлагаются, осаждаясь в виде металлического зеркала. Оба они **чрезвычайно ядовиты**.

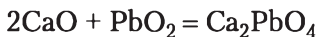
Плюмбан, полученный таким же способом, настолько неустойчив, что о его существовании можно сделать заключение лишь по косвенным признакам. В индивидуальном состоянии он не получен.

Оксиды ЭО и соответствующие им гидроксиды химически малоактивны, в воде не растворяются. Обладают амфотерным характером с преобладанием основных свойств.

Оксиды ЭО₂ и соответствующие им гидроксиды также химически малоактивны, в воде не растворяются, обладают амфотерным характером. В ряду $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ усиливаются основные свойства: у производных германия преобладают кислотные свойства, а у производных свинца — основные. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами.

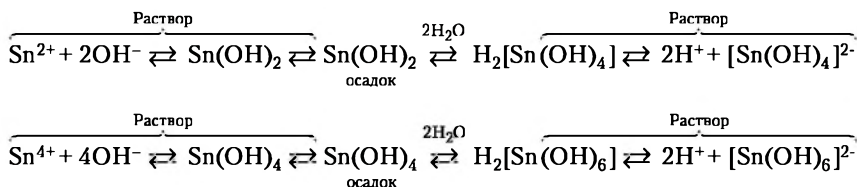
При сплавлении ЭО и ЭО₂ со щелочами или соответствующими оксидами образуются соли германистой и германиевой

(германиты и германаты), оловянистой и оловянной (станниты и станнаты), свинцовой и свинцовой (плюмбиты и плюмбаты) кислот:

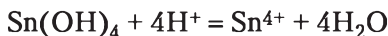
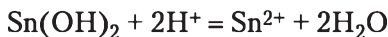


Германиевые, оловянные и свинцовые кислоты (как и кремневые) в индивидуальном состоянии не образуются. При их получении обычно образуются коллоидные растворы кислот различного состава, превращающиеся в белые студенистые осадки с неопределенным составом ($\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

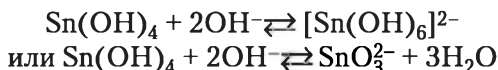
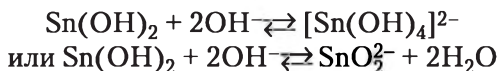
Равновесие в насыщенных растворах амфотерных гидроксидов олова(II), (IV) можно представить следующим образом:



Добавление кислоты (H^+) приводит к смещению равновесия влево (диссоциации по основному типу) вследствие течения процессов:



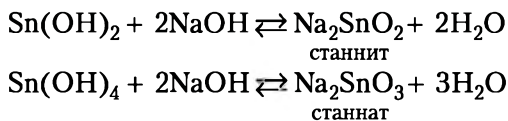
Добавление щелочи (OH^-) приводит к смещению равновесия вправо (диссоциации по кислотному типу) вследствие течения процессов:



При этом образуются соли соответственно катионного или анионного типа.

Аналогичными схемами можно представить равновесия в растворах гидроксидов свинца(II) и (IV).

Уравнения реакций взаимодействия гидроксидов олова со щелочью:



Из германатов, станнатов и плюмбатов в воде растворимы лишь производные щелочных металлов. При этом они сильно гидролизуются.

Большинство солей олова хорошо растворимы в воде. Растворимыми солями свинца являются нитрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в горячей воде растворимы PbCl_2 и PbI_2 . Из нерастворимых солей свинца наиболее характерны PbSO_4 (белого цвета), PbCrO_4 (желтого цвета), PbS (черного цвета), $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (белого цвета — свинцовые белила).

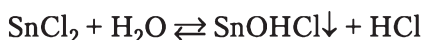
Для свинца характерно образование солеобразных оксидов Pb_2O_3 и Pb_3O_4 , которые можно рассматривать как соли метасвинцовой $\text{H}_2\text{PbO}_3(\text{PbPbO}_3)$ и ортосвинцовой $\text{H}_4\text{PbO}_4(\text{Pb}_2\text{PbO}_4)$ кислот.

Pb_2PbO_4 можно рассматривать как ортоплюмбат(IV) свинца(II) и как смешанный оксид $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ — так называемый *свинцовый сурик*, а метаплюмбат PbPbO_3 — как смешанный оксид $\text{PbO} \times \text{PbO}_2$.

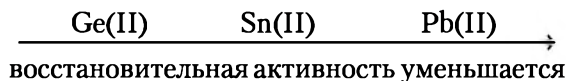
В разном валентном состоянии атомов Pb в Pb_3O_4 можно легко убедиться: при действии разбавленной HNO_3 протекает обменная реакция и образуются производные Pb(II) и Pb(IV):



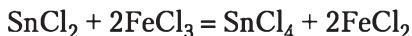
Процесс растворения солей олова(II) и свинца(II) сопровождается гидролизом с образованием основных солей. Например:



Соединения Ge(II) и Sn(II) — *сильные восстановители*. Восстановительная активность в ряду $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ ослабевает:

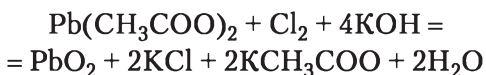


Так, GeCl_2 окисляется хлором Cl_2 мгновенно, SnCl_2 — быстро, а PbCl_2 в обычных условиях с хлором вообще не взаимодействует. Производные Ge(II) и Sn(II) восстанавливают некоторые металлы из соединений, например:

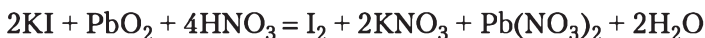
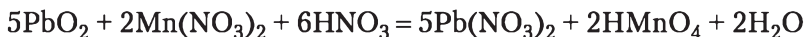


Они переводят Fe^{3+} в Fe^{2+} , CrO_4^{2-} в Cr^{3+} и т.д.

Для соединений свинца(II) восстановительные свойства не характерны. Перевод Pb(II) в Pb(IV) возможен лишь при электролитическом окислении или действием наиболее сильных окислителей (Cl_2 , белильная известь и др.) при нагревании в щелочной среде. Например:



Соединения германия и олова(IV) устойчивы, а соединения Pb(IV) — сильные окислители, особенно в кислой среде. Они, например, окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- , I^- до I_2 :



Применение. Основная масса кремния и германия расходуется в полупроводниковой технике. Диоксид кремния является основой кварцевого стекла и всех силикатных стекол.

Диоксид германия широко используется в производстве оптического стекла, благодаря тому, что при добавлении его в кварцевое стекло получаются очень прозрачные, сильно преломляющие свет стекла.

Олово главным образом используется для лужения железа. Оловянная фольга (*станиоль*) применяется для изготовления конденсаторов в электротехнической промышленности. Из свинца делают аккумуляторные пластины, обкладки электрических кабелей, свинец применяется для защиты от радиоактивных и рентгеновских излучений; в качестве коррозионностойкого материала используется в химической промышленности.

Оба металла применяются для изготовления легкоплавких сплавов. Из сплавов олова и свинца важнейшими являются следующие: типографские (84—62% Pb, 4—8% Sn, 10—25% Sb, 2—4% As), подшипниковые (80—60% Pb или Sn с добавками Sb и Cu), легкоплавкие припои (80—60% Pb, 17—40% Sn, до 2,5% Sb или 90—50% Sn, остальное Pb).

Диоксид олова применяется в стекольной и керамической промышленности для изготовления эмалей и глазурей.

Дисульфид олова SnS_2 в виде желтых чешуек применяется для мозаичных работ, «позолоты» дерева и др. Малорастворимый фторид SnF_2 применяют как фторсодержащую добавку к зубным пастам.

Сурик Pb_2PbO_4 (оранжево-красного цвета) применяется в производстве красок, предохраняющих металлы от коррозии, для приготовления высокотемпературных замазок, в качестве окислителя и др.

PbO_2 и Pb_3O_4 используются в качестве окислителей в спичечной промышленности.

Из соединений свинца(II) PbO применяется в производстве оптического стекла, хрусталя, глазурей и олиф; PbCrO_4 (оранжево-красного цвета) входит в состав минеральных красок; $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ используют для изготовления свинцовых белил.

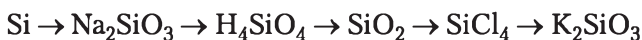
Токсичность элементов. Высокое содержание углерода в атмосфере приводит к заболеваниям органов дыхания. Профессиональные заболевания — антракоз и пылевой бронхит. В воздухе рабочей зоны ПДК, мг/м³: алмаз — 8,0, антрацит и кокс — 6,0, каменный уголь — 10,0, технический углерод и углеродная пыль — 4,0; в атмосферном воздухе максимальная среднесуточная доза 0,05 мг/м³.

Углеводороды, CO, COCl_2 (фосген), сероуглерод, HCN, цианиды, дициан **чрезвычайно ядовиты!** Фосген вызывает отек легких и связанное с этим кислородное голодание (ПДК = 0,5 мг/м³, опасная для жизни концентрация — 5 мг/м³). Цианистый водород вызывает быстрый паралич тканевого дыхания. Отравление цианистым калием или натрием возможно при вдыхании пыли, попадании этих веществ внутрь организма, а также через кожу. Смертельная доза цианидов натрия и калия соответственно 0,10 и 0,12 г. Цианамид кальция опасен при вдыхании пыли и соприкосновении с кожей; смертельная доза — 40—50 г. Все газообразные соединения элементов с водородом (гидриды — силан, герман, станнан), с галогенами (фториды и хлориды кремния, германия), а также все фторосиликаты **чрезвычайно ядовиты!** Олово представляет опасность для человека в виде паров и различных аэрозольных частиц, пыли. При воздействии паров или пыли олова может развиваться станноз — поражение легких. Очень

токсичны некоторые оловоорганические соединения — нервные яды. Временно допустимая концентрация соединений олова в атмосферном воздухе 0,05 мг/м³, ПДК олова в пищевых продуктах — 200 мг/кг, в молочных продуктах и соках — 100 мг/кг. Токсическая доза олова для человека — 2 г. Свинец — яд, вызывающий изменения главным образом в нервной системе, крови и сосудах. Обладает кумулятивным действием. Наименьшее количество свинца, вызывающее отравление при попадании внутрь организма, — 5 мг/кг. ПДК для свинца и его неорганических соединений составляет 0,01 мг/м³.

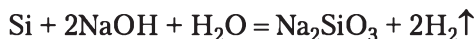
4.4. Образцы решения задач

Пример 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

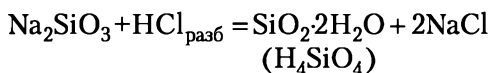


Решение.

1. При сплавлении кремния с щелочью получают силикат натрия:



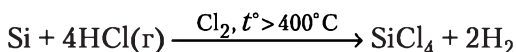
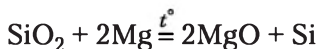
2. При действии разбавленной соляной кислоты на силикат натрия получают гель кремневой кислоты:



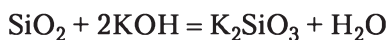
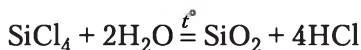
3. При нагревании кремневой кислоты получают оксид кремния (SiO₂):



4. Для получения тетрахлорида кремния из SiO₂ его восстанавливают магнием и затем хлорируют:



5. При гидролизе SiCl₄ можно получить SiO₂, который сплавляют с KOH:



Пример 2. Смесь оксида углерода(IV) и азота занимает при н.у. объем 4,032 л. Массовые доли газов в ней равны. Какая соль образуется при пропускании этой смеси объемом 2 л через раствор мас-сой 20 г с массовой долей гидроксида натрия 28%?

Решение.

Определяем общее количество вещества газовой смеси:

$$n(\text{смеси}) = \frac{V(\text{смеси})}{22,4} = \frac{4,032}{22,4} = 0,18 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу и количество вещества оксида углерода(IV) в смеси, приняв, что масса смеси равна m , и учитывая, что $\omega(\text{CO}_2) = \omega(\text{N}_2) = 0,5$:

$$m(\text{CO}_2) = \omega(\text{CO}_2) \cdot m = 0,5m.$$

Аналогично получаем:

$$m(\text{N}_2) = \omega(\text{N}_2) \cdot m = 0,5m;$$

$$m(\text{N}_2) = 0,5m;$$

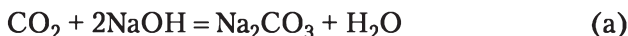
$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{0,5m}{28}.$$

Так как $n(\text{смеси}) = n(\text{N}_2) + n(\text{CO}_2)$, получаем

$$\frac{0,5m}{28} + \frac{0,5m}{44} = 0,18.$$

Отсюда находим массу смеси газов: $m = 6,16 \text{ г.}$

При пропускании смеси через раствор гидроксида натрия возможна одна из двух реакций. Если CO_2 в недостатке:



Если CO_2 в избытке:



Определяем количество вещества CO_2 , содержащегося в смеси:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{0,5m}{44} = 0,07.$$

Рассчитываем массу и количество вещества NaOH в растворе:

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{смеси}) \cdot \omega(\text{NaOH}) = 20 \cdot 0,28 = 5,6 \text{ г;}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{5,6}{40} = 0,14 \text{ моль.}$$

Получаем

$$\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{NaOH})} = \frac{0,07}{0,14} = \frac{1}{2},$$

что соответствует уравнению реакции (а). Следовательно, будет образовываться средняя соль — карбонат натрия.

Пример 3. Определите, какой объем 2 н. раствора NaOH необходимо прибавить к 200 г 5%-го раствора SnCl₂, чтобы полностью перевести его в станнит.

Решение.

1. Напишем уравнение реакции, соответствующее заданному процессу:



2. Рассчитаем массу SnCl₂ в 200 г 5%-ного раствора: $m = 200 \times 0,05 = 10\text{г.}$

3. Определим количество молей NaOH (n), необходимое для реакции с 10 г SnCl₂, учитывая, что молярные массы NaOH и SnCl₂ равны соответственно 40 и 189,6 г/моль: $n(\text{NaOH}) = 4 \times 10 / (189,6 : 40) = 0,2 \text{ моля.}$

4. Поскольку концентрация раствора NaOH равна 2 моль/л, то 0,2 моля содержится в 100 мл этого раствора.

Ответ: 100 мл.

Контрольные вопросы и задания¹

1. Охарактеризуйте электронное строение атомов и возможные валентные состояния элементов IVA-подгруппы. Какие степени окисления проявляют указанные элементы в соединениях?

2. Охарактеризуйте изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду C → Pb.

3. Охарактеризуйте изменение устойчивости соединений элементов IVA-подгруппы в их высшей степени окисления в ряду C → Pb.

4. Охарактеризуйте изменение окислительно-восстановительных свойств простых веществ при переходе от углерода к свинцу, их отношение

¹ Ответы на задания, помеченные знаком *, приведены в конце учебника.

к воде, кислотам, щелочам, солям. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Охарактеризуйте зависимость кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов подгруппы IVA от степени их окисления. Как изменяются кислотно-основные свойства однотипных оксидов и гидроксидов в ряду углерод — свинец? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. Напишите уравнения реакций гидролиза SiCl_4 и SnCl_2 .

7. Укажите степень окисления свинца в оксидах PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 . Как эти соединения взаимодействуют с разбавленными и концентрированными растворами HCl , H_2SO_4 ?

8. Укажите, какие из соединений *p*-элементов IV группы используются в лабораторной практике: а) в качестве типичных окислителей; б) в качестве восстановителей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Укажите, какие из указанных солей гидролизуются сильнее:

а) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;

б) Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 .

Почему?

10*. Смесь кремния с оксидом кремния(IV) обработали избытком раствора гидроксида натрия, в результате чего выделился газ объемом 6,72 л (н.у.). Из образовавшегося раствора был выделен метасиликат натрия массой 25 г. Вычислить значение массовой доли кремния в исходной смеси.

11. Закончите уравнения следующих реакций (кислота и щелочь берутся с некоторым избытком):

а) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow$

б) $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{HCl} \rightarrow$

в) $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

12. Укажите, у каких оксидов преобладают кислотные свойства:

а) PbO или SnO ;

б) PbO или PbO_2 ;

в) SnO_2 или GeO_2 .

13. Напишите схемы равновесия в насыщенных растворах амфотерных гидроксидов: а) свинца(II); б) олова(IV).

14*. Газ, который получили действием избытка раствора соляной кислоты на карбонат кальция массой 40 г, поглотили раствором гидроксида натрия. В результате образовался карбонат натрия. Вычислите объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% и плотностью 1,22 г/мл, который израсходовали на поглощение образовавшегося газа.

15*. Какую массу свинца можно получить, проводя электролиз водного раствора нитрата свинца(II) массой 60 г? Массовая доля соли в растворе равна 15%. Какой объем газа, измеренный при н.у., выделится при электролизе?

Тесты

1. Укажите электронную формулу атома кремния:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;
3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$; 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

2. Укажите характер оксида углерода(II):

- 1) основной; 2) кислотный;
3) безразличный; 4) амфотерный.

3. Укажите продукты реакции взаимодействия кремния с раствором гидроксида калия:

- 1) $K_2SiO_3 + H_2$; 2) $H_2SiO_3 + K$;
3) $SiO_2 + K_2O + H_2O$; 4) $K_2SiO_3 + H_2O$.

4. Укажите продукты полного гидролиза хлорида кремния(IV):

- 1) $SiOCl + HCl$; 2) $SiO_2 + Cl_2$;
3) $H_2SiO_3 + HCl$; 4) $SiO_2 + HCl$.

5. Укажите, к какому классу неорганических соединений относится $H_2[GeF_6]$:

- 1) солей; 2) оснований;
3) гидроксидов; 4) кислот.

6. Укажите количество электронов на 5 уровне атома свинца:

- 1) 14; 2) 4; 3) 2; 4) 18.

7. Укажите вещество, образующееся при действии избытка азотной кислоты на станнит натрия:

- 1) $Sn(NO_3)_4$; 2) Na_2SnO_2 ; 3) $Sn(NO_3)_2$; 4) Na_2SnO_3 .

8. Укажите степень окисления свинца в соединении Pb_2PbO_4 :

- 1) 2 и 3; 2) 4; 3) 2; 4) 2 и 4.

9. Укажите продукты взаимодействия олова с концентрированной серной кислотой:

- 1) $Sn(SO_4)_2 + SO_2 + H_2O$; 2) $Sn(SO_4)_2 + H_2S + H_2O$;
3) $SnSO_4 + S + H_2O$; 4) $Sn(OH)_2 + SO_2 + H_2O$.

10. Укажите продукты реакции $Ge + HNO_3 + HCl \rightarrow$:

- 1) $GeCl_4 + N_2O + H_2O$; 2) $GeCl_4 + NO + H_2O$;
3) $Ge(NO_3)_2 + NO + H_2O$; 4) $H_2[GeCl_6] + NO + H_2O$.

Глава 5

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VA

Общая характеристика элементов VA-подгруппы. В подгруппе VA находятся: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне по пять электронов s^2p^3 . На s -подуровне электроны спарены, а на p -подуровне все три электрона непарные. Степени окисления азота в соединениях: от -3 до $+5$. Фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi — полные электронные аналоги азота. Однако они существенно отличаются от азота наличием в их атомах валентных $3d$ -орбиталей. Для них характерны степени окисления -3 , $+3$ и $+5$.

В ряду $N \rightarrow P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ радиус атомов увеличивается, электроотрицательность и энергия ионизации уменьшаются. Это соответствует ослаблению неметаллических свойств: азот ($1s^2 2s^2 2p^3$) — типичный неметалл, по электроотрицательности (3,0) уступает лишь фтору и кислороду, а висмут проявляет свойства металла. В соответствии с усилением металлических свойств устойчивость соединений в различных степенях окисления различна: если для фосфора и мышьяка наиболее устойчиво состояние $+5$, то для висмута $+3$.

Некоторые физические константы и свойства этих элементов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Свойства элементов VA-подгруппы

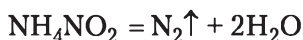
Свойства	${}_7N$	${}_{15}P$	${}_{33}As$	${}_{51}Sb$	${}_{83}Bi$
Металлический радиус атома, Å	0,71	1,3	1,48	1,61	1,82
Ковалентный радиус атома, Å	0,77	1,10	1,21	1,41	—
Радиус иона, Å: $Э^{5+}$ $Э^{3-}$	0,15 1,48	0,35 1,86	0,47 1,92	0,62 2,08	0,74 2,13
Энергия ионизации $Э^\circ - e \rightarrow Э^+, В$	14,53	10,48	9,81	8,64	7,287

Свойства	${}^7\text{N}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{33}\text{As}$	${}^{51}\text{Sb}$	${}^{83}\text{Bi}$
Относительная электроотрицательность	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Плотность, г/см ³	1,026(ж)	1,83 (белый)	5,70	6,60	9,80
Температура плавления, °C	–209,9	44,10	814	630,5	271,3
Температура кипения, °C	–195,8	275	610	1640	1560
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{5+} + 5\text{е}$, В	—	—	—	0,15	0,22
Наличие в земной коре, % (мас.)	0,01	0,08	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

5.1. Азот

Распространение в природе и получение. Содержание азота в земной коре составляет 0,01% (мас.). В атмосфере его содержание составляет 78% (об.). Из минералов промышленное значение имеют *селитры*: *чилийская* NaNO_3 и *индийская* KNO_3 . Азот входит в состав белковых тел всех растительных и животных организмов, обнаружен в газовых туманностях и солнечной атмосфере, на Уране и Нептуне.

В *промышленности* его получают фракционной перегонкой жидкого воздуха, в лаборатории — термическим разложением соединений, чаще всего нитрита аммония NH_4NO_2 :



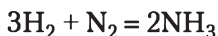
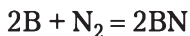
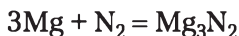
Физические и химические свойства. В обычных условиях молекулярный азот — газ. Образует двухатомные молекулы N_2 . Кратность связи равна трем: $\text{N} \equiv \text{N}$, молекула N_2 исключительно прочна: даже при 3000°С термическая диссоциации составляет лишь 0,1%. Температуры плавления и кипения очень низкие, азот плохо растворяется в воде и других растворителях.

Молекулярный азот химически неактивен, а его соединения относительно легко разлагаются при нагревании. Поэтому азот на Земле находится главным образом в свободном состоянии.

При нормальных условиях азот непосредственно взаимодействует лишь с литием с образованием нитрида лития Li_3N . При активации молекул N_2 (нагреванием, действием электроразряда или ионизирующих излучений) азот проявляет окислитель-

ные свойства, и лишь при взаимодействии с фтором и кислородом — восстановительные.

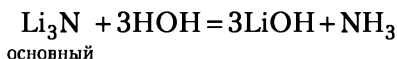
Свойства соединений азота. Соединения с металлами и неметаллами. При высоких температурах азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя *нитриды*:



Свойства нитридов более или менее закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. Например, в малых периодах наблюдается переход от основных нитридов через амфотерные к кислотным:

Na_3N	Mg_3N_2	AlN	Si_3N_4	P_3N_5	S_3N_4	Cl_3N
основные		амфотерный	кислотные			

Нитриды *s*-элементов I и II групп, например Li_3N и Mg_3N_2 — основные. Все они — кристаллические вещества. При температуре выше 300°C разлагаются, химически довольно активны. Они легко разлагаются водой, образуя щелочь и аммиак:



Нитриды BN , AlN и Si_3N_4 , Ge_3N_4 — твердые полимерные вещества с высокими температурами плавления ($2000\text{--}3000^\circ\text{C}$); они либо диэлектрики, либо полупроводники. Особое место занимают нитриды *d*-металлов — это кристаллические вещества. Чаще всего встречаются нитриды переменного состава типов: MeN (TiN , VN , CrN) и Me_2N (Nb_2N , Cr_2N , Mo_2N), а также нитриды стехиометрического состава (Zr_3N_4 , Ta_3N_5). Они проявляют металлические свойства, имеют металлический блеск и электронную проводимость, отличаются высокой твердостью и тугоплавкостью. По физическим и химическим свойствам часто превосходят исходные металлы.

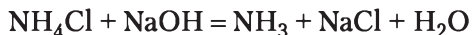
Большинство нитридов *d*-металлов химически очень стойки, что позволяет использовать их в качестве высокопрочных, химически устойчивых материалов.

Соединения с водородом. Основным водородным соединением азота является аммиак NH_3 (нитрид водорода H_3N). В промышленности аммиак получают синтезом из простых веществ:



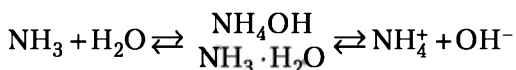
Процесс проводят в присутствии катализатора при высоком давлении (10^7 – 10^8 Па) и температуре 400–500°C.

В лаборатории его получают действием щелочей на аммонийные соли:



При н.у. NH_3 бесцветный газ с резким запахом. Температуры плавления ($-77,75^\circ\text{C}$) и кипения ($-33,42^\circ\text{C}$) аммиака довольно высоки, что объясняется образованием между молекулами NH_3 водородной связи. Он легко сжижается.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при 20°C в одном объеме H_2O растворяется около 700 объемов NH_3), что объясняется образованием водородной связи между молекулами NH_3 и H_2O . При этом образуется слабое основание, диссоциирующее на ионы аммония и гидроксид-ионы. Устанавливается химическое равновесие:

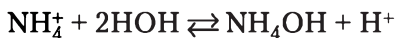
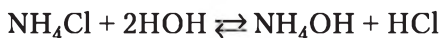


Ионы NH_4^+ значительно легче образуются при взаимодействии аммиака с кислотами, например:

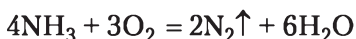
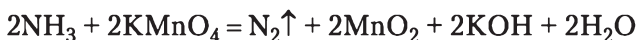


При этом чем сильнее кислоты, тем устойчивее их аммонийные производные. Например, в ряду $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{I}$ термическая устойчивость солей возрастает.

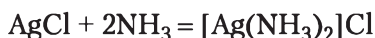
Почти все соли аммония хорошо растворимы и полностью диссоциированы в водном растворе. При этом происходит гидролиз, сопровождающийся образованием слабого основания NH_4OH , и раствор приобретает кислую реакцию среды:



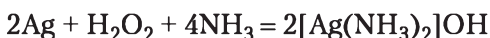
Аммиак является восстановителем. В окислительно-восстановительных реакциях он часто окисляется до свободного азота. Например:



Эти реакции практически необратимы. Молекула NH_3 — типичный донор электронной пары и обладает высокой полярностью. Благодаря этому с большинством d -металлов он образует прочные комплексные соединения (аммиакаты) и используется в качестве растворителя нерастворимых солей d -металлов:



а также в составе растворителей d -металлов в сочетании с окислителями типа H_2O_2 :

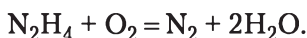


Наряду с аммиаком к водородным соединениям азота также следует отнести: N_2H_4 (*гидразин*), NH_2OH (*гидроксиламин*) и $\text{H}[\text{N}_3]$ (*азотистоводородную кислоту*), соли которой называются азидами.

Гидразин — бесцветная жидкость, с водой и спиртом он смешивается в любых соотношениях. Растворы гидразина получают осторожным окислением аммиака гипохлоритом:



Гидразин значительно менее устойчив, чем аммиак и производные аммония. На воздухе N_2H_4 горит с выделением большого количества тепла:



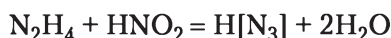
Гидроксиламин NH_2OH — белое кристаллическое вещество, образуется при восстановлении раствора HNO_3 атомарным водородом в процессе электролиза:



С водой NH_2OH смешивается в любых соотношениях. При нагревании распадается со взрывом.

Азид водорода $\text{H}[\text{N}_3]$ в обычных условиях бесцветная летучая жидкость с резким запахом. При ударе или нагревании азиды распадаются со взрывом.

Водный раствор $\text{H}[\text{N}_3]$ — *азотистоводородная кислота*, по силе близка к уксусной. В разбавленных растворах устойчива. Ее получают взаимодействием гидразина и азотистой кислоты:



NH_2OH , N_2H_4 , $\text{H}[\text{N}_3]$ обладают окислительно-восстановительной двойственностью с преобладанием восстановительных свойств. Так, NH_2OH легко диспропорционирует (особенно при нагревании):



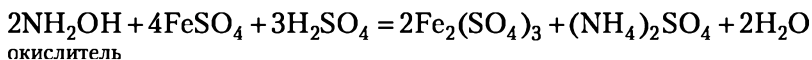
При этом все они восстанавливаются до аммиака и окисляются до азота.



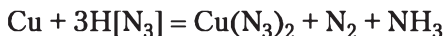
В ряду $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HN}_3$ восстановительная активность ослабевает, а окислительная усиливается. Так, гидразин — сильный восстановитель:



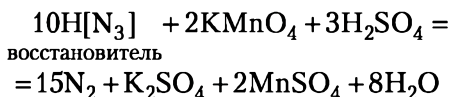
Что же касается гидроксилamina NH_2OH , то в щелочной среде он является сильным восстановителем, а в кислой — проявляет окислительные свойства:



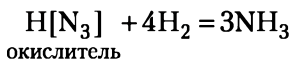
Ион $[\text{N}_3]^-$ — окислитель. По окислительным свойствам напоминает HNO_3 . Так, при взаимодействии с металлами $\text{H}[\text{N}_3]$ образует N_2 и NH_3 :



При действии сильных окислителей образуется азот:



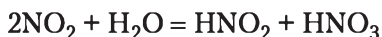
при действии восстановителей — аммиак:



Будучи донорами электронных пар, NH_2OH и N_2H_4 , как и NH_3 , могут участвовать в образовании (в качестве лигандов) комплексных соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3$.

Соединения с кислородом. С кислородом азот образует пять оксидов, два из которых (N_2O и NO) относятся к несолеобразующим, а три (NO_2 , N_2O_3 и N_2O_5) — к кислотным.

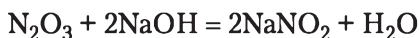
N_2O и NO — бесцветные газы, практически не растворимы в воде; NO_2 — газ бурого цвета, ядовит, кислотный, при растворении в воде образует две кислоты — азотную и азотистую:



Оксид N_2O_3 — жидкость голубого цвета, легко диспропорционирует:

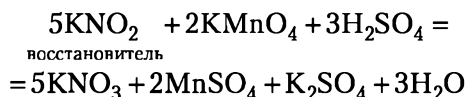
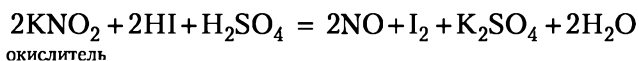
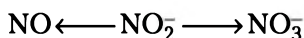


Этот оксид при взаимодействии с водой и щелочами образует соответственно азотистую кислоту и нитриты:



Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в водном растворе и является слабым электролитом. Соли азотистой кислоты (нитриты) устойчивы, а нитриты щелочных металлов даже возгораются без разложения.

Азотистая кислота и нитриты, содержащие азот в промежуточной степени окисления (+3), обладают окислительно-восстановительной двойственностью, окисляясь до производных азотной кислоты (+5) и восстанавливаясь до NO (+2):



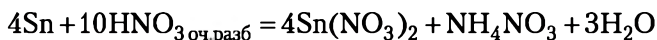
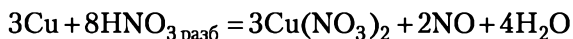
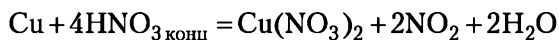
Оксид N_2O_5 — твердое вещество, бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы, самопроизвольно разлагающиеся на NO_2 и O_2 . При растворении N_2O_5 в воде образуется азотная кислота:



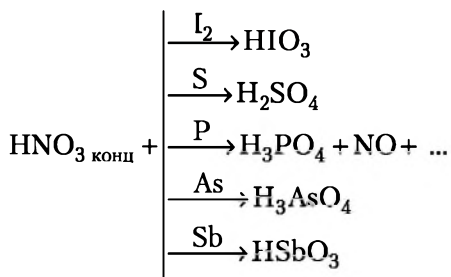
Азотная кислота относится к сильным кислотам и обладает высокой окислительной способностью. Она разрушает животные и растительные ткани, окисляет почти все металлы (за исключением золота и платиновых металлов) и неметаллы. При этом в зависимости от концентрации раствора HNO_3 , активности металла (положения в ряду активности) и температуры она восстанавливается с образованием различных оксидов и даже аммиака (ионов аммония NH_4^+):

HNO_3 конц	$\text{Al, Fe, Cr} \rightarrow$ пассивирует
	$\text{Me до Al} \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$
	$\text{Me от Al до H} \rightarrow \text{NO}$
	$\text{Me после H} \rightarrow \text{NO}_2$
HNO_3 разб	$\text{Au, Pt, Rh, Pd} \rightarrow$ не взаимодействует
	$\text{Me до Al} \rightarrow \text{N}_2$
	$\text{Me от Al до H} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
	$\text{Me после H} \rightarrow \text{NO}$
HNO_3 оч.разб	$\text{Me до Al, Sn} \rightarrow \text{NH}_3 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$
	$\text{Me от Al до H} \rightarrow \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$
	$\text{Me после H} \rightarrow \text{NO}$

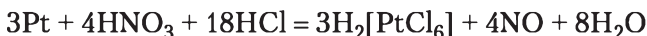
Например:



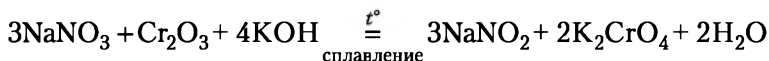
При взаимодействии неметаллов с концентрированной азотной кислотой выделяется NO (или NO_2) и образуются кислоты, соответствующие неметаллам в высшей степени окисления. Схемы взаимодействия концентрированной HNO_3 с неметаллами:



Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl называют царской водкой. Она является прекрасным растворителем для платины, золота и других неактивных металлов, переводя их в комплексные хлорсодержащие кислоты:

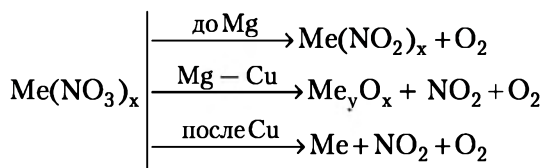


Соли азотной кислоты — нитраты (ион NO_3^-) проявляют окислительные свойства при сплавлении в щелочной среде, восстанавливаясь до нитритов, диоксида NO_2 или аммиака NH_3 :

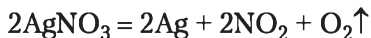


В нейтральной среде окислительных свойств они практически не проявляют.

Почти все нитраты хорошо растворимы в воде. При нагревании они разлагаются, продукты их разложения зависят от положения катион-образующего металла в ряду активности:



Например:



Применение. Основная масса получаемого азота используется для синтеза аммиака, его применяют также для создания инертной атмосферы в химических и других производствах.

Аммиак используется для получения азотной кислоты и азотистых удобрений — солей аммония (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.). Водный раствор аммиака (аммиачная вода) — важный реактив для проведения различных реакций. Жидкий аммиак как растворитель широко применяется для проведения различных синтезов.

Гидроксиламин и соли гидроксиламмония применяются главным образом в органическом синтезе.

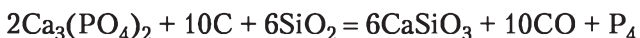
Азотная кислота применяется для химической обработки металлов и полупроводников, входит в состав сложных окислительных смесей (в частности, в состав «царской водки»), для получения минеральных удобрений, взрывчатых веществ, органических красителей, пластмасс и в других многочисленных производствах. Нитраты металлов имеют большое значение как удобрения (особенно калийная и аммонийная селитры).

Диоксид азота применяют как нитрирующий агент, в частности для получения безводных нитратов.

5.2. Фосфор. Подгруппа мышьяка

Распространение в природе и получение. Общее содержание фосфора в земной коре составляет 0,08% мас. В соответствии с его устойчивой степенью окисления он встречается в основном в виде фосфатов. Наиболее распространены минералы *фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, *гидроксиапатит* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, *фторапатит* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фосфор входит в состав живых организмов. Гидроксиапатит составляет минеральную часть костей, фторапатит — зубов, а сложные органические производные фосфора входят в состав клеток мозга и нервов.

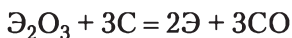
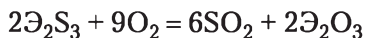
В промышленности фосфор получают прокаливанием фосфата кальция с углем и песком в электропечах при 1500°C:



При конденсации выделяющихся паров образуется белый фосфор, который длительным нагреванием при 280—340°C переводят в красный.

Содержание в земной коре мышьяка, сурьмы и висмута сравнительно невелико. Они встречаются в виде сульфидных минералов: As_2S_3 — *ауритигмент* (имеет золотистую окраску), As_4S_4 — *реальгар*, Sb_2S_3 — *сурьмяный блеск* (*антимонит*), Bi_2S_3 — *висмутовый блеск* (*висмутин*), а также FeAsS — *мышьяковый колчедан* (*арсениопирит*).

Получают мышьяк, сурьму и висмут путем обжига их природных сульфидов с последующим восстановлением образующихся оксидов углем:



Физические и химические свойства. Фосфор существует в виде различных аллотропных модификаций, основными из которых являются белый, красный и черный.

Белый фосфор — мягкое бесцветное воскообразное вещество, легкоплавкое ($t_{\text{пл}} = 44,1^{\circ}\text{C}$), летучее, растворяется в сероуглероде и в ряде органических растворителей. **Белый фосфор чрезвычайно ядовит!**

При хранении (особенно при нагревании) белый фосфор переходит в более стабильные полимерные модификации (например, в *красный фосфор*), а при 200°C и давлении $1,2 \cdot 10^{10}$ Па — в еще более стабильный *черный фосфор*:

Черный фосфор по внешнему виду ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$) похож на графит, является полупроводником ($\Delta E = 0,133 \text{ эВ}$).

Вследствие высокой химической активности белый фосфор хранят под водой и, по возможности, в темноте. В отличие от белого остальные модификации фосфора не ядовиты.

Мышьяк, как и фосфор, имеет несколько аллотропных форм: неметаллическая модификация — *желтый мышьяк* и металлическая — *серый мышьяк*.

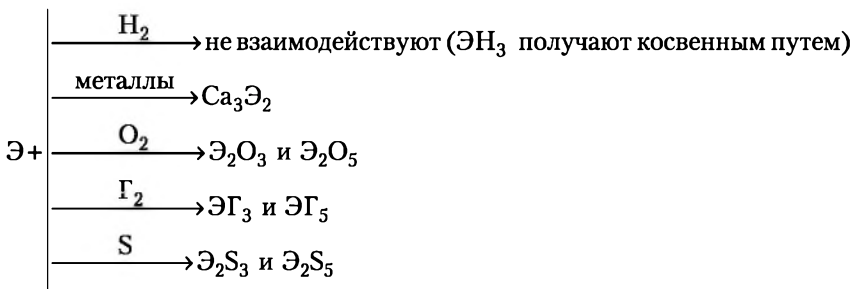
Неметаллическая модификация сурьмы (*желтая сурьма*) весьма неустойчива, у висмута неметаллическая модификация неизвестна.

Устойчивые в обычных условиях металлические модификации — серый мышьяк, серая сурьма и висмут — имеют металлический вид, электропроводны, но хрупки. В обычных условиях они устойчивы по отношению к воздуху и воде.

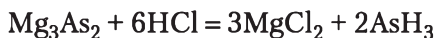
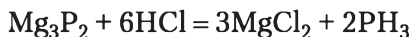
Взаимодействие с простыми веществами. Фосфор проявляет восстановительные и окислительные свойства. В ряду $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ восстановительные свойства усиливаются, окислительные — ослабевают.



Взаимодействие элементов с простыми веществами можно представить схемой:

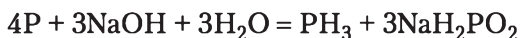


P, As, Sb и Bi довольно энергично окисляются галогенами, кислородом и серой с образованием галогенидов типа ЭГ₃ и ЭГ₅; оксидов типа Э₂O₃, Э₂O₅; сульфидов типа Э₂S₃ и Э₂S₅. С водородом они непосредственно не взаимодействуют, и соответствующие водородные соединения получают косвенным путем:

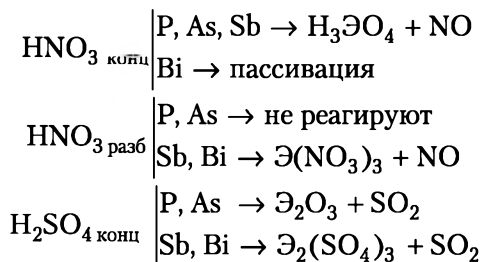


Окислительная активность элементов группы фосфора проявляется при взаимодействии с металлами, при этом образуются фосфиды, арсениды, антимониды (стибиды). Мышьяк, сурьма и висмут с некоторыми металлами образуют эвтектические смеси. Так, сплав состава 60% Bi и 40% Cd плавится при 144°C.

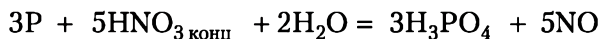
Отношение к воде, кислотам и щелочам. При нагревании в воде и в щелочных растворах фосфор диспропорционирует с образованием фосфина и гипофосфита:



As, Sb и Bi — слабые восстановители. Их стандартные электродные потенциалы положительны, соответственно, вода и разбавленные кислоты (HCl и H₂SO₄) при комнатной температуре на них не действуют. Растворы азотной и концентрированная серная кислота окисляют их с образованием различных продуктов:



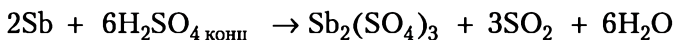
Из представленных схем видно, что по отношению к кислотам фосфор и мышьяк ведут себя как неметаллы — с разбавленной HNO₃ они не реагируют, а концентрированной окисляются до соответствующих кислот:



Сурьма по отношению к кислотам ведет себя как полуметалл: концентрированной HNO_3 она окисляется с образованием метасурьмяной кислоты HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



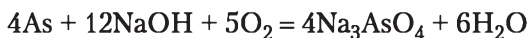
С разбавленной HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 образует соли сурьмы(III):



Висмут концентрированной азотной кислотой HNO_3 пассивируется, а с разбавленной HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 взаимодействует с образованием нитрата и сульфата, т.е. ведет себя как металл:



С растворами щелочей мышьяк и его аналоги не взаимодействуют. Sb и Bi устойчивы даже к расплавам щелочей, а As при сплавлении со щелочами в присутствии кислорода образует арсенаты:

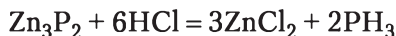


Свойства соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. С менее электроотрицательными, чем они сами, элементами (металлы, водород и др.) фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют *фосфиды, арсениды, антимониды и висмутиды*.

Соединения с металлами. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют с металлами соединения трех типов:

- ионные (с *s*-металлами I и II групп);
- ковалентные (с *p*-металлами подгрупп IIIA и IVA);
- металлоподобные (с металлами подгрупп IIIB — VIIIB).

Соединения ионного типа (например, Li_3P , Mg_3As_2 , Cu_3Sb , Zn_3P_2 , Cd_3P_2 и др.) устойчивы только в сухой атмосфере. В присутствии воды или растворов кислот они гидролизуются с выделением ЭH_3 :



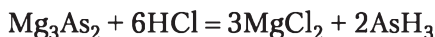
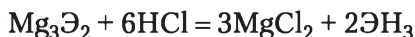
Соединения ковалентного типа (например, AlP , GaAs , GaP , InP) устойчивы по отношению к воде, кислотам и различным окислителям. Обладают они и термоустойчивостью. Соединения GaP , InP , GaAs относятся к полупроводникам типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Соединения с металлами подгрупп IIIB — VIIIB (металлоподобные) имеют металлический блеск и электропроводны, хими-

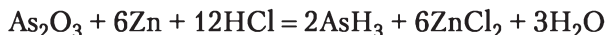
чески малоактивны. Они относятся к соединениям переменного состава (нестехиометрическим).

Соединения с водородом ЭН₃. В обычных условиях РН₃ (фосфин), AsH₃ (арсин), SbH₃ (стибин) и BiH₃ (висмутин) — газобразные ядовитые вещества с резким запахом.

Поскольку эти элементы непосредственно с водородом не взаимодействуют, ЭН₃ получают действием воды или разбавленных кислот на фосфиды, арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды металлов:



а также действием цинка на подкисленные растворы соединений соответствующих элементов:



Фосфин в воде растворяется без химического взаимодействия, на воздухе при 150°С самовоспламеняется.

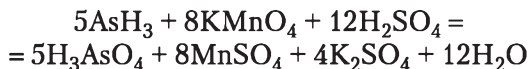
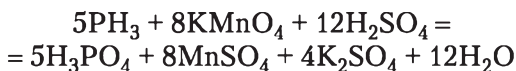
В отличие от аммиака, он взаимодействует только с сильными кислотами (HClO₄, HI), например, при смешивании газообразных РН₃ и HI:



При этом образуются малоустойчивые бесцветные кристаллические вещества — производные иона фосфония РН₄⁺. Водой соли фосфония легко разлагаются.

Sb и Bi ионов ЭН₄⁺ не образуют.

Фосфин и производные фосфония, арсин и стибин — сильные восстановители:



В ряду РН₃, AsH₃, SbH₃, BiH₃ восстановительная способность возрастает, а устойчивость соединений уменьшается:



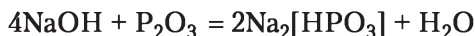
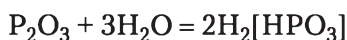
AsH₃ (арсин), SbH₃ (стибин) при нагревании, а BiH₃ (висмутин) при комнатной температуре разлагаются с образованием простых веществ.

Соединения с кислородом. Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут проявляют в соединениях с более электроотрицательными элементами (галогенами, кислородом и др.) положительные степени окисления +3 и +5. Наиболее многочисленны кислородсодержащие соединения.

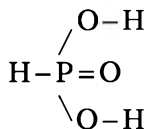
Оксиды и гидроксиды элементов(III). В ряду оксидов P₂O₃ → As₂O₃ → Sb₂O₃ → Bi₂O₃ кислотные свойства ослабевают и усиливаются основные:



По химической природе P₂O₃ имеет кислотный характер, о чем свидетельствуют его гидролиз и характер взаимодействия со щелочами:

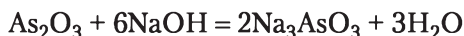


При гидролизе образуется *двухосновная фосфористая* кислота средней силы H₂[HPO₃], а при взаимодействии со щелочами — соли этой кислоты (ион [HPO₃]²⁻), называемые *фосфитами*. Большинство из них, кроме фосфитов щелочных металлов, в воде растворяются плохо. Распределение связей в молекулах двухосновной фосфористой кислоты H₂HPO₃ (H₃PO₃) можно представить следующим образом:

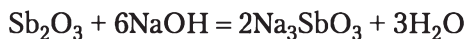


В этих молекулах только два атома водорода соединены с атомом фосфора через кислород и могут замещаться атомами металла, а один атом водорода соединен непосредственно с атомом фосфора и в реакциях не участвует (ковалентная связь).

Оксид мышьяка As₂O₃ — амфотерный с преобладанием кислотных свойств. Он растворяется в воде и щелочах:



Оксид сурьмы Sb_2O_3 амфотерен. В воде практически не растворяется, но взаимодействует со щелочами, а также с соляной кислотой. Взаимодействие Sb_2O_3 со щелочами в зависимости от концентрации раствора щелочи приводит к образованию мета-, орто- или гидроксоантимонатов(III):



У Bi_2O_3 преобладают основные свойства. Он легко взаимодействует с кислотами, образуя соли Bi^{3+} , в воде не растворяется, со щелочами практически не реагирует.

Аналогично изменяются свойства в ряду гидроксидов: от типично кислотных у H_3PO_3 через амфотерные у H_3AsO_3 и $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (у первого преобладают кислотные свойства, у второго — основные) до основного у $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

В свободном состоянии $\text{As}(\text{OH})_3$ не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , называемая *мышьяковистой*.

Гидроксиды сурьмы и висмута в воде практически не растворяются.

При сплавлении $\text{Э}_2\text{O}_3$ или $\text{Э}(\text{OH})_3$ со щелочами обычно образуются *метаарсениды* и *метаантимониты* состава MeЭO_2 :



Метастибиты типа $\text{Me}(\text{SbO}_2)_2$ ($\text{Me} - \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), получаемые при сплавлении соответствующих оксидов, представляют собой смешанные оксиды.

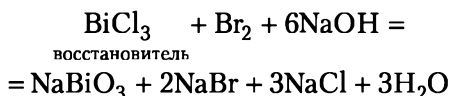
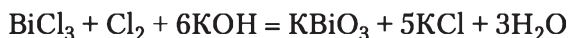
Соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в степени окисления +3 обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

В ряду соединений $\text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$ восстановительные свойства ослабевают.

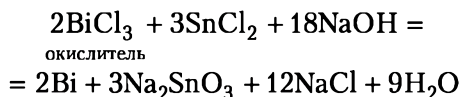
Соединения фосфора и мышьяка легко окисляются. Так, As_2O_3 окисляется азотной кислотой:



У производных сурьмы восстановительная активность проявляется в меньшей степени. Соединения $\text{Bi}(\text{III})$ можно окислить лишь очень сильными окислителями в сильнощелочной среде, например:



Но их можно также и восстановить:

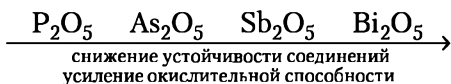


Особенностью хлоридов сурьмы и висмута является то, что они легко гидролизуются с образованием осадков хлоридов антимонита SbOCl и висмута BiOCl , например:



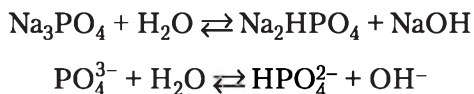
BiOCl и SbOCl (в обычных условиях) — твердые, нерастворимые в воде вещества.

Оксиды и гидроксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута(V) обладают кислотными свойствами. В ряду оксидов $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_5$ и соответствующих им кислот и солей сила кислот и устойчивость соединений уменьшаются, а окислительные свойства усиливаются:



Оксиду фосфора P_2O_5 соответствует большое количество кислот. Наиболее характерными являются *метафосфорная* (HPO_3), *ортофосфорная* (H_3PO_4) и *пирофосфорная* ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) кислоты. Ортофосфорная кислота образует средние соли — фосфаты, и кислые — гидро- и дигидрофосфаты, например Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , и NaH_2PO_4 .

В воде растворимы только фосфаты щелочных металлов. Их водные растворы имеют щелочную реакцию среды за счет гидролиза:



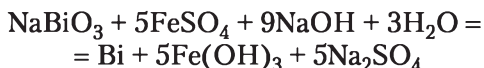
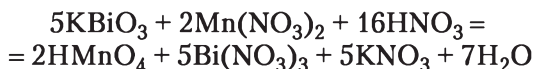
Фосфорная кислота является кислотой средней силы и не обладает ярко выраженными окислительными свойствами. Она используется в составе растворителей как регулятор скорости процесса, обеспечивая их оптимальную вязкость.

Мышьяковая (H_3AsO_4) и сурьмяная (HSbO_3) кислоты являются слабыми кислотами, их соли (арсенаты и антимонаты) проявляют окислительные свойства только в кислой среде:



Для висмута степень окисления +5 мало характерна. Но действием сильных окислителей в щелочной среде на оксид висмута(III) можно получить оксид висмута(V) или висмутат — соль не полученной в свободном виде висмутовой кислоты.

Висмутаты — сильные окислители, как в кислой, так и в щелочной средах:



Применение. Основная масса красного фосфора используется в спичечном производстве. Оксид фосфора P_2O_5 используют для осушения газов и жидкостей. Он может отнимать воду у различных веществ, например, превращает HNO_3 в N_2O_5 , и даже H_2SO_4 в SO_3 . Фосфаты преимущественно используются в качестве удобрений: *суперфосфат* и *преципитат*, *аммофос* и *азофоска*. Производные мышьяка Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ и др. применяются в сельском хозяйстве как инсектициды.

Ортофосфорная кислота используется в составе травителей полупроводниковых материалов (благодаря высокой вязкости регулирует скорость процесса травления).

Лекарства на основе соединений мышьяка (As_2O_3 , KAsO_2 и органические производные) рекомендуют при малокровии, истощении. Фосфин, арсин, а также галогениды фосфора, мышьяка и сурьмы применяются в полупроводниковой технике при синтезе полупроводников типа A^3B^5 (нитриды, фосфины, арсениды, антимониды алюминия, галлия, индия), а также для легирования полупроводниковых материалов (кремния, германия) при создании *p-n*-типов проводимости.

Производные As, Sb и Bi применяются в производстве керамики.

Легкоплавкие сплавы висмута применяются в автоматических огнетушителях и в качестве припоев. Мышьяк и сурьма — добавки к свинцу для придания ему повышенной твердости.

Токсичность элементов. Почти все летучие соединения азота ядовиты. Аммиак сильно раздражает верхние дыхательные пути

и глаза, а в больших концентрациях возбуждает центральную нервную систему. Его ПДК составляет 20 мг/м³. Аналогично действуют на центральную нервную систему гидразин и его производные; ПДК для гидразина 0,1 мг/м³. Нитриты калия, натрия вызывают головокружение, рвоту, бессознательное состояние. Азотная кислота при непосредственном контакте с кожей вызывает тяжелые ожоги, а также опасные повреждения глаз вплоть до омертвления роговицы.

Соединения фосфора, сурьмы, висмута и в особенности мышьяка **ядовиты!** Арсин (в меньшей степени стибин и висмутин) **очень токсичен**. Белый (желтый) фосфор сильно ядовит, красный — мало ядовит, но в виде пыли может оказывать токсическое действие. Хлорокись фосфора, треххлористый и пятихлористый фосфор сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, на коже вызывают ожоги. Фосфиды металлов в желудке разлагаются с образованием фосфористого водорода (нервный яд). Фосфорная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги.

Мышьяковый и мышьяковистый ангидриды относятся к группе сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ), причем соединения трехвалентного мышьяка действуют значительно сильнее, чем соединения пятивалентного мышьяка. Соединения мышьяка вызывают увеличение проницаемости капилляров, нарушение питания тканей и злокачественные образования. Токсическая доза — 0,01—0,052 г, смертельная — 0,06—0,2 г.

Соединения трехвалентной сурьмы токсичнее, чем пятивалентной, и обладают большим раздражающим действием. Оксиды и сульфиды сурьмы менее ядовиты, чем аналогичные соединения мышьяка. Токсическая доза соединений трехвалентной сурьмы — 0,2 г, смертельная — 0,5—1,0 г.

5.3. Образцы решения задач

Пример 1. Определите массовую долю азота в следующих соединениях: а) NO; б) NO₂; в) HNO₃; г) NH₄NO₃.

Решение. Массовую долю азота в соединениях рассчитывают по формуле

$$\omega\% = \frac{m(\text{N})}{M(\text{соединения})} \cdot 100;$$

$$\text{а) } \omega(\text{NO})\% = \frac{14}{30} \cdot 100 = 47\%;$$

$$\text{б) } \omega(\text{NO}_2)\% = \frac{14}{46} \cdot 100 = 30,4\%;$$

$$\text{в) } \omega(\text{HNO}_3)\% = \frac{14}{63} \cdot 100 = 22\%;$$

$$\text{г) } \omega(\text{NH}_4\text{NO}_3)\% = \frac{28}{80} \cdot 100 = 35\%.$$

Пример 2. На смесь меди и оксида меди(II) массой 75 г подействовали избытком концентрированной азотной кислоты. При этом образовался газ объемом 26,88 л (н.у.). Определите массовую долю оксида меди(II) в исходной смеси.

Решение. Газ (NO_2) выделяется при взаимодействии азотной кислоты с медью:



Количества вещества (NO_2) и (Cu) будут равны:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{V(\text{NO}_2)}{22,4} = \frac{26,88}{22,4} = 1,2 \text{ моль};$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{1}{2} n(\text{NO}_2) = 0,6 \text{ моль};$$

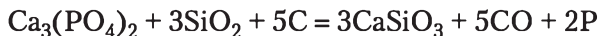
$$m(\text{Cu}) = 0,6 \cdot 64 = 38,4 \text{ г};$$

$$m(\text{CuO}) = 75 - 38,4 = 36,6 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CuO})\% = \frac{36,6}{75} \cdot 100 = 48,8\%.$$

Пример 3. Какую массу раствора с массовой долей 40%-ной фосфорной кислоты можно получить из фосфорита массой 100 кг с массовой долей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 93%?

Решение. Процесс получения фосфорной кислоты из фосфорита описывается следующими уравнениями:



Рассчитываем массу фосфата кальция и количества веществ:

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 100 \cdot 0,93 = 93 \text{ кг};$$

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{93}{310,2} = 0,3 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,3 \cdot 2 = 0,6 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,6 \cdot 98 = 58 \text{ кг};$$

$$\omega\% = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100;$$

$$m(40\% \text{ного раствора}) = \frac{58}{40} \cdot 100 = 147 \text{ кг}.$$

Контрольные вопросы и задания¹

1. Охарактеризуйте изменения радиуса атомов и энергии ионизации в ряду азот — висмут. Опишите влияние этих изменений на физические и химические свойства соединений этих элементов.

2. Охарактеризуйте изменение устойчивости кислородсодержащих соединений элементов в степени окисления + 5 в ряду фосфор — висмут.

3. Какие вещества образуются при пропускании через раствор аммиака газов: CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия диоксида азота с водой и с раствором щелочи. Относятся ли эти реакции к окислительно-восстановительным?

5. Напишите уравнения реакций, в которых азотистая кислота является:
а) восстановителем;
б) окислителем.

6. Выделяется ли водород при взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами?

7. Охарактеризуйте действие концентрированной азотной кислоты на металлы различной активности. До какой степени окисления восстанавливается азот в каждом конкретном случае? Что такое пассивация металла?

8. Напишите уравнения реакций термического разложения нитратов калия, меди(II), свинца и серебра.

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

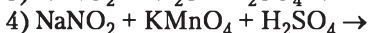
9. Напишите уравнения реакций взаимодействия с водой фосфидов кальция, алюминия и цинка, используемых в качестве ядохимикатов. Являются ли данные реакции окислительно-восстановительными?

10. Напишите структурные формулы кислот фосфора. Определите валентность фосфора в этих соединениях, а также основность фосфорных кислот.

11. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза фосфата натрия.

12. Охарактеризуйте изменение кислотно-основных свойств гидроксидов *p*-элементов V группы.

13. Закончите уравнения следующих реакций и расставьте коэффициенты:



14*. Определите массовую долю оксида фосфора(V) в осадке $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

15. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида висмута.

Тесты

1. Укажите характер оксида азота(III):

- 1) амфотерный;
- 2) кислотный;
- 3) основной;
- 4) безразличный.

2. Укажите роль KNO_2 в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР):

- 1) только окислитель;
- 2) и окислитель, и восстановитель;
- 3) в ОВР не участвует;
- 4) только восстановитель.

3. Укажите продукты взаимодействия $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$:

- 1) $\text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{MnSO}_4 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

4. Укажите реакцию, соответствующую получению аммиака в лаборатории:

- 1) $\text{Cu} + \text{HNO}_3_{\text{разб}} \rightarrow$
- 2) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow$
- 3) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
- 4) $\text{Cu} + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow$

5. Укажите направление смещения равновесия в системе:



при добавлении хлорида алюминия:

- 1) остается без изменения;
- 2) в сторону уменьшения концентрации ионов OH^- ;
- 3) в сторону уменьшения концентрации аммиака;
- 4) в сторону увеличения концентрации ионов NH_4^+ .

6. Укажите продукты взаимодействия фосфора с концентрированной HNO_3 :

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{HPO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

7. Укажите продукты гидролиза AsCl_3 :

- 1) $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$;
- 2) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HClO}$;
- 3) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$;
- 4) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HCl}$.

8. Укажите продукты реакции $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$:

- 1) $\text{NaBiO}_3 + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{BiCl}_5 + \text{Sn} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{NaBiO}_3 + \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

9. Укажите соединение сурьмы, обладающее только окислительными свойствами:

- 1) Sb ;
- 2) SbCl_3 ;
- 3) Na_3SbO_3 ;
- 4) NaSbO_3 .

10. Укажите электронную формулу сурьмы в степени окисления -3 :

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^0$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10} 5p^3$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5 5p^6$.

Глава 6

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIA

Общая характеристика элементов VIA-подгруппы. В VIA-подгруппе находятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Структура их валентного уровня ns^2np^4 характеризуется наличием двух неспаренных p -электронов. Валентность атома кислорода в большинстве соединений равна двум, но за счет неподеленных электронных пар он может образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму. Атомы остальных элементов способны переходить в возбужденное состояние за счет распаривания электронов и перехода их в свободные квантовые ячейки d -подуровня. Поэтому они проявляют в своих соединениях валентности 2, 4 и 6. В соединениях с более электроположительными элементами (водородом, металлами и др.) все они проявляют отрицательную степень окисления -2 . Кислород может проявлять также степень окисления -1 в пероксидах, и даже дробные отрицательные в надпероксидах и озонидах.

В соединениях с более электроотрицательными элементами они проявляют положительные степени окисления: кислород $+2$ в соединении с фтором OF_2 , остальные элементы могут проявлять степени окисления $+2$, $+4$ и $+6$.

В ряду $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$ по мере увеличения размеров атомов электроотрицательность и энергия ионизации уменьшаются, металлические свойства усиливаются. O, S, Se, Te имеют неметаллический характер и имеют общее название «халькогены», что значит «образующие руды». Полоний Po — радиоактивный металл.

Физические константы и некоторые свойства элементов приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Свойства элементов подгруппы VIA

Свойства	${}_8O$	${}_{16}S$	${}_{34}Se$	${}_{52}Te$	${}_{84}Po$
Валентные электроны	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Радиус атома, нм	0,73	0,104	0,117	0,137	0,176

Свойства	^8O	^{16}S	^{34}Se	^{52}Te	^{84}Po
Сродство к электрону, эВ	1,47	2,08	2,02	~2	1,35
Энергия ионизации I_1 , эВ	13,618	10,360	9,752	9,01	8,43
ОЭО	3,5	2,5	2,48	2,01	1,76
Плотность, г/см ³	1,13 (ж.)	2,07 (ромб.)	4,82	6,25	9,50
Температура плавления, °С	–218,8	112,8	220,5	450	250
Температура кипения, °С	–183,8	444,6	657,0	900,0	—
Содержание в земной коре, % (масс.)	47,2	0,03	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-15}$

6.1. Кислород

Распространение в природе и получение. Кислород — самый распространенный элемент (~47,2%) на Земле. Известно более 1400 минералов, содержащих кислород. Это кварц и его модификации, полевые шпаты, глины, известняки и др. Большое количество кислорода содержится в воздухе (~20%) и в воде, в связанном и растворенном состоянии. В растениях, организмах животных и человека его содержание достигает ~80%.

В промышленности кислород получают электролизом воды и ректификацией жидкого воздуха. Воздух сжижают воздействием давления 10—20 МПа, а затем резким его понижением. Жидкий воздух состоит из азота (~80%), кислорода (~20%) и примесей (~1%). Из жидкого воздуха вначале отгоняется азот при $t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$, а затем кислород ($t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$).

В лабораторных условиях кислород получают разложением различных веществ:

— перманганата калия при нагревании:



— бертолетовой соли в присутствии диоксида марганца как катализатора:



— нитратов щелочных или щелочноземельных металлов:



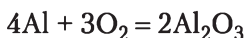
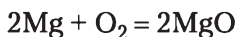
— оксида ртути:



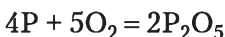
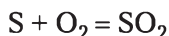
Физические и химические свойства. Кислород — газ без запаха и цвета, $t_{\text{пл}} = -218,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$. Жидкий кислород светлоголубого цвета, твердый — кристаллы синего цвета. Он плохо растворяется в воде (5 объемов O_2 в 100 объемах H_2O при 0°C). Жидкий и твердый кислород притягивается магнитом.

Молекулы кислорода двухатомны O_2 , образованы двухкратной связью.

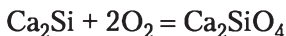
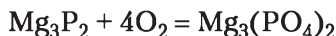
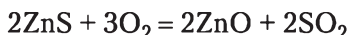
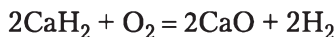
Кислород является сильным окислителем, большинство простых веществ он окисляет, образуя оксиды, и только по отношению к фтору (самому электроотрицательному элементу) является восстановителем. Кислород окисляет все металлы, за исключением золота, и почти все платиновые металлы (кроме осмия), образуя основные (CaO , MgO , Na_2O , CdO и др.), амфотерные (ZnO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 и др.) и кислотные оксиды (CrO_3 , MnO_3 , MoO_3 , V_2O_5 и др.):



Он взаимодействует со всеми неметаллами, за исключением галогенов, образуя кислотные (CO_2 , SO_2 , SO_3 , P_2O_5 и др.) или несолеобразующие оксиды (CO , SiO , NO , N_2O):



В кислороде и на воздухе окисляются неорганические вещества (за исключением фторидов, хлоридов и бромидов):



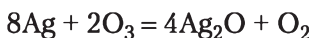
и органические, за исключением полностью фторированных углеводородов (фреонов), а также хлор- и бром-производных с боль-

шим содержанием хлора или брома (хлороформ, тетрахлорид углерода, полихлорэтаны и аналогичные бромпроизводные).

Аллотропной модификацией кислорода является озон O_3 . Озон — газ синего цвета с резким раздражающим запахом, очень токсичен. Жидкий озон — темно-синяя жидкость, твердый — темно-фиолетовые кристаллы ($t_{пл} = -192,7^\circ C$). Он имеет более высокую температуру кипения ($-111,9^\circ C$) и лучшую растворимость в воде, чем кислород.

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах и под действием ультрафиолетовых солнечных лучей (на высоте 10–30 км). «Озоновый пояс» играет большую роль в обеспечении жизни на Земле. Он задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя ее охлаждению.

Жидкий озон и его концентрированные смеси (70% O_3) взрывоопасны. Окислительная активность озона O_3 выше, чем O_2 . Например, уже при обычных условиях он окисляет многие малоактивные металлы (Ag, Hg и др.):



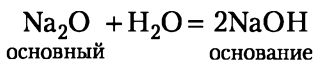
Как сильный окислитель озон используется в различных химических синтезах, для очистки питьевой воды, для дезинфекции воздуха,

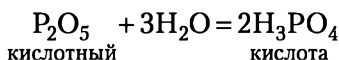
Свойства соединений кислорода. Соединения с металлами и неметаллами. Важнейшим из оксидов является оксид водорода — вода. Достаточно сказать, что она составляет 50–99% массы любого живого организма. При средней продолжительности жизни (70 лет) человек выпивает около 25 т воды.

Характер оксидов элементов в периодах и группах периодической системы закономерно изменяется. от основных через амфотерные оксиды к кислотным:

Свойства	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Кислотно-основный характер оксидов	основные		амфотерный	кислотные			
	сильно	слабо		слабо	средне	сильно	

Различие в характере оксидов разного типа проявляется при их взаимодействии с водой:

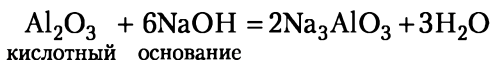
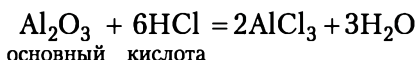




а также при взаимодействии оксидов разного типа друг с другом с образованием солей:



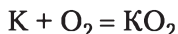
Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать и с кислотами, и со щелочами, образуя соли катионного и анионного типов:



а при сплавлении — с основными и кислотными оксидами.

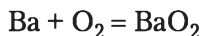
Оксиды большинства *d*-металлов имеют переменный состав.

Соединения пероксидного типа. Присоединение одного электрона к молекуле O_2 вызывает образование надпероксид-иона O_2^- . Производные радикала O_2^- называются надпероксидами; они известны для наиболее активных щелочных металлов (K, Rb, Cs). Надпероксиды образуются при прямом взаимодействии простых веществ:



Это очень сильные окислители. Они бурно реагируют с водой с выделением кислорода.

Присоединяя два электрона, молекула O_2 превращается в пероксид-ион O_2^{2-} . Пероксиды образуются при окислении ряда металлов, например:



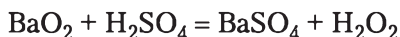
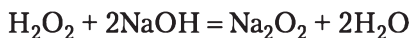
Наибольшее практическое значение имеет пероксид водорода H_2O_2 .

Между молекулами H_2O_2 возникает довольно прочная водородная связь, приводящая к их ассоциации. Поэтому в обычных условиях пероксид водорода — сиропообразная жидкость ($\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$) с довольно высокой температурой кипения ($t_{\text{кип}} = 150,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 0,41^\circ\text{C}$). Она имеет бледно-голубую окраску. Пероксид водорода — хороший ионизирующий растворитель. С водой смешивается в любых отношениях благодаря возникновению

новых водородных связей. В лаборатории обычно используются 3%-ные и 30%-ные растворы H_2O_2 (последний называют *пергидролем*).

В водных растворах пероксид водорода — слабая кислота ($K_{\text{дисс}} = 2,24 \cdot 10^{-12}$).

В химических реакциях пероксид-радикал может участвовать в реакциях обмена и, не изменяясь, переходить в другие соединения, например:

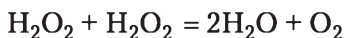


Последняя реакция используется для получения пероксида водорода.

В пероксиде водорода кислород имеет промежуточную степень окисления -1 и, в соответствии с этим, обладает окислительно-восстановительной двойственностью:



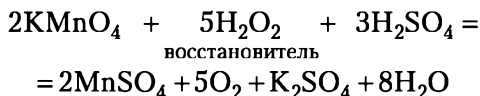
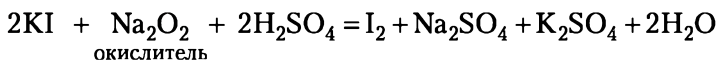
Для пероксида водорода характерна реакция диспропорционирования:



Этот процесс ускоряется в присутствии примесей, при освещении, нагревании и может протекать со взрывом. Довольно устойчивы только очень чистая H_2O_2 и ее 30–65%-ные растворы.

Окислительные свойства пероксидов выражены сильнее, чем восстановительные. Так, при действии концентрированных растворов H_2O_2 на бумагу, опилки или другие горючие вещества происходит их самовоспламенение. А восстановительные свойства пероксид водорода проявляет только при действии на него очень сильных окислителей, таких как, например, ионы MnO_4^- .

Например:



Пероксид водорода и его растворы обычно хранят в темной посуде и на холоде, для стабилизации добавляют ингибиторы.

Соединения кислорода с фтором. Дифторид кислорода OF_2 получают при быстром пропускании фтора через 2%-ный раствор щелочи:



Дифторид кислорода OF_2 — ядовитый газ бледно-желтого цвета, термически устойчив до $200\text{--}250^\circ\text{C}$, сильный окислитель, эффективный фторирующий агент.

Применение. Кислород используется в медицине, а также для жизнеобеспечения на космических кораблях и подводных лодках. В металлургической и химической промышленности он применяется при производстве чугуна, сталей, азотной и серной кислот, для подземной газификации углей, газовой сварки и резки металлов. Жидкий кислород — окислитель ракетного топлива и хладагентов, смесь жидкого кислорода с горючими материалами является основой мощных взрывчатых веществ.

Озон действует губительно на человеческий организм в концентрациях, превышающих 10^{-4} мг/л. Его используют для стерилизации воды (озонирование воды), так как он убивает патогенные бактерии. Им обеззараживают воздух в складских помещениях для пищевых продуктов. Воздухом, обогащенным озоном, пользуются для обесцвечивания полотна, воска, для обработки некоторых вин, табака и пр.

Пероксид водорода входит в состав растворителей для химической обработки металлов и полупроводниковых материалов.

Водные растворы пероксида водорода широко используются для отбеливания различных материалов, для обеззараживания сточных вод. Он используется в качестве окислителя ракетного топлива.

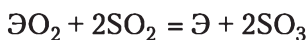
В промышленности воздух используют как сырье для получения кислорода, азота и инертных газов, а жидкий воздух служит также холодильным агентом.

6.2. Сера. Подгруппа селена

Распространение в природе и получение. Сера является распространенным на Земле элементом (0,03%). В природе встречается в виде сульфидных (ZnS , HgS , PbS , Cu_2S , FeS_2 , CuFeS_2 и др.) и сульфатных ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 и др.) минералов, а также в самородном состоянии.

В подгруппу селена входят селен, теллур и полоний. Селен и теллур — рассеянные элементы, а полоний — редкий элемент. Собственные минералы селена и теллура встречаются редко, чаще всего они сопутствуют самородной сере и в виде селенидов и теллуридов присутствуют в сульфидных рудах. Полоний содержится в урановых и ториевых минералах как продукт распада радиоактивного ряда урана.

Серу *получают* выплавкой самородной серы непосредственно в местах ее залегания под землей. Селен и теллур *получают* окислением отходов производства серной кислоты и анодного шлама, образующегося при электролитической очистке цветных металлов. Получаемые при этом диоксиды SeO_2 и TeO_2 разделяют и восстанавливают диоксидом серы:



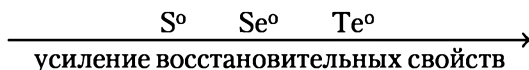
Изотоп ^{210}Po получают в атомных реакторах облучением висмута ^{209}Bi нейтронами.

Физические и химические свойства. В ряду $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te} \rightarrow \text{Po}$ тип устойчивых молекул изменяется: от двухатомных кислорода O_2 через циклические S_8 и Se_8 и цепные молекулы Se_∞ и Te_∞ до металлического кристаллического полония.

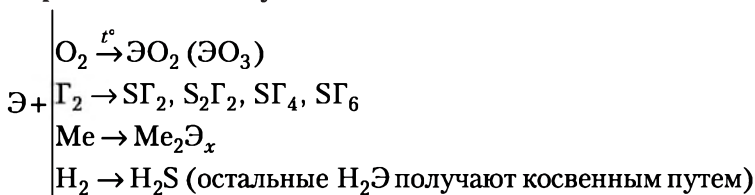
Сера, селен и теллур имеют полиморфные модификации. Для серы наиболее стабильны циклические молекулы S_8 , имеющие форму короны. Кроме того, возможны молекулы с замкнутыми (S_6 , S_4) и открытыми цепями S_∞ . В обычных условиях устойчивы *ромбическая* $\alpha\text{-S}$ (желтого цвета) и частично *моноклинная* $\beta\text{-S}$ (бледно-желтого цвета) модификации серы. Для селена наиболее устойчивой модификацией является гексагональный или *серый селен*. Серый селен — полупроводник ($\Delta E = 1,8$ эВ). Его электрическая проводимость резко (примерно в 1000 раз) возрастает при освещении. Полупроводниковые свойства проявляет также жидкий селен.

Полоний — мягкий радиоактивный металл серебристо-белого цвета, стабильных изотопов не имеет.

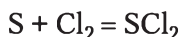
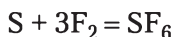
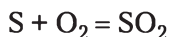
В ряду $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ усиливаются металлические свойства. Так, кислород и сера — диэлектрики, селен и теллур — полупроводники, а полоний обладает металлической проводимостью. В соответствии с этим в ряду $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te} \rightarrow \text{Po}$ уменьшается окислительная и возрастает восстановительная активность.



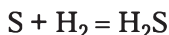
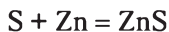
Взаимодействие этих элементов с простыми веществами может быть представлено следующей схемой:



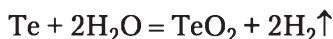
Сера — достаточно активный неметалл. При нагревании она окисляет многие простые вещества и сама легко окисляется кислородом и галогенами:



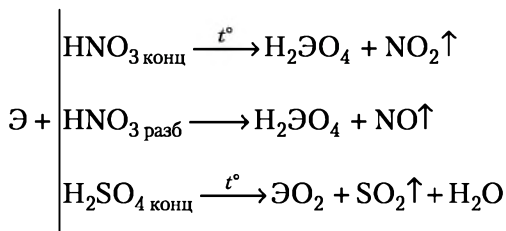
Селен и теллур окисляются кислородом и галогенами при нагревании. При сплавлении с металлами образуют сульфиды, селениды и теллуриды.



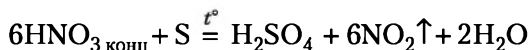
Отношение к воде, кислотам и щелочам. S и Se пассивны по отношению к воде и растворам соляной и разбавленной серной кислот. Теллур окисляется водой при 100–160°C с выделением водорода:



Растворы азотной кислоты и концентрированная серная кислота окисляют S, Se и Te с образованием кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ и оксидов ЭO_2 :



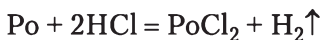
Например:



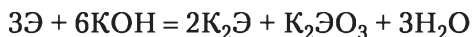
Полоний в этих же условиях образует соли:



Полоний реагирует и с соляной кислотой как типичный металл:



В растворах щелочей сера, селен и теллур при нагревании диспропорционируют:



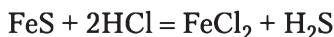
Свойства соединений серы, селена и теллура. Соединения серы, селена, теллура и полония(II). Степень окисления -2 сера, селен, теллур и полоний проявляют в сульфидах, селенидах, теллуридах — соединениях с менее электроотрицательными, чем они сами, элементами (водородом, металлами и менее электроотрицательными неметаллами).

Соединения с водородом. Соединения типа $\text{H}_2\text{Э}$ (сероводород, селеноводород, теллуrowодород) — бесцветные, очень ядовитые газы с характерным неприятным запахом.

В ряду $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$ устойчивость соединений снижается. В отличие от сульфида водорода теллуrowодород H_2Te легко распадается при нагревании, а H_2Po неустойчив и разлагается уже при получении.

В воде H_2Se и H_2Te растворяются лучше, чем H_2S . Водные растворы их представляют собой слабые кислоты (*сероводородная, селеноводородная, теллуrowодородная*). В ряду $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$ сила кислот возрастает. Поскольку эти кислоты двухосновные, им соответствуют два типа солей: средние $\text{Me}_2\text{Э}_x$ (сульфиды, селениды и теллуриды) и кислые $\text{Me}(\text{HЭ})_x$ (гидросульфиды, гидроселениды). Гидротеллуриды не получены.

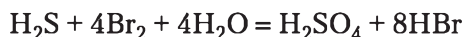
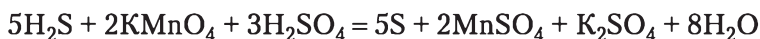
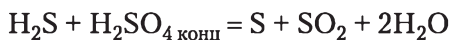
Обычно H_2S получают действием разбавленной HCl на FeS :



Селенид и теллурид водорода также можно получить действием воды или кислот на селениды и теллуриды некоторых металлов, например:



Сероводород — сильный восстановитель. В зависимости от условий реакции он может окислиться до S, SO₂, и даже до H₂SO₄:

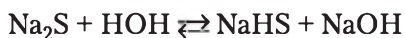


В ряду H₂S → H₂Se → H₂Te восстановительная способность H₂Э усиливается.

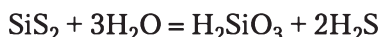
Соединения с металлами и неметаллами. Халькогениды (сульфиды, селениды и теллуриды) металлов и неметаллов так же, как оксиды и нитриды, проявляют основные, кислотные и амфотерные свойства. Основные свойства проявляют халькогениды наиболее типичных металлов, кислотные — халькогениды неметаллов. Например:

Сульфиды	Селениды	Химическая природа
Na ₂ S, K ₂ S	Na ₂ Se, K ₂ Se	основные
Al ₂ S ₃	Al ₂ Se ₃	амфотерные
CS ₂ , B ₂ S ₃	CSe ₂ , B ₂ Se ₃	кислотные

Различие их химической природы проявляется в реакциях гидролиза и при взаимодействии халькогенидов разной химической природы между собой. Так, при гидролизе основных халькогенидов щелочных металлов образуются кислые соли (гидрохалькогениды), и растворы имеют щелочную реакцию среды:



Халькогениды неметаллов, являющиеся кислотными, обычно гидролизуются необратимо с образованием соответствующих кислот, и их растворы имеют кислую реакцию среды:



Амфотерные халькогениды в воде нерастворимы, а некоторые из них в водных растворах не образуются из-за полного необратимого гидролиза:



При взаимодействии основных и кислотных сульфидов образуются тиосоли, например:

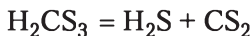
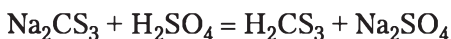


Для селенидов и теллуридов разной химической природы такие реакции не характерны.

Тиосоли. Сульфиды олова(IV), мышьяка и сурьмы (SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 и Sb_2S_5) обладают кислотными свойствами (подобно их оксидам) и способны растворяться в *сульфидах* щелочных металлов и щелочах с образованием тиосолей:



Соответствующие тиосолям тиокислоты обычно неустойчивы и необратимо разлагаются на H_2S и сульфид:



Этот процесс аналогичен разложению кислородсодержащих кислот на кислотный оксид и воду:

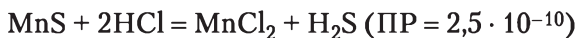
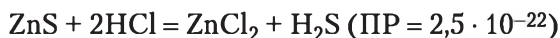


Сульфиды имеют характерную окраску и, как правило, трудно растворимы в воде, за исключением сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. Различие в окраске и растворимости сульфидов в разных средах используется в аналитической практике для обнаружения и разделения катионов.

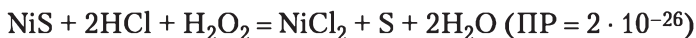
В периодах и подгруппах периодической системы окраска сульфидов элементов усиливается с увеличением их порядкового номера, например:

ZnS	белый	Ga ₂ S ₃	белый	Ge ₂ S ₂	белый	As ₂ S ₃	желтый
CdS	желтый	In ₂ S ₃	желтый	SnS ₂	желтый	Sb ₂ S ₃	оранжевый
HgS	черный	Tl ₂ S ₃	черный	PbS	черный	Bi ₂ S ₃	черный

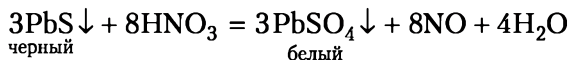
Сульфиды металлов, стоящих в ряду напряжений до железа (включительно), имеют произведения растворимости $\text{ПР} \geq 1 \cdot 10^{-25}$ и легко растворяются в HCl :



Сульфиды с $\text{ПР} \leq 1 \cdot 10^{-25}$ растворяются в HCl в присутствии окислителей, например H_2O_2 :



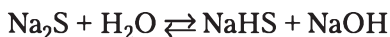
Сульфиды всех металлов, кроме HgS , растворяются в концентрированной HNO_3 :



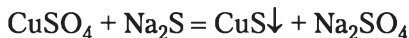
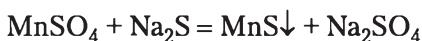
Самый труднорастворимый сульфид ртути HgS ($\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-52}$) можно перевести в раствор в виде комплексных соединений действием царской водки или в присутствии избытка KI :



Водные растворы сульфидов имеют щелочную реакцию среды вследствие гидролиза:



Нерастворимые сульфиды получают по реакциям обмена:

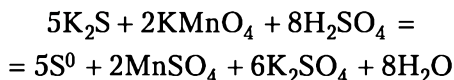


Сульфиды алюминия, хрома и железа(III) в водных растворах не могут существовать, так как подвергаются полному и необратимому гидролизу:



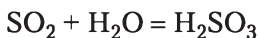
Сульфиды *d*-металлов, как и их оксиды, имеют переменный состав, например $\text{FeS}_{1,01} - \text{FeS}_{1,14}$ ($\text{FeO}_{1,04} - \text{FeO}_{1,12}$).

Сульфиды, селениды и теллуриды, аналогично халькогеноводородам, проявляют восстановительные свойства:



Соединения серы, селена и теллура(IV). Наиболее характерные положительные степени окисления +4 и +6 халькогены проявляют в соединениях с более электроотрицательными элементами: кислородом и галогенами. Более многочисленны кислородсодержащие соединения.

Химический характер оксидов серы, селена и теллура кислотный, о чем свидетельствует их отношение к воде:

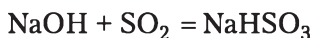
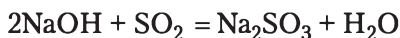


Диоксид серы SO_2 (сернистый газ) имеет наибольшее значение из соединений серы(IV). В обычных условиях это бесцветный ядовитый газ с характерным резким неприятным запахом жженой серы.

Диоксид серы прекрасно растворим в воде (при обычных условиях около 40 объемов SO_2 в одном объеме H_2O) с образованием *сернистой кислоты*, соли которой называются *сульфитами*:

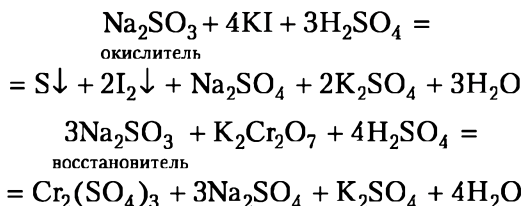


В присутствии щелочи равновесие смещается в сторону образования анионов HSO_3^- и SO_3^{2-} . При этом образуются *сульфиты* Me_2SO_3 и *гидросульфиты* MeHSO_3 :

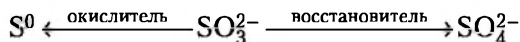


В воде растворяются лишь сульфиты щелочных металлов и гидросульфиты типа $\text{Me}(\text{HSO}_3)_2$.

Ион SO_3^{2-} обладает окислительно-восстановительной двойственностью с преобладанием восстановительных свойств:



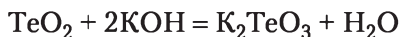
При нагревании сульфиты диспропорционируют:



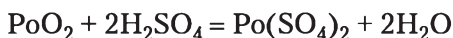
В ряду оксидов SeO_2 — TeO_2 наблюдается ослабление кислотных свойств. SeO_2 легко растворяется в воде, образуя *селенистую кислоту* H_2SeO_3 :



Диоксид теллура(IV) в воде не растворяется, но взаимодействует с растворами щелочей, образуя соли *теллуристой кислоты* (теллуриты):



Диоксид же полония со щелочами реагирует только при сплавлении, а с кислотами взаимодействует как основной оксид:



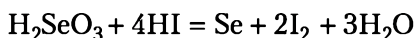
Для полония(IV) характерны солеподобные соединения типа $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$.

Производные EO_3^{2-} называются *селенитами и теллуритами*. Они похожи на сульфиты.

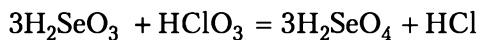
При действии кислот на селениты и теллуриты выделяются селенистая и теллуристая кислоты.

В отличие от нестойкой H_2SO_3 , H_2SeO_3 выделена в свободном состоянии. Это твердое вещество, которое легко теряет воду (при 70°C). H_2TeO_3 склонна к полимеризации, и поэтому при действии кислот на теллуриты выделяется осадок переменного состава $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксиды SeO_2 и TeO_2 (а также ионы SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-}) так же, как и SO_2 (SO_3^{2-}), обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

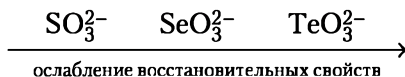


окислитель

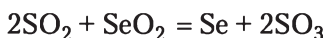


восстановитель

Однако, по сравнению с SO_2 (и ионами SO_3^{2-}), они проявляют в большей степени окислительные свойства, чем восстановительные:



Например, SeO_2 легко окисляет SO_2 :

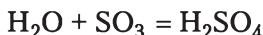


или



Соединения серы, селена и теллура(VI). Степень окисления халькогенов +6 проявляется в соединениях с галогенами и кислородом. Соединения полония(VI) неустойчивы.

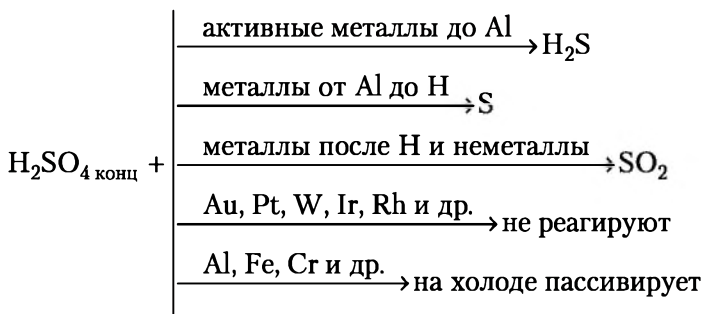
Оксид серы(VI) SO_3 получают окислением SO_2 в присутствии катализатора (платина или оксиды ванадия). SO_3 при взаимодействии с водой образует серную кислоту:



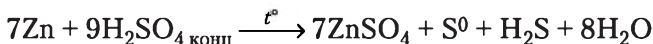
В водных растворах H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. Растворение в воде сопровождается выделением большого количества тепла за счет образования гидратов. Поэтому смешивать концентрированную H_2SO_4 с водой следует очень осторожно, вливая серную кислоту тонкой струйкой в воду, а не наоборот. Концентрированная серная кислота поглощает пары воды, и поэтому ее применяют в качестве осушителя; она отнимает воду и от органических веществ, обугливая их.

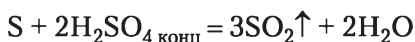
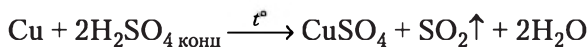
При охлаждении разбавленной серной кислоты выделяются кристаллогидраты. В технике концентрированную серную кислоту (98%-ную) получают растворением SO_3 в разбавленной H_2SO_4 .

В серной кислоте оба иона H^+ и SO_4^{2-} могут быть окислителями. В разбавленных растворах роль окислителя выполняют ионы H^+ , поэтому разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, с выделением H_2 . В концентрированных растворах H_2SO_4 окислителем является ион SO_4^{2-} , поэтому она окисляет большинство неметаллов и металлов, восстанавливаясь до различных соединений серы в зависимости от активности и характера восстановителя. Многие металлы (Al, Cr, Fe и др.) она пассивирует, на Pt и Au не действует:



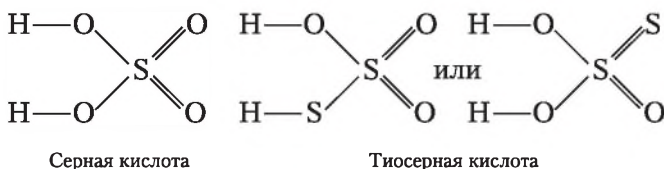
Например:



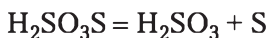
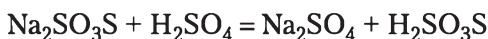


Будучи двухосновной, серная кислота образует два ряда солей: сульфаты и гидросульфаты. Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Плохо растворимы сульфаты Ba(II), Sr(II) и Pb(II). Из водных растворов сульфаты обычно выделяются в виде кристаллогидратов. Соединения типа $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ называются *купоросами*.

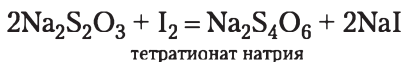
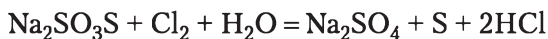
При кипячении раствора сульфита натрия с порошком серы образуется *тиосульфат* натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Свойства тиосульфатов обуславливаются присутствием атомов серы в двух разных степенях окисления (+6 и -2). Соответствующая тиосерная кислота $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$:



неустойчива и при получении распадается:

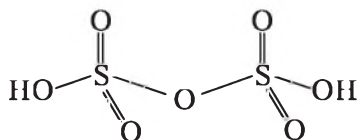


Наличие S^{-2} определяет восстановительные свойства тиосульфат-иона SO_3S^{2-} :



При растворении SO_3 в концентрированной серной кислоте образуется целая серия *полисерных* кислот: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (двусерная (пиросерная) или дисульфат водорода), $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ (трисерная или трисульфат водорода), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ (полисерная).

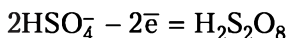
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — *пиросерная кислота*, соответствующие ей соли — *пиросульфаты*.



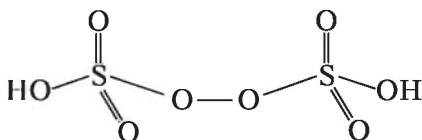
Смесь H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ — густая маслянистая, дымящая на воздухе жидкость (*олеум*) — широко используется в промышленности. Под действием воды связи $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ разрываются и полисерные кислоты превращаются в серную.

Роль мостика, объединяющего тетраэдрические структурные единицы SO_4 , может играть также *пероксидная группировка* атомов, при этом образуются *пероксосоединения*.

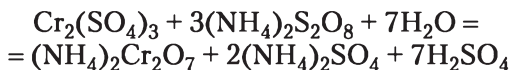
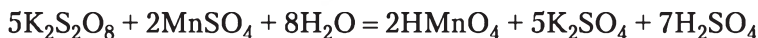
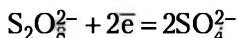
Пероксодвусерная (надсерная) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ получается при электролизе серной кислоты или гидросульфатов. При этом на аноде протекает реакция



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — бесцветные гигроскопические кристаллы, очень сильный окислитель, обугливает бумагу, сахар, парафин. Ее «структурная» формула:



Ее соли — *персульфаты (пероксодисульфаты)* являются сильными окислителями за счет превращения:



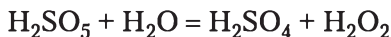
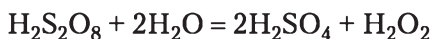
При взаимодействии $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с концентрированным H_2O_2 образуется одноосновная *мононадсерная (пероксомоносерная) кислота* H_2SO_5 :



Соли мононадсерной (*пероксомоносерной*) кислоты (H_2SO_5) — *пероксомоносульфаты*.

Пероксодвусерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, и пироксомоносерная H_2SO_5 — сильнейшие окислители, при контакте с органическими соединениями (бензол и др.) взрываются.

Пероксодвусерная и пероксомоносерная кислоты гидролизуются с образованием пероксида водорода:



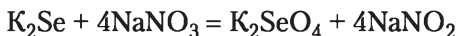
Этим пользуются для получения пероксида водорода в технике.

Пероксосерные кислоты обугливают бумагу, сахар и даже парафин.

Оксид селена SeO_3 как и SO_3 , с водой взаимодействует, образуя селеновую кислоту.

Триоксид теллура TeO_3 имеет две модификации. В воде практически не растворяется, но взаимодействует со щелочами с образованием солей соответствующей теллуровой кислоты.

Селенаты по составу, кристаллической структуре и растворимости напоминают сульфаты. Их получают окислением селенидов в щелочной среде, например:



Селеновая кислота H_2SeO_4 — белое кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 62,4^\circ\text{C}$). Как и H_2SO_4 , она жадно поглощает воду, обугливает органические вещества. В водном растворе это сильная кислота. Из растворов выделяются кристаллогидраты ($\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Теллураты содержат анион TeO_6^{6-} и образуются при сплавлении со щелочами производных Te(IV) в присутствии окислителей.

Теллуровая кислота H_6TeO_6 — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде. Теллуровая кислота очень слабая. При нейтрализации H_6TeO_6 щелочью образуются гидротеллураты, например: MeH_5TeO_6 , $\text{Me}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$. Получены также производные типа Ag_6TeO_6 , Hg_3TeO_6 .

Соединения селена(VI) менее устойчивы, чем соответствующие соединения серы(VI). В соответствии с этим H_2SeO_4 — более сильный окислитель, чем H_2SO_4 .

Например, H_2SeO_4 окисляет концентрированную соляную кислоту и золото:



За счет выделения атомарного хлора смесь H_2SeO_4 и 2HCl — сильнейший окислитель, растворяет золото и платину (подобно царской водке).

Окислительные свойства H_6TeO_6 выражены слабее, чем у H_2SeO_4 .

Применение. Сера применяется в производстве серной кислоты, для вулканизации каучука как инсектицид в сельском хозяйстве и т.д.

Диоксид серы применяется для получения серной кислоты, а также в бумажной и текстильной промышленности в качестве отбеливающего средства. В пищевой промышленности — для консервирования плодов. Жидкий SO_2 используется в качестве неводного растворителя для проведения различных синтезов. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ применяется в фотографии и медицине.

Пероксосульфаты — сильные окислители, используются при проведении химического анализа и синтеза.

Селен и теллур используют как полупроводники для изготовления фотоэлементов оптических и сигнальных приборов. Большая группа селенидов и теллуридов — полупроводники. Это селениды и теллуриды цинка, кадмия и ртути (тип A^2B^6). Например: ZnS , CdSe , HgTe и др.

Селен используют для получения стекол рубинового цвета и др. Соединения селена и теллура используются для получения разнообразных селено- и теллуруорганических соединений.

Изотоп ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ дня) применяют как источник α -частиц.

Токсичность элементов. Многие соединения серы, селена и теллура токсичны. Полоний еще опаснее ввиду его радиоактивности. Сера не обладает выраженными токсическими свойствами, но многие ее соединения сильно ядовиты, как, например, сероводород, сероуглерод (СДЯВ), хлорангидриды кислот и т.д. ПДК для сульфид-ионов в воде составляет 0,05 мг/л. Сульфиты натрия и других щелочных металлов очень опасны при попадании внутрь организма за счет выделения сероводорода в желудочно-кишечном тракте. Серная кислота вызывает тяжелые ожоги кожи. Хлорангидриды кислот сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей и вызывают ожоги кожи. Селен и его соединения ядовиты и по характеру действия несколько напоминают соединения мышьяка. Селенистая кислота и ее соли действуют сильнее, чем селеновая кислота и ее производные — при попадании на кожу вызывают медленно заживающие раны, а также дерматиты, а оксид селена(IV) — резкую боль, онемение. Органические соединения селена — сильные нервные яды.

Теллур и его соединения в токсическом отношении действуют аналогично неорганическим соединениям мышьяка и селена.

6.3. Образцы решения задач

Пример 1. Какой объем концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл, в которой массовая доля кислоты составляет 98%, необходимо взять для полного растворения меди массой 8 г? Какой объем оксида серы(IV), измеренный при нормальных условиях, выделится при этом?

Решение.



Количество вещества меди рассчитываем по формуле

$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{8}{64} = 0,125 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n(\text{Cu}) = 0,125 \cdot 2 = 0,25 \text{ моль}.$$

Масса серной кислоты:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \cdot 98 = 24,5 \text{ г}.$$

$$m(98\text{-го р-ра H}_2\text{SO}_4) = 24,5 / 0,98 = 25 \text{ г}.$$

$$V(98\text{-го р-ра H}_2\text{SO}_4) = m / \rho = 25 / 1,84 = 13,6 \text{ мл}.$$

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{Cu}) = 0,125 \text{ моль}.$$

$$V(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) \cdot 22,4 = 0,125 \cdot 22,4 = 2,8 \text{ л}.$$

Пример 2. Зная величину произведения растворимости ZnS ($\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-22}$), вычислите концентрацию ионов цинка в моль/л и г/л в его насыщенном растворе.

Решение.

Растворенная часть осадка диссоциирует:



Произведение растворимости — произведение концентраций ионов над осадком:

$$\text{ПР}_{\text{ZnS}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}].$$

Обозначим концентрацию ионов цинка и равную ей концентрацию сульфид-иона — x , тогда:

$$\text{ПР}_{\text{ZnS}} = [x][x] = x^2,$$

отсюда $x = [\text{Zn}^{2+}] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-22}} = 1,6 \cdot 10^{-11}$ моль/л;

$[\text{Zn}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-11} \cdot 65,4 = 1 \cdot 10^{-9}$ г/л, (65,4 — молярная масса иона цинка).

Пример 3. К раствору, содержащему в 1 л 10^{-6} М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавили 1 л $1 \cdot 10^{-18}$ М раствора Na_2S . Выпадет ли осадок? ($\text{ПР}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$).

Решение. Осадок выпадает при условии, когда произведение концентраций ионов больше значения ПР:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{ПР}.$$

При сливании 2 л растворов концентрация ионов $[\text{Pb}^{2+}]$ и $[\text{S}^{2-}]$ уменьшится в 2 раза и составит:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л}.$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-19} = 2,5 \cdot 10^{-25}.$$

Эта величина больше значения ПР: $2,5 \cdot 10^{-25} > 2,5 \cdot 10^{-27}$, значит, осадок выпадет.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте строение атомов и валентные возможности элементов подгруппы VIA.

2. Как изменяются радиусы, ионизационные потенциалы, сродство к электрону и электроотрицательность в ряду кислород → полоний?

3. Дайте сравнительную характеристику изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств водородных соединений элементов подгруппы VIA.

4. Составьте уравнения реакций гидролиза сульфидов CaS и SiS_2 . Отличается ли характер гидролиза этих веществ при нормальных условиях и при нагревании?

5. Какие из сульфидов — Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Na_2S , ZnS , PbS — могут быть получены путем обменной реакции в водном растворе? Напишите уравнения реакций гидролиза этих соединений.

6. Сернистая кислота и ее соли. Окислительно-восстановительные свойства, применение. Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Как изменяется устойчивость, кислотные свойства и окислительно-восстановительная способность в ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3$?

8. Тиосерная кислота. Окислительно-восстановительные свойства тиосульфат-иона. Напишите уравнения соответствующих реакций.

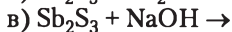
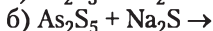
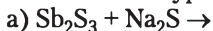
9. Напишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной серной кислоты с цинком, медью, германием, углем и серой.

10. Охарактеризуйте изменение кислотных и окислительных свойств в ряду серная \rightarrow теллуровая кислоты.

11. Олеум перевозят в железных цистернах. Можно ли заменить их свинцовыми или медными? Почему олеум не растворяет железо?

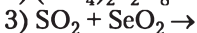
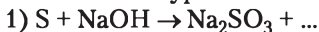
12. Напишите структурную формулу надсерной кислоты.

13. Напишите уравнения следующих реакций:



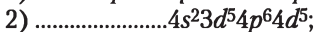
14. Напишите формулу шестисерной кислоты, которую образует один из элементов подгруппы серы. Почему другие элементы этой подгруппы не образуют подобных кислот?

15. Закончите уравнения следующих реакций:

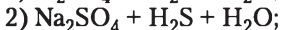


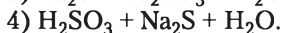
Тесты

1. Укажите электронную формулу селена в степени окисления + 4:

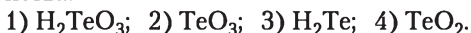


2. Укажите продукты взаимодействия серы со щелочью при нагревании:

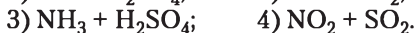




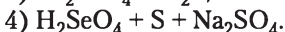
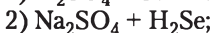
3. Укажите соединение теллура, проявляющее только окислительные свойства:



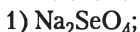
4. Укажите продукты, образующиеся при взаимодействии серы с концентрированной азотной кислотой:



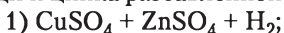
5. Укажите продукты, образующиеся при взаимодействии сульфата натрия с селенитом натрия в кислой среде:



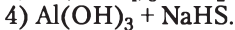
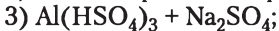
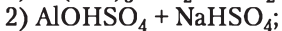
6. Укажите соединение, в котором селен проявляет только восстановительные свойства:



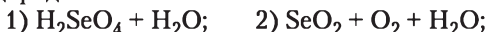
7. Укажите продукты, образующиеся при обработке смеси порошков меди и цинка разбавленной H_2SO_4 :



8. Укажите продукты совместного гидролиза сульфата алюминия и сульфида натрия:



9. Укажите продукты взаимодействия селенистой кислоты с пероксидом водорода:



10. Укажите соль, водный раствор которой имеет щелочную реакцию среды:



Глава 7

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIA

Общая характеристика элементов VIIA-подгруппы. В VIIA-подгруппе находятся фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At. Их называют **галогенами**, что в переводе с греческого означает «солерождающие», т.е. способные при непосредственном взаимодействии с металлами образовывать соли — *галогениды*.

Атому *фтора* соответствует электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$ и валентность 1, степень окисления фтора как самого электроотрицательного элемента (ОЭО = 4,1), во всех соединениях равна –1. *Хлор, бром* и остальные галогены являются электронными аналогами фтора. Они также имеют на внешнем уровне по семь электронов: $...ns^2 np^5$ и в большинстве соединений как сильно электроотрицательные элементы (ОЭО = 2÷3,0) имеют отрицательную степень окисления –1. В соединениях с более электроотрицательными элементами (фтором, кислородом, азотом и др.) они проявляют положительные степени окисления: для хлора +1, +3, +5 и +7, а также +4 и +6, бром Br и йод I также проявляют степени окисления –1, +1, +3, +5 и +7, но наиболее устойчивы –1 и +5.

В ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow At$ радиус атомов увеличивается, энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Это соответствует ослаблению неметаллических свойств: фтор — наиболее ярко выраженный неметалл, а йод и астат проявляет уже некоторые признаки металлов.

Физические константы и некоторые свойства этих элементов приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Свойства элементов VIIA-подгруппы

Свойства	$_9F$	$_{17}Cl$	$_{35}Br$	$_{53}I$	$_{85}At$
Радиус атома, Å	0,71	0,99	1,14	1,33	—
Радиус иона, Å:					
Ξ^{7+}	—	0,26	0,39	0,50	0,62
Ξ^-	1,33	1,81	1,95	2,20	2,30
Сродство к электрону, В	3,60	3,8	3,54	3,21	—

Свойства	$_9\text{F}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{35}\text{Br}$	$_{53}\text{I}$	$_{85}\text{At}$
Энергия ионизации $\Xi^0 - e \rightarrow \Xi^+, \text{В}$	17,42	12,97	11,84	10,54	9,20
Относительная электро- отрицательность	4,10	2,83	2,74	2,21	1,90
Плотность, г/см ³	1,11(ж)	1,56(ж)	3,12(ж)	4,93(тв)	—
Температура плавления, °С	–220	–101	–7	+133	+227
Температура кипения, °С	–188	–35	+59	+184	+317
Содержание в земной коре, % (мас.)	0,027	0,045	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—

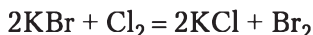
7.1. Фтор. Хлор. Подгруппа брома

Распространение в природе и получение галогенов. Содержание на Земле фтора и хлора составляет ~0,03 и 0,045% соответственно. Встречаются они главным образом в виде минералов *фторидов* и *хлоридов*. Из минералов фтора наибольшее значение имеют CaF_2 — *плавиковый шпат (флюорит)*, Na_3AlF_6 — *криолит* и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — *фторанатит*. Соединения фтора содержатся в организме человека (в основном в зубах и костях). Наиболее важными хлорсодержащими минералами являются NaCl — каменная соль, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — *сильвинит*, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — *карналлит*. В огромном количестве хлориды содержатся в морской воде, входят в состав всех живых организмов.

В подгруппу брома входят бром, йод и астат. Бром и йод — менее распространенные на Земле элементы, чем хлор. Бром обычно сопутствует хлору в его калийных минералах, бром и йод встречаются в морской воде и нефтяных буровых водах, откуда их главным образом и добывают.

Астат в природе практически не встречается, и его свойства изучены недостаточно. Обнаружен он в продуктах естественного радиоактивного распада урана и тория.

В промышленности фтор получают электролизом его расплавленных соединений. Хлор в технике получают электролизом водного раствора NaCl . Бром получают из морской воды, рапы соляных озер и подземных рассолов окислением бромидов хлором:



с последующей отгонкой брома с водяным паром и воздухом.

Иод, аналогично бром, получают из буровых вод окислением иодидов хлором или нитратом натрия.

В лабораторных условиях хлор получают путем окисления концентрированной соляной кислоты различными окислителями (MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



Бром и иод получают из бромидов и иодидов в кислой среде теми же окислителями:



Астат получают искусственным путем: бомбардировкой атомов висмута ядрами гелия.

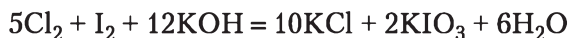
Физические и химические свойства. Фтор и хлор — газы, бром — красно-бурая жидкость, иод — кристаллическое вещество, темно-фиолетовые кристаллы со слабым металлическим блеском, легко возгоняется, образуя фиолетовые пары I_2 , астат — твердое вещество металлического вида. Все они обладают резким запахом и при вдыхании в большом количестве могут вызвать отравление.

Растворимость галогенов в различных растворителях является хорошей иллюстрацией правила «подобное растворяется в подобном». Неполарные молекулы галогенов плохо растворяются в воде и хорошо — в неполярных органических растворителях (бензоле, толуоле, спирте, эфире, сероуглероде, CCl_4 и др.). Так, в одном объеме воды растворяется всего 2,3 объема хлора, а в тетрахлориде углерода CCl_4 — 54,8 объемов. Это различие позволяет использовать метод экстракции для извлечения галогенов из водных растворов органическими растворителями.

Молекулы галогенов двухатомны, Э_2 . Все галогены — сильные окислители. В ряду $\text{F} \rightarrow \text{I}$ снижается окислительная активность простых веществ.



Такая закономерность наблюдается при взаимодействии галогенов друг с другом. Хлор, например, в щелочной среде окисляет иод:

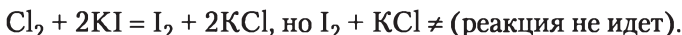


В реакциях вытеснения (окисления) одни галогены вытесняют другие из соответствующих галогенидов (табл. 7.2).

Порядок вытеснения галогенов из галогенидов

F ₂	Вытесняет (окисляет)	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ₂	Окисляет	—	Br ⁻	I ⁻
Br ₂	То же	—	—	I ⁻
I ₂	То же	—	—	—

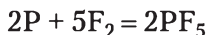
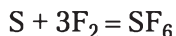
Например:



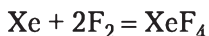
Взаимодействие галогенов с простыми веществами. Фтор окисляет практически все простые вещества при комнатной температуре (даже золото и платину), для хлора некоторые реакции идут лишь при нагревании, для брома температура аналогичных реакций еще выше, иод даже при сильном нагревании реагирует с ограниченным количеством простых веществ.

Фтор — сильнейший окислитель. Вследствие высокой химической активности он вызывает коррозию почти всех материалов. В качестве материала аппаратуры для получения фтора, его хранения и перевозки используется никель (и некоторые его сплавы), который устойчив к действию фтора за счет образования защитной пленки фторида никеля NiF₂.

Фтор активно взаимодействует с большинством простых веществ. С серой и фосфором он взаимодействует при температуре жидкого воздуха (–190°C):

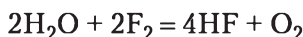
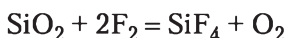


окисляет металлы и некоторые инертные газы:



Непосредственно он не взаимодействует только с гелием, неоном и аргоном.

В атмосфере фтора горят такие стойкие вещества, как стекло (в виде ваты), вода:

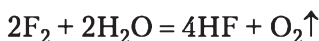


При этом фтор окисляет кислород до свободного состояния.

Хлор, как и фтор — сильный окислитель. Активно взаимодействует с металлами и большинством неметаллов (за исключением O_2 , N_2 и инертных газов). Бром и иод также сильные окислители, но уступают по активности фтору и хлору. Со многими металлами и неметаллами бром взаимодействует при обычных условиях. Непосредственно не реагирует с кислородом, азотом, углеродом и благородными газами. Иод со многими элементами непосредственно не взаимодействует, а с некоторыми (водород, кремний, большинство металлов) реагирует только при нагревании. В небольшой степени иод проявляет металлические свойства. Так, в безводном этиловом спирте был получен нитрат иода $I(NO_3)_3$, устойчивый лишь выше $0^\circ C$. Известны и более стойкие соединения: $I_2(SO_4)_3$, $I(ClO_4)_3$, IPO_4 , которые можно считать солями I^{+3} .

Фтор с водородом взаимодействует со взрывом даже на холоде, бром лишь при нагревании, а иод — при таком сильном нагревании, что значительная часть образующегося иодоводорода HI термически разлагается.

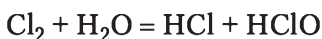
Отношение к воде, кислотам и щелочам. Фтор, будучи самым сильным окислителем, энергично разлагает воду, окисляя кислород:



В отличие от фтора остальные галогены обладают окислительно-восстановительной двойственностью с преобладанием окислительных свойств. Фтором (и другими более электроотрицательными элементами) они окисляются, проявляя восстановительные свойства. При взаимодействии с водой и щелочами диспропорционируют:



Например:



Восстановительная активность в ряду $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ повышается, и склонность к реакциям диспропорционирования уменьшается. Иод, например, в отличие от других галогенов, окисляется концентрированной азотной кислотой:



Свойства соединений элементов подгруппы VIIA. Соединения с водородом. При взаимодействии галогенов с водородом образуются ядовитые газообразные вещества со специфическим запахом: фтороводород HF, хлороводород HCl, бромоводород HBr и иодоводород HI. Все они очень хорошо растворимы в воде (например, один объем H₂O при 20°C растворяет около 450 объемов HCl). Их растворы представляют собою кислоты, называемые соответственно фторо-, хлоро-, бромо-, и иодоводородная. *Фтороводородная (плавиковая)* кислота относится к кислотам средней силы. Это обусловлено ассоциацией молекул HF за счет водородных связей и образованием, помимо ионов F⁻, ионов HF₂⁻, H₂F₃⁻, H₃F₄⁻, H₂F⁺ и др.

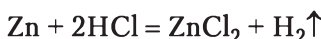
Остальные кислоты (HCl, HBr, HI) сильные. Степень диссоциации для 0,1 н. растворов этих кислот приведена в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Степень диссоциации для 0,1 н. растворов галогеноводородных кислот

НГ	HF фтороводородная (плавиковая)	HCl хлороводородная (соляная)	HBr бромоводородная	HI иодоводородная
α, %	8	92,6	93,5	95

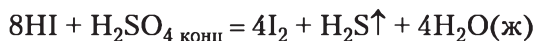
Галогеноводородные кислоты могут быть и окислителями, и восстановителями. Ионами H⁺ галогеноводородные кислоты способны окислять металлы, стоящие в ряду напряжений до H:



А ионы Г⁻ в химических реакциях проявляют восстановительные свойства, и их восстановительная активность усиливается в ряду:



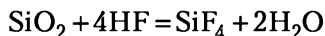
По отношению к концентрированной серной кислоте они ведут себя по-разному: HCl не взаимодействует, HBr восстанавливает ее при нагревании до SO₂, а HI — до H₂S:



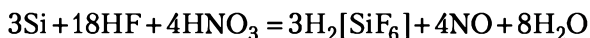
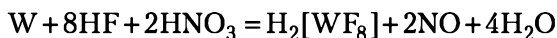
HCl проявляет восстановительные свойства только в концентрированных растворах при действии на нее таких сильных

окислителей, как перманганат калия (KMnO_4), дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), оксид марганца(IV) MnO_2 . Эти реакции используются в лаборатории для получения хлора.

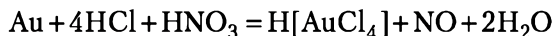
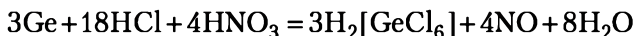
F-можно окислить только при электролизе расплавов. Сухой фтороводород (HF) не действует на большинство металлов и их оксиды. Следы воды катализируют эти реакции. Особенностью свойств HF является взаимодействие с диоксидом кремния SiO_2 .



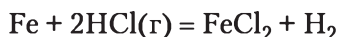
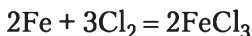
Максимальная концентрация водного раствора HF (плавиковая кислота) составляет 40%. Плавиковая кислота энергично взаимодействует с большинством металлов, кроме платины и золота, свинец разрушается только с поверхности из-за образования защитной пленки PbF_2 . HF является составной частью травителей, используемых для обработки неактивных металлов и полупроводников. Например:



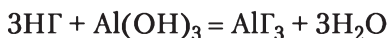
Соляная кислота — прекрасный растворитель многих металлов, стоящих в ряду активности левее водорода. Она, как и плавиковая кислота HF , входит в состав растворов, применяемых для травления полупроводников и металлических пленок в технологических процессах изготовления микросхем. Например:



Соединения с металлами. Галогениды металлов получают при взаимодействии металла с галогенами или галогеноводородами (кроме HF):



а также действием растворов галогеноводородных кислот на металлы, оксиды, гидроксиды и соли соответствующих металлов, например:



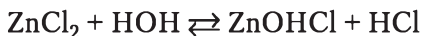
Фториды s-элементов I группы, а также AgF , NiF_2 , CuF_2 хорошо растворяются в воде. Большинство же кристаллических фторидов в воде нерастворимо. Для большинства хлоридов, бромидов

и иодидов характерна хорошая растворимость в воде. Исключение составляют TiCl_3 , AgI , AuI , HgI_2 , PbI_2 .

Растворы фторидов щелочных металлов имеют щелочную реакцию среды, что объясняется процессами гидролиза:

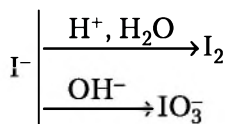


Хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов гидролизу практически не подвергаются, а соответствующие соединения p - и d -металлов гидролизуются с образованием основных (гидроксо-) солей, и их растворы имеют кислую реакцию среды:

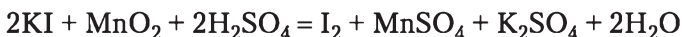


Фториды и хлориды металлов не обладают восстановительными свойствами.

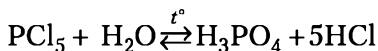
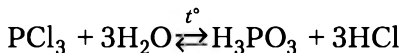
В отличие от них бромиды и особенно иодиды являются прекрасными восстановителями. Окисление ионов I^- происходит в разных средах в соответствии со схемой:



Например:



Соединения с неметаллами. Галогениды неметаллов — газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества, гидролитически нестойки, полностью разлагаются водой при нагревании:



Соединения галогенов с кислородом. Наиболее характерные положительные степени окисления +1, +3, +5, +7 галогены (кроме фтора) проявляют в соединениях с более электроотрицательными элементами: фтором, кислородом и азотом. Наиболее многочисленны кислородсодержащие соединения. Сравнительной устойчивостью обладают оксиды Cl_2O , Cl_2O_4 (2ClO_2), Cl_2O_6 (2ClO_3), Cl_2O_7 , I_2O_7 . Наиболее устойчив оксид I_2O_7 .

В табл. 7.4 на примере соединений хлора представлены типичные кислородсодержащие соединения галогенов.

Таблица 7.4

Кислородсодержащие соединения хлора

Оксиды	Гидроксиды (кислоты)	Соли
Cl_2O — газ оксид хлора(I)	HCl^{+1}O (хлорноватистая кислота)	$\text{Me}(\text{ClO})_x$ гипохлориты
ClO_2 — газ Cl_2O_4 (2ClO_2) оксид хлора(IV)	$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ (хлористая кислота)	$\text{Me}(\text{ClO}_2)_x$ хлориты
ClO_3 Cl_2O_6 (2ClO_3) — жидкость оксид хлора(VI)	$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ (хлорноватая кислота)	$\text{Me}(\text{ClO}_3)_x$ хлораты
Cl_2O_7 — жидкость оксид хлора(VII)	$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ (хлорная кислота)	$\text{Me}(\text{ClO}_4)_x$ перхлораты

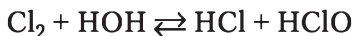
Примечание. x — степень окисления металла.

Оксид Cl_2O — желто-бурый газ с запахом хлора ($t_{\text{кип}} = 2,2^\circ\text{C}$). Жидкий Cl_2O взрывается, а при комнатной температуре диспропорционирует на Cl_2 и ClO_2 .

Оксиду Cl_2O соответствует неустойчивая очень слабая *хлорноватистая кислота* HClO ($K_{\text{дис}} = 5,01 \cdot 10^{-8}$). HClO существует только в разбавленных растворах (до 20%). Соли хлорноватистой кислоты называются *гипохлоритами*. Относительно устойчивы гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов — соли, растворимые в воде. Их получают, пропуская хлор в охлаждаемые растворы щелочей:



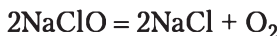
Хлорноватистая кислота образуется вместе с соляной при гидролизе хлора:



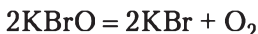
Cl_2O , HClO и гипохлориты являются сильными окислителями.

Для этих соединений, особенно для гипохлоритов, характерны реакции диспропорционирования и внутримолекулярного окисления-восстановления:





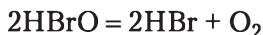
Аналогичные реакции характерны и для гипобромитов и гипоиодитов:



Бромноватистая HBrO и *иодноватистая* HIO кислоты подобно *хлорноватистой кислоте* HClO известны только в разбавленных водных растворах и представляют собою слабые кислоты. Они также диспропорционируют:



а при нагревании и на свету разлагаются:



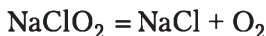
В ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HIO}$ сила кислот уменьшается. В этом же ряду относительная устойчивость соединений возрастает и ослабевает их окислительная способность.

Оксид хлора(III) и соответствующая ему *хлористая кислота* HClO_2 не выделены в индивидуальном состоянии. Даже в разбавленных водных растворах HClO_2 быстро разлагается. Соли хлористой кислоты называются *хлоритами*. Хлориты более устойчивы, чем кислота.

По окислительной способности HClO_2 сравнима с HClO , а хлориты несколько уступают гипохлоритам. При нагревании хлориты также диспропорционируют:

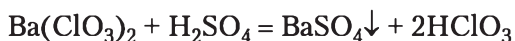


и разлагаются с выделением кислорода:



Соединения брома(III) и иода(III) аналогичны соединениям хлора(III). Бромиты и иодиты так же легко диспропорционируют и проявляют ярко выраженные окислительные свойства.

Оксид хлора(V) и соответствующая ему *хлорноватая кислота* HClO_3 в безводном состоянии не выделены. Но, в отличие от HClO и HClO_2 , известны его концентрированные (до 40%) водные растворы. В водных растворах HClO_3 — сильная кислота. Ее обычно получают обменной реакцией:



Хлорноватая кислота по свойствам напоминает азотную HNO_3 . Ее смесь с соляной кислотой — сильный окислитель (аналогична царской водке).

Соли хлорноватой кислоты HClO_3 называют *хлоратами*. Наибольшее практическое значение имеет хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль); его получают пропусканием хлора через горячий раствор KOH :

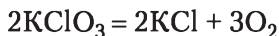


или электролизом горячего раствора KCl .

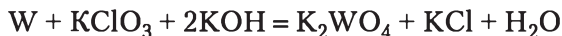
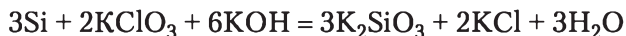
При нагревании хлораты диспропорционируют с образованием хлоридов и перхлоратов:



а в присутствии катализатора распадаются с выделением кислорода:



При нагревании хлораты — сильные окислители. В щелочных средах они окисляют полупроводники и неактивные металлы:



В смеси с восстановителями хлораты образуют легко взрывающиеся смеси.

Оксид брома Br_2O_5 разлагается при нормальных условиях. Оксид иода I_2O_5 начинает разлагаться лишь выше 300°C . Это самый устойчивый оксид из всех оксидов галогенов. Он обладает сильными окислительными свойствами и с водой образует иодноватую кислоту:



Бромноватая и иодноватая кислоты HBrO_3 и HIO_3 относятся к разряду сильных. В ряду $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HBrO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3$ кислотные и окислительные свойства несколько ослабевают, а устойчивость, наоборот, повышается. HClO_3 и HBrO_3 существуют только в растворах, HIO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся в воде. Ее можно получить действием на иодаты серной кислоты.

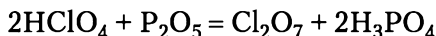
Соли бромноватой и иодноватой кислот называются *броматами* и *иодатами*. Они более устойчивы, чем кислоты, и образуются в щелочных растворах при действии сильных окислителей на бром, иод или их соединения:



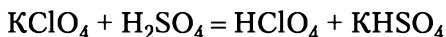
Иодаты значительно устойчивее соответствующих хлоратов и броматов. В частности, некоторые из иодатов встречаются в природе: KIO_3 — как примесь к чилийской селитре, NaIO_3 — в виде самостоятельного минерала лаутарита.

При сильном нагревании броматы и иодаты аналогично хлоратам разлагаются, выделяя кислород.

Оксид хлора(VII) Cl_2O_7 — бесцветная маслянистая жидкость. Получается при нагревании смеси соответствующей этому оксиду хлорной кислоты HClO_4 и оксида фосфора(V):



Оксид Cl_2O_7 относительно устойчив, но при ударе и нагревании (выше 120°C) разлагается со взрывом. Соответствующая ему *хлорная кислота* HClO_4 взрывоопасна. Она хорошо растворима в воде. Является одной из наиболее сильных кислот. Ее получают действием концентрированной H_2SO_4 на KClO_4 :

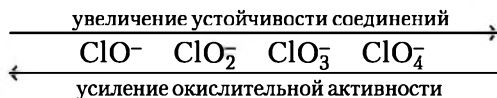


Соли хлорной кислоты — *перхлораты*. Большинство перхлоратов хорошо растворимо в воде. Наибольшее значение имеет перхлорат калия KClO_4 . Его получают электролизом раствора хлората KClO_3 .

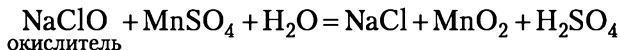
Бромная кислота HBrO_4 существует лишь в водных растворах. По силе она близка к хлорной, но менее устойчива. По окислительной активности она сильнее хлорной и иодной кислот.

Иодная кислота HIO_4 из водных растворов выделяется в виде твердых кристаллогидратов $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответствующих *орто-иодной кислоте* H_5IO_6 , кристаллы которой хорошо растворяются в воде. Это слабая пятиосновная кислота, способная образовывать кислые и средние соли.

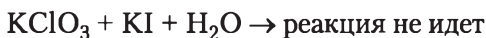
Сравнительная характеристика кислородсодержащих ионов и соединений хлора. В ряду $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ по мере увеличения степени окисления хлора устойчивость анионов возрастает, наиболее устойчив ион ClO_4^- . В соответствии с этим уменьшается их окислительная активность:



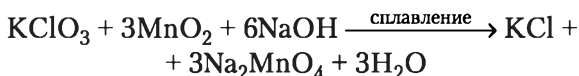
Так, гипохлориты вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие в любой среде:



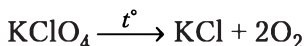
Хлораты проявляют окислительные свойства только в кислой среде:



Но при достаточно сильном нагревании (в расплавах) и в щелочной среде:



Окислительная же способность иона ClO_4^- в растворах практически не проявляется. При сильном нагревании перхлорат проявляет окислительные свойства за счет разложения с выделением кислорода:



По мере увеличения степени окисления хлора в ряду $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ сила кислот возрастает. Это можно объяснить тем, что с увеличением числа атомов кислорода прочность связи $\text{O}-\text{H}$ с определенным атомом кислорода ослабевает. HClO_4 является одной из самых сильных кислот.

Применение. Жидкий фтор, перхлораты аммония и калия (NH_4ClO_4 , KClO_4) используются как самые эффективные окислители в ракетном топливе, а также в производстве взрывчатых веществ.

Фторид водорода используется в органическом синтезе при получении фторопроизводных углеводородов с уникальными свойствами, например тефлона, обладающего исключительной стойкостью к различным химическим реагентам, фреонов (охлаждающих жидкостей). Плавиновая кислота находит широкое применение в качестве компонента травителей полупроводников,

для травления стекла, удаления песка с металлического литья, получения фторидов и т.д.

Хлор и гипохлориты применяют в качестве окислителя для обеззараживания питьевой воды, в самых разнообразных отраслях химической промышленности, в металлургии цветных металлов. Гипохлориты применяются также в качестве отбеливающего средства.

Соляная кислота HCl находит широкое применение в технике, медицине, лабораторной практике, в составе сложных растворителей (царская водка) для растворения полупроводников, золота, платины и т.д.

Трифторид хлора и тетрафторохлораты(III) применяются как фторирующие агенты. Бертолетову соль KClO_3 используют в производстве спичек и смесей для фейерверков. Хлорат натрия NaClO_3 применяется в качестве средства для борьбы с сорняками.

Соединения брома и иода в основном применяются в производстве лекарств, для различных синтезов и в химическом анализе. Иод применяется как антисептическое и кровоостанавливающее средство.

Иод — катализатор в органическом синтезе. Бромид и иодид серебра — компоненты светочувствительного слоя фотобумаги, иодид серебра — твердый электролит.

Иод и иодиды используются для получения материалов высокой степени чистоты (получение полупроводников, рафинирование титана, циркония и других тугоплавких металлов). Галогениды бора, фосфора, мышьяка и др. используются для получения полупроводников простого и сложного составов заданного типа проводимости, в качестве диффузантов при легировании полупроводниковых материалов для создания *p-n*-переходов.

Токсичность элементов. Все галогены и особенно их газобразные соединения токсичны. Токсичность уменьшается в ряду $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Соляная, плавиковая, бромоводородная кислоты сильно раздражают слизистые оболочки глаз, носа, верхних дыхательных путей и при попадании на кожу вызывают плохо заживающие болезненные язвы. Сильнее всего действует плавиковая кислота; острое отравление ею может наступить уже при концентрации 0,4 мг/л. Соли фтороводородной кислоты — протоплазматические яды, вызывающие также при попадании на кожу дерматиты. Доза в 0,23–0,45 г фторида натрия приводит к тяжелому отравлению, а доза 1 г в половине случаев приводит к смертельному исходу.

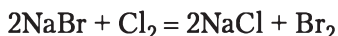
7.2. Образцы решения задач

Пример 1. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

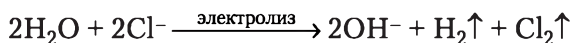
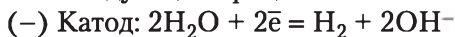


Решение.

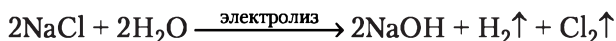
1. Хлорид натрия можно получить из бромида натрия, пропуская через его раствор газообразный хлор:



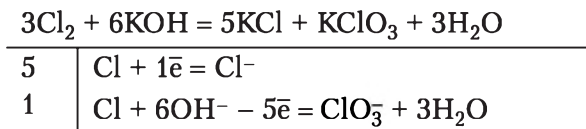
2. Хлор можно получить из хлорида натрия электролизом его раствора с инертными электродами. При этом на электродах протекают следующие процессы:



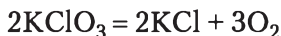
или



3. Хлорат калия KClO_3 может быть получен при пропускании хлора в раствор гидроксида калия при нагревании:

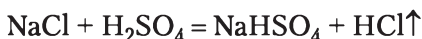


4. Хлорид калия образуется при разложении хлората калия:



Пример 2. Хлороводород, полученный сульфатным способом из хлорида натрия массой 11,7 г, пропустили через раствор нитрата серебра. Получили осадок массой 20,09 г. Определите выход хлороводорода.

Решение. При получении хлороводорода действием серной кислоты на хлорид натрия протекает реакция



Определяем количество молей хлорида натрия, взятого для реакции:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{11,7}{58,5} = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует:

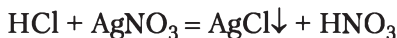
$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaCl}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Следовательно, при количественном выходе образовалось 0,2 моль хлороводорода.

Определяем массу HCl:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 36,5 = 7,3 \text{ г.}$$

Реакция хлороводорода с нитратом серебра протекает по уравнению:



Определяем количество молей хлорида серебра, выпавшего в осадок:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{20,09}{143,5} = 0,14 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что $n(\text{AgCl}) = n_p(\text{HCl})$, где $n_p(\text{HCl})$ — реально полученное количество вещества HCl. Следовательно:

$$n_p(\text{HCl}) = 0,14 \text{ моль.}$$

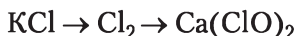
Определяем массу реально полученного хлороводорода:

$$m_p(\text{HCl}) = n_p(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,14 \cdot 36,5 = 5,11 \text{ г.}$$

Определяем выход продукта реакции (η), используя формулу:

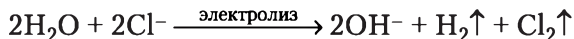
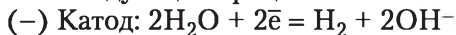
$$\eta(\text{HCl}) = \frac{m_p(\text{HCl})}{m(\text{HCl})} \cdot 100\% = \frac{5,11}{7,3} \cdot 100\% = 70\%.$$

Пример 3. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

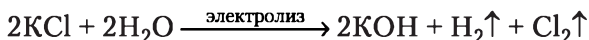


Решение.

1. Хлор можно получить из хлорида калия электролизом его раствора с инертными электродами. При этом на электродах протекают следующие процессы:



или



2. Гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ получают при взаимодействии хлора с гидроксидом кальция (гашеной известью):



Контрольные вопросы и задания¹

1. Как изменяются радиусы атомов, ионизационные потенциалы, сродство к электрону, электроотрицательность атомов, а также энергия химической связи и термическая устойчивость молекул в ряду галогенов?

2. Какие степени окисления проявляют галогены в своих соединениях? В чем состоит особенность фтора?

3. Укажите промышленные и лабораторные способы получения галогенов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Дайте сравнительную характеристику окислительно-восстановительных свойств галогенов на примерах различных реакций.

5. Укажите отношение фтора к следующим веществам: H_2S , SiO_2 , P_2O_5 , CO_2 .

6. Взаимодействует ли оксид фтора F_2O с водой и щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Как получают фтороводород в технике и в лаборатории? Из какого материала изготавливается аппаратура для его получения?

8. Напишите уравнения реакций получения всех галогеноводородов. Укажите особенности этих процессов.

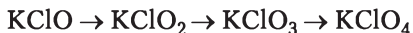
¹ Ответы на вопросы, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

9. Проанализируйте характер изменения окислительно-восстановительных и кислотных свойств в ряду галогеноводородов.

10. Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой и растворами щелочей (на холоду и при нагревании).

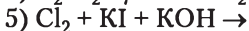
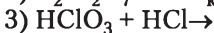
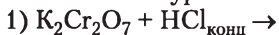
11. Укажите характер изменения силы кислот и окислительных свойств в рядах: $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ и $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HIO}$. Объясните причину.

12. Проанализируйте изменение степени гидролиза солей в ряду:



13*. Рассчитайте объем хлора (н.у.) и объем раствора гидроксида калия с его массовой долей 50% и плотностью 1,538 г/мл, необходимых для получения бертолетовой соли массой 250 г, если массовая доля ее выхода равна 88%.

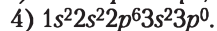
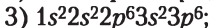
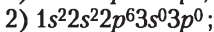
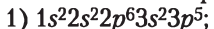
14. Напишите уравнения следующих реакций:



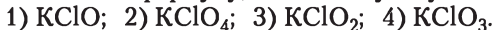
15*. Весь хлороводород, полученный действием избытка серной кислоты на хлорид калия массой 14,9 г, поглощен водой массой 200 г. Определите массовую долю хлороводорода в растворе, если выход его в реакции составил 70%.

Тесты

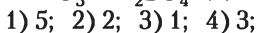
1. Укажите электронную формулу хлора в степени окисления +7:



2. Укажите формулу, соответствующую хлорату калия:



3. Укажите количество молей иода, выделяющегося в результате реакции $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$:



4. Укажите вещества, образующиеся в результате реакции $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}^t \rightarrow$:



5. Укажите, в какую степень окисления переходит иод при окислении его концентрированной HNO_3 :

- 1) +5; 2) +7; 3) -1; 4) +1.

6. Укажите, сколько молей соляной кислоты расходуется при реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow$:

- 1) 7; 2) 14; 3) 3; 4) 6.

7. Укажите, какое соединение фтора образуется при взаимодействии его с водой:

- 1) OF_2 ; 2) HF ; 3) F_2O_2 .

8. Укажите вещества, образующиеся в результате реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$:

- 1) $\text{HIO} + \text{H}_2\text{SO}_4$; 2) $\text{HI} + \text{SO}_2$;
3) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; 4) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

9. Укажите, в какую степень окисления переходит иод при взаимодействии иодида калия с иодатом калия в кислой среде:

- 1) +3; 2) +1; 3) +7; 4) 0.

10. Укажите, в какую степень окисления переходит хлор при его нейтрализации тиосульфатом натрия:

- 1) +7; 2) -1; 3) +1; 4) +3.

Глава 8

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIA

Общая характеристика элементов VIIIA-подгруппы. К VIIIA-подгруппе относятся благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радиоактивный радон.

Еще совсем недавно предполагалось, что инертные элементы (их старое название) не обладают свойством вступать в химические реакции и образовывать истинные соединения. Было известно, что аргон, криптон, ксенон могут образовывать так называемые кластры — молекулярные соединения — включения с водой, фенолом, толуолом и др., получающиеся в результате внедрения атомов криптона и ксенона в полости кристаллической структуры льда.

Замерзание воды, содержащей растворенный в ней под давлением Ar, Kr или Xe, приводит к захвату атомов газа расширенной решеткой типа льда, например,



где $x = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$.

Валентность инертных элементов считали «нулевой» и относили эти элементы к «нулевой» группе периодической системы.

Однако в начале 1960-х гг. химиками были получены соединения криптона, ксенона и радона с самыми активными окислителями, в частности с фтором. Степень окисления этих элементов в соединениях достигла восьми, что и послужило основанием отнести инертные элементы к главной подгруппе VIII группы. Их перестали называть «инертными», заменив название на «благородные».

Благородными элементами заканчивается каждый из периодов (кроме седьмого). Атомы их имеют устойчивую октетную конфигурацию — s^2p^6 , а для гелия — $1s^2$. Поэтому энергия ионизации этих элементов очень велика (табл. 8.1). Молекулы благородных газов моноатомны (отсутствуют неспаренные электроны).

Таблица 8.1

Свойства элементов VIIIA-подгруппы

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Радиус атома, Å	1,2	1,6	1,92	1,98	2,18	2,20

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °C	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Температура кипения, °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
Ионизационный потенциал, В	24,6	21,6	15,8	14,0	12,0	10,8
Плотность, г/л (0°C, 100 кПа)	0,14	0,7	1,4	2,9	4,5	7,7
Растворимость, мл в 1 л H ₂ O при 0°C	10	—	60	—	500	—
Содержание в атмосфере, % об.	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Цвет свечения при электрическом разряде	Зеленый	Оранжевый	Голубой	Зелено-желтый	Голубой	—

8.1. Благородные газы

Распространение в природе и получение благородных газов.

В природе встречаются исключительно в свободном состоянии: в воздухе, в минеральных водах, в природных газах (газы нефтяных скважин, вулканические газы).

Гелий можно обнаружить во всех минералах, обладающих радиоактивными свойствами, *радон* содержится в минеральных водах (радоновые воды). Различить их можно только по спектрам.

Все благородные газы присутствуют в атмосфере. Содержание *аргона* (0,9% об.) и *неона* ($2 \cdot 10^{-3}\%$) делает эти два элемента более распространенными, чем такие обычные элементы как мышьяк и висмут.

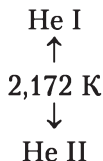
Ксенон и *радон* — наиболее редкие из элементов этой группы. Радон является продуктом радиоактивного распада и сам нестабилен.

Гелий — наиболее распространенный элемент в космосе, присутствует в атмосфере Солнца, звезд, метеоритах.

В *промышленности* гелий получают при глубоком охлаждении природных газов. При этом все компоненты газа замораживаются, а гелий остается в виде газа.

Физические и химические свойства. В 1938 г. Петр Леонидович Капица открыл уникальные свойства жидкого гелия при тем-

пературе ниже 2,172 К. Выше этой температуры существует He I, а ниже — He II:

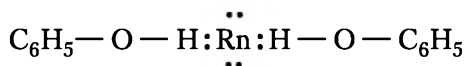


He II, по сравнению с He I, обладает :

- сверхтеплопроводностью (она в несколько миллионов раз выше, чем у He I);
- сверхтекучестью;
- сверхпроводимостью (его проводимость в 800 раз больше проводимости меди).

В точке перехода также резко изменяются теплоемкость, сжимаемость, поверхностное натяжение и другие физические свойства.

С 1968 г. были получены комплексные соединения аргона и радона с H_2O , H_2S , SO_2 , HCl , HBr , фенолом, ацетоном, например:



Атом инертного газа, имея четыре пары электронов, проявляет свойства донора, а водород присоединяемых молекул — свойства акцептора.

В 1962 г. Н. Бартлетту впервые удалось получить соединение ксенона *ионного* характера: $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$.

Начались поиски новых соединений, и они были получены.

Принципиальная возможность получения таких соединений опирается на изучение ионизационных потенциалов ряда элементов (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Ионизационные потенциалы некоторых элементов (В)

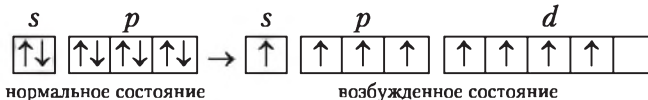
N	O	Cl	Ar	Kr	Xe	Rn
14,5	13,6	13,1	15,8	14,0	12,1	10,8

Если возможно оторвать один электрон от азота или хлора, то сильный окислитель вполне может оторвать один электрон от криптона, ксенона, радона, переведя их в ионы Kr^+ , Xe^+ , Rn^+ . Оторвать большее число электронов вряд ли возможно, судя по ионизационным потенциалам второй ступени (табл. 8.3).

Ионизационные потенциалы второй ступени для N₂ и Хе, В

Элемент	Ионизационный потенциал				
	<i>I</i> ₁	<i>I</i> ₂	<i>I</i> ₃	<i>I</i> ₄	<i>I</i> ₅
N ₂	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9
Хе	12,1	21,2	32,1	46,4	—

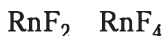
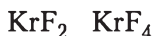
Возможно образование соединений за счет ковалентных связей, если перевести атомы инертных газов в возбужденное состояние (кроме гелия и неона, у которых нет свободных *d*-орбиталей):



При частичном возбуждении возможны валентности (только четные): +2, +4, +6 и максимально +8.

Возбуждение легче всего осуществить для Rn и труднее всего для Ar. Но, так как Rn радиоактивен ($T_{1/2} = 3,82$ дня), то впервые соединения были получены с ксеноном: $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ по аналогии с $\text{O}^+[\text{PtF}_6]^-$. В настоящее время разработана в основном химия ксенона, в некоторой степени — криптона и радона.

Хе, Kr, Rn реагируют только со фтором и проявляют степени окисления от 2 до 8. Получены фториды:



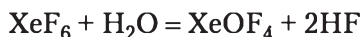
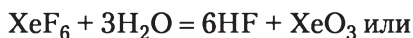
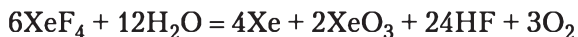
Молекулы типа XeF_2 имеют линейное строение, XeF_4 — форму квадрата, XeF_6 — форму октаэдра.

Эти соединения получают смешиванием инертного газа со F_2 в отношениях от 1 : 20 до 40 : 1, при нагреве до 350–700°C, облучении УФ-лучами или действии электрического разряда (при давлении от 0,1 до 500 атм.) Аппаратура для синтеза изготавливается из кварца, никеля или монель-металла (сплав) с сапфировыми окошками для визуального наблюдения за ходом реакции.

Свойства соединений VIIIA-подгруппы. Изучена в основном только химия ксенона. Для фторидов ксенона характерны:

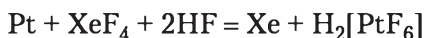
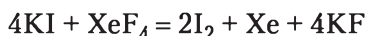
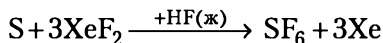
— *реакции гидролиза*



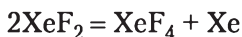


XeO_3 — взрывчатое вещество (опасно получать более 50 мг);

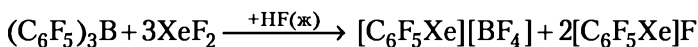
— *реакции окисления-восстановления* (все фториды ксенона — окислители):



— *реакции диспропорционирования*:



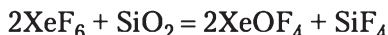
— *реакции комплексообразования*:



Также известны комплексные соединения фторидов ксенона с золотом и сурьмой. Подобные комплексы получены для KtF_2 .

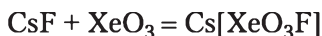
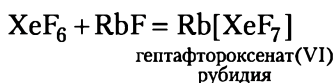
В 1963 г. У. Гамильтону и К. Маккенези удалось выделить белое кристаллическое вещество $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — перксенат натрия, где ксенон проявляет степень окисления +8.

Пара XeF_6 реагирует с кварцем с образованием жидкого оксофторида ксенона:



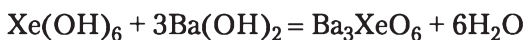
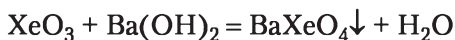
XeOF_4 — устойчивое соединение, бесцветная жидкость, легко подвергается гидролизу. Конечным продуктом гидролиза является XeO_3 (бесцветные нелетучие кристаллы).

XeF_6 и XeO_3 реагируют со фторидами щелочных металлов (кроме LiF) с образованием фтороксенатов и оксофторидов:

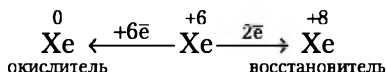


Кислотным характером обладают: XeF_6 , XeOF_4 , $\text{Xe}(\text{OH})_6$ (H_6XeO_6).

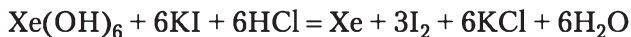
При взаимодействии оксида ксенона(VI) с гидроксидом бария образуется осадок (ксенат бария), напоминающий по составу сульфат бария (BaSO_4):



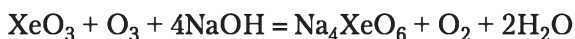
Соединения ксенона(VI) обладают окислительно-восстановительной двойственностью (ОВД):



При взаимодействии с сильным восстановителем Xe(VI) — окислитель:



При действии очень сильных окислителей Xe(VI) — восстановитель:



Гелий, неон, аргон не вступают в химическое взаимодействие даже со фтором.

Применение. Гелий применяют для создания инертной атмосферы в технологических процессах, при консервировании пищевых продуктов. Жидкий He как охладитель используют при низкотемпературных исследованиях. Плотность гелия вдвое больше, чем у водорода. Однако он намного безопаснее водорода, и поэтому используется для наполнения аэростатов и метеорологических зондов; кроме того, он применяется в космической технике. Смесь из 80% гелия и 20% кислорода используется в качестве искусственной атмосферы для дыхания водолазов. Преимуществом такой атмосферы является то, что гелий обладает гораздо меньшей растворимостью в крови, чем азот, и поэтому применение искусственной атмосферы позволяет избавить водолазов от «кессонной болезни» (вскипания крови из-за выделения растворенного в ней азота при быстром подъеме с больших глубин).

Гелий и аргон служат для создания инертной атмосферы при сварке. Кроме того, гелий применяется для создания защитной атмосферы при выращивании сверхчистых кристаллов германия и кремния.

Неон и аргон применяют в электротехнической промышленности для заполнения ламп, при прохождении электрического тока

они светятся: неон — красным, аргон — синим светом (реклама, маяки, световые надписи).

Смесь аргона с азотом ($\text{Ar} + \text{N}_2$) используют для заполнения обычных электроламп, еще лучше для этих целей подходят Кг и Хе (из-за меньшей теплопроводности).

Аргоном заполняют счетчики Гейгера.

Радон находит применение в радиотерапии в качестве источника α -частиц при облучении в медицинских целях.

8.2. Образцы решения задач

Пример 1. Почему элементы подгруппы VIIIA долго носили название «инертных газов»?

Решение. Все элементы этой подгруппы — газы, существуют в виде одноатомных молекул и почти не обладают реакционной способностью. Были получены только соединения со фтором, после чего эти газы получили название «благородных».

Пример 2. Для какого из элементов благородных газов получено больше всего химических соединений? В каких химических реакциях они могут участвовать?

Решение. Получены соединения благородных газов со фтором лишь для ксенона, криптона и радона. Более изучены свойства фторидов ксенона, где Хе проявляет степени окисления +2, +4, +6, +8. Для этих соединений были осуществлены реакции гидролиза, окисления-восстановления (все фториды ксенона — окислители), реакции диспропорционирования и комплексобразования.

Контрольные вопросы и задания

1. Рассмотрите распространенность благородных газов в природе и историю их открытия. Какой из газов самый распространенный?

2. Как получают благородные газы?

3. Какими уникальными физическими свойствами обладает жидкий гелий?

4. Какой из элементов VIIIA подгруппы радиоактивен?

5. Сопоставьте ионизационные потенциалы азота и хлора с ионизационными потенциалами криптона, ксенона, радона. Какие выводы из этого сопоставления легли в основу поисков химических соединений благородных газов?

6. Кем впервые было синтезировано соединение ксенона со фтором ионного характера?

7. Какие степени окисления проявляет ксенон в синтезированных фторидах ксенона?

8. Какие типы реакций характерны для фторидов ксенона?

9. Какими способами можно получить перксенаты?

10. Какие продукты образуются при гидролизе XeF_6 ?

11. Какую функцию выполняют фториды ксенона в окислительно-восстановительных реакциях?

12. Почему атомы гелия и неона не проявляют степеней окисления +2, +4 и др.?

13. Какую степень окисления проявляет ксенон в соединении перксената натрия?

14. Какими химическими свойствами (основными, кислотными, амфотерными) обладают соединения ксенона в степени окисления(VI)?

15. Рассмотрите применение благородных газов.

Тесты

1. Укажите, какие из благородных газов не вступают в химическое взаимодействие даже со фтором:

- 1) He, Ne, Ar; 2) He, Rn;
3) Rn, Ar; 4) Rn, Kr, He.

2. Выберите, какие из благородных газов применяют для создания сверхнизких температур в химических экспериментах:

- 1) He, Rn; 2) He; 3) Rn, Ar; 4) Rn, Kr, He.

3. Укажите, у какого из элементов благородных газов самый высокий потенциал ионизации:

- 1) Rn; 2) Ar; 3) Kr; 4) He.

4. Выберите, какие из благородных газов наиболее редко встречаются в природе:

- 1) He, Rn; 2) Rn, Ar; 3) Kr, He; 4) Xe, He.

5. Укажите, какую форму имеет молекула XeF_4 :

- 1) октаэдрическую;

- 2) тетраэдрическую;
- 3) линейную;
- 4) квадратную.

6. Укажите продукты гидролиза дифторида ксенона: $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

- 1) $\text{XeO}_3 + \text{HF} + \text{O}_2$;
- 2) $\text{Xe} + \text{HF} + \text{O}_2$;
- 3) $\text{XeO}_3 + \text{HF}$;
- 4) $\text{XeO}_3 + \text{Xe} + \text{HF}$.

7. Выберите, по какой из реакций получается оксифторид ксенона:

- 1) $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_2 + \text{HF} + \text{O}_2$;
- 2) $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF} + \text{XeO}_3 + \text{O}_2$;
- 3) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + \text{HF}$;
- 4) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3\text{F} + \text{O}_2$.

8. Укажите, какие из приведенных соединений благородных газов являются взрывчатыми веществами:

- 1) XeF_2 ; 2) XeOF_4 ; 3) XeF_4 ; 4) XeO_3 .

9. Укажите, какая формула отвечает перксенату натрия:

- 1) Na_2XeO_3 ; 2) Na_4XeO_6 ; 3) Na_3XeO_4 ; 4) Na_4XeO_4 .

10. Гидроксид ксенона(VI) $\text{Xe}(\text{OH})_6$ в окислительно-восстановительных реакциях проявляет свойства:

- 1) только окислительные;
- 2) только восстановительные;
- 3) безразличные;
- 4) ОВД.

Лабораторные работы «Химические свойства p-элементов и их соединений»

Работа № 2. Бор. Алюминий

Приборы и реактивы. Штатив для пробирок, пробирки, палочки стеклянные, фарфоровые чашки, спиртовка.

Алюминий (фольга), лакмус (нейтральный), этиловый спирт.

Растворы: тетрабората натрия (насыщенный раствор: 34 г буры на 100 г воды), серной кислоты (кон. $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), соляной кислоты (кон. $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$, 2 н.), азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), гидроксида натрия (2 н., 30%-ный), хлорида бария (0,5 н.), хлорида алюминия (0,5 н.), нитрата серебра (0,5 н.), карбоната натрия (0,5 н.), сульфида натрия (0,5 н.).

Опыт 1. Получение борной кислоты

В пробирку внести 5 капель насыщенного раствора тетрабората натрия (буры), подогреть и осторожно добавить 2–3 капли концентрированного

раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). По мере остывания раствора отметить выделение кристаллов борной кислоты и их цвет. Каплю раствора борной кислоты нанести на синюю лакмусовую бумажку. Отметить изменение цвета. Какую реакцию среды имеет полученный раствор?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции получения борной кислоты, учитывая, что в реакции участвует вода.

Опыт 2. Гидролиз тетрабората натрия

В пробирку внести 5 капель раствора тетрабората натрия, добавить 2–3 капли нейтрального лакмуса. Отметить изменение окраски. Какую реакцию среды имеет раствор? Написать уравнение реакции гидролиза по ступеням.

Опыт 3. Получение малорастворимых метаборатов бария и серебра

В две пробирки внести по 3–4 капли насыщенного раствора тетрабората натрия и добавить по каплям растворы: в первую — соли бария, во вторую — соли серебра до образования осадков. Отметить цвет осадков. Написать соответствующие молекулярные и ионные уравнения, учитывая, что в реакции участвует вода и в результате образуются борная кислота и соответствующие метабораты.

Опыт 4. Качественная реакция на борат-ион

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В фарфоровую чашку внести 5 капель насыщенного раствора тетрабората натрия (буры), подогреть и осторожно добавить 2–3 капли концентрированного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), добавить 5–6 капель этилового спирта. Смесь тщательно размешать стеклянной палочкой, поджечь выделяющийся борноэтиловый эфир. Отметить специфическую окраску пламени. Написать уравнения реакций получения борной кислоты, образования и горения борноэтилового эфира, учитывая, что роль концентрированной серной кислоты заключается в связывании воды и подавлении гидролиза эфира.

Опыт 5. Отношение алюминия к кислотам и щелочам

В три пробирки поместить по маленькому кусочку алюминиевой фольги и добавить по 5–8 капель: в одну из них концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), в другую — концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), в третью — 30%-ного раствора едкого натра. В каких пробирках на холоду происходит реакция? Пробирку с азотной кислотой осторожно (под тягой!) нагреть и наблюдать выделение бурого газа. Почему азотная кислота не реагирует с алюминием на холоду? Нагреть пробирку с раствором щелочи. Отметить бурное выделение бесцветного газа. Какой это газ? Написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 6. Получение гидроксида алюминия и изучение его свойств

В две пробирки внести по 4–5 капель раствора хлорида алюминия и осторожно добавить по 1 капле 2 н. раствора едкого натра. Наблюдать

образование осадка гидроксида алюминия. К полученному осадку добавить по 3–5 капель растворов: в одну пробирку — 2 н. соляной кислоты, в другую — 2 н. едкого натра. Наблюдать растворение осадков в обеих пробирках.

Сделать вывод о характере гидроксида алюминия. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций получения гидроксида алюминия и растворения его в кислоте и щелочи. Назвать полученные соединения. Написать схему равновесия в насыщенном растворе гидроксида алюминия. В виде каких ионов существует алюминий в кислой и щелочной средах?

Опыт 7. Гидролиз солей алюминия

а) Гидролиз хлорида алюминия.

В пробирку внести 5–6 капель нейтрального лакмуса и 1–3 капли раствора хлорида алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения первой и второй ступеней гидролиза. Указать реакцию среды и объяснить, почему гидролиз данной соли не идет до конца. Назвать образующиеся соли и указать их тип. Указать методы усиления и ослабления гидролиза этой соли.

б) Влияние карбоната и сульфида натрия на гидролиз хлорида алюминия

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В две пробирки внести по 5–8 капель раствора хлорида алюминия, затем в первую пробирку добавить такой же объем раствора карбоната натрия, а во вторую — сульфида натрия. Отметить образование осадка в обеих пробирках и, наряду с этим, в первой пробирке выделение газа, а во второй — появление запаха сероводорода. Чем обусловлено протекание гидролиза до конца? Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза. Сделать вывод о невозможности получения карбоната и сульфида алюминия в водных растворах.

Работа № 3. Кремний. Германий

Приборы и реактивы. Пробирки тугоплавкие, штатив для пробирок, микробаня (водяная), стаканы стеклянные, палочки стеклянные, фарфоровые тигли, пипетки капельные, игла, спиртовка, щипцы, защитные очки, экран, фильтровальная бумага, воск или парафин.

Магний (порошок), кварцевый песок SiO_2 , оксид магния MgO , диоксид германия GeO_2 , фторид натрия NaF , дистиллированная вода, лакмус (нейтральный), фенолфталеин.

Растворы: соляной кислоты (2 н.), уксусной кислоты (2 н.), гидроксида натрия (5 н.), силиката натрия (10%-ный), хлоридов аммония, кальция (0,5 н.), нитратов кобальта, свинца (0,5 н.), сульфата меди (0,5 н.).

Опыт 1 (демонстрационный). Получение аморфного кремния восстановлением диоксида кремния металлическим магнием

Получение аморфного кремния основано на реакции

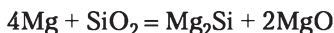


Реакция протекает очень бурно. Чтобы замедлить ее и предупредить образование силицида магния, который в присутствии HCl образует силан SiH₄, опыт проводят при избытке SiO₂.

Для наблюдения за опытом следует пользоваться защитными очками!

В тугоплавкую пробирку внести 3—4 г тщательно перемешанной смеси, состоящей из трех компонентов: кварцевого песка (15 г), порошка магния (12 г) и оксида магния (6 г). Смесь подогреть и наблюдать за реакцией, которая протекает с выделением тепла и света. После охлаждения пробирки полученный аморфный кремний отделить от оксида магния путем растворения MgO в 2 н. растворе соляной кислоты.

Следует знать, что при избытке металлического магния образуется силицид:



Взаимодействие силицида с раствором HCl сопровождается выделением силана, самовоспламеняющегося на воздухе с образованием SiO₂.

Написать уравнение реакции взаимодействия силицида магния с соляной кислотой, а также уравнение реакции горения силана.

Опыт 2. Получение геля кремниевой кислоты

Гидраты кремнезема $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ являются смесью метакремниевой H₂SiO₃, ортокремниевой H₄SiO₄ и поликремниевых $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ кислот. Они легко образуют коллоидные растворы. Кислоты с большим содержанием атомов кремния имеют вид бесцветного студня (геля), труднорастворимого в воде. При высушивании геля образуются пористые продукты (силикагели), применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

В пробирку с раствором силиката натрия (5 капель) внести 6—7 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Тщательно перемешать раствор стеклянной палочкой и отметить образование геля кремниевой кислоты. Написать уравнение соответствующей реакции.

Опыт 3. Гидролиз силиката натрия

В пробирку внести 3—5 капель раствора силиката натрия и 1 каплю фенолфталеина. Отметить изменение окраски индикатора. Какую реакцию среды имеет раствор?

Написать уравнение реакции гидролиза силиката натрия, учитывая, что в результате образуется дисиликат натрия.

Опыт 4. Гидролиз силиката натрия в присутствии хлорида аммония

В пробирку с раствором силиката натрия (3—5 капель) добавить равный объем 0,5 н. раствора хлорида аммония и 3 капли фенолфталеина. Отметить образование осадка, дать его название. Изменилась ли окраска раствора?

Написать уравнение реакции взаимодействия растворов силиката натрия и хлорида аммония. Какое влияние оказывает хлорид аммония на процесс гидролиза силиката натрия?

Опыт 5. Получение труднорастворимых силикатов

В четыре пробирки внести по 3–5 капель растворов следующих солей: в первую — хлорида кальция; во вторую — нитрата кобальта; в третью — нитрата свинца и в четвертую — сульфата меди. Добавить в каждую из пробирок по 2–3 капли раствора силиката натрия до образования осадков. Отметить цвета осадков. Написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 6 (демонстрационный). Травление силикатного стекла фтороводородной кислотой

На покрытый слоем воска или парафина стеклянный предмет нанести рисунок с помощью металлической иглы, затем обработать поверхность 10%-ным раствором фтороводородной (плавиковой) кислоты. Вместо HF можно брать смесь, содержащую 1,5 г NaF в 10 мл 2 н. уксусной кислоты.

Операция травления продолжается 5–7 мин. После окончания травления предмет тщательно промыть водой и удалить воск или парафин механическим путем или растворением в спирте, бензине или скипидаре. Отметить на поверхности стекла появление рисунка вследствие вытравливания стекла фтороводородной кислотой на обнаженных участках.

Написать уравнение реакции взаимодействия стекла (SiO_2) с плавиковой кислотой.

Опыт 7. Определение химической природы диоксида германия

а) Растворение диоксида германия в воде.

В две пробирки внести по 10 капель дистиллированной воды и по 1 капле нейтрального лакмуса. Первую пробирку оставить в качестве контрольной; во вторую пробирку добавить небольшое количество (на кончике микрошпателя) GeO_2 . Содержимое пробирки тщательно перемешать. Сравнить окраску растворов в обеих пробирках. Какую реакцию среды имеет раствор диоксида германия в воде? Написать уравнение реакции взаимодействия диоксида германия с водой.

б) Получение раствора германата натрия.

В пробирку на кончике микрошпателя внести небольшое количество диоксида германия и добавить 5–7 капель 5 н. раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки тщательно перемешать. Пробирку нагреть до растворения осадка. Объяснить, почему произошло растворение осадка.

Написать уравнение соответствующей реакции. Каким характером обладает диоксид германия?

Работа № 4. Олово. Свинец

Приборы и реактивы. Штатив для пробирок, спиртовка, фарфоровый тигель, фильтровальная бумага, иодкрахмальная бумага.

Олово (гранулированное), цинк (пластинка), алюминий (пластинка), свинец, диоксид свинца, сухая соль хлорид олова(II), дистиллированная вода.

Растворы: серной кислоты (кон. $\rho = 1,84$ г/см³, 2 н.), соляной кислоты (кон. $\rho = 1,19$ г/см³, 2 н., 1 : 4), азотной кислоты ($\rho = 1,4$ г/см³, 2 н.), гидроксида натрия (2 н., 40%-ный), хлоридов натрия и олова(II) (0,5 н.), нитрата

свинца (0,5 н.), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,5 н.), бихромата калия (0,5 н.), иодида калия (0,5 н.), $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 н.), сульфата хрома(III) (0,5 н.), сульфата, карбоната, сульфида и ацетата натрия (0,5 н.).

Опыт 1. Взаимодействие олова с концентрированными кислотами

В три цилиндрические пробирки поместить по маленькому кусочку металлического олова, добавить по 2–4 капли концентрированных растворов кислот: в первую — соляной ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); во вторую — серной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); в третью — азотной ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Отметить, как реагирует олово с кислотами на холоде. Осторожно нагреть каждую пробирку пламенем спиртовки. Как реагирует олово с кислотами при нагревании? Написать уравнения соответствующих реакций взаимодействия олова с концентрированными кислотами, учитывая, что:

— при взаимодействии олова с соляной кислотой получается соединение олова(II);

— при взаимодействии с концентрированной серной кислотой олово окисляется до четырехвалентного состояния, а серная кислота восстанавливается до сернистого ангидрида SO_2 ;

— при действии концентрированной азотной кислоты (нагревание) образуется оловянная кислота сложного состава $xSnO_2 \cdot yH_2O$, которая выделяется в виде белого осадка. При составлении уравнения реакции написать формулу метаоловянной кислоты в виде H_2SnO_3 .

Опыт 2. Получение гидроксида олова(II) и исследование его отношения к кислотам и щелочам

В две пробирки внести по 2–4 капли раствора хлорида олова(II) и осторожно добавлять по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до появления белого осадка. К полученному осадку гидроксида олова добавить 2 н. растворов: в первую — 2–4 капли соляной кислоты, во вторую — избыток гидроксида натрия. Что происходит с осадком в каждой пробирке? Сделать вывод о характере гидроксида олова(II).

Написать уравнения реакций получения гидроксида олова и взаимодействия его с кислотой и щелочью. Назвать полученные соединения олова.

Написать схему равновесия в растворе гидроксида олова(II). В виде каких ионов двухвалентное олово существует: а) в кислой среде, б) в щелочной среде?

Опыт 3. Гидролиз солей олова(II)

В пробирку поместить 2–3 кристаллика сухой соли хлорида олова(II), добавить 2–3 капли воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворить соль. К полученному прозрачному раствору добавить еще несколько капель воды до образования белого осадка.

Написать уравнение реакции гидролиза хлорида олова(II). Какое вещество находится в осадке? Каким образом можно уменьшить степень гидролиза этой соли? Проверить свое заключение на опыте. Что при этом наблюдается?

Опыт 4. Восстановительные свойства соединений олова(II). Восстановление железа(III)

В две пробирки внести по 1—3 капли растворов хлорида железа(III) и гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Добавить по 5—10 капель воды. Одну пробирку оставить в качестве контрольной; в другую пробирку добавить 2—4 капли раствора хлорида олова(II). Сравнить окраску растворов в обеих пробирках. Чем объяснить разницу в окраске?

Написать уравнение реакции восстановления хлорида железа(III) хлоридом олова(II) и взаимодействия получившегося хлорида железа(II) с $K_3[Fe(CN)_6]$.

Опыт 5. Вытеснение свинца из раствора его соли более активными металлами

Взять две пробирки с 5—6 каплями раствора нитрата свинца. В первую пробирку опустить пластинку цинка, во вторую — хорошо очищенную пластинку алюминия. Отметить появление кристаллов свинца на поверхности металлов.

Написать уравнения соответствующих реакций. Найти величины стандартных электродных потенциалов для Al, Zn, Pb и сопоставить с результатами опыта. Сравнить величины стандартных электродных потенциалов Pb и Cu. Можно ли получить металлический свинец, действуя на раствор его соли медью? Проверить заключение на опыте.

Опыт 6. Взаимодействие свинца с разбавленными кислотами

В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца и добавить по 5—8 капель 2 н. растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной, в третью — азотной. Что наблюдается? Нагреть пробирки на небольшом пламени горелки. Во всех ли пробирках идет реакция? После охлаждения растворов добавить к ним по 2—3 капли раствора иодида калия — реакция на ион свинца Pb^{2+} . В какой из пробирок выпал желтый осадок иодида свинца?

С какой кислотой взаимодействует свинец? Какой газ выделяется при этом? Написать уравнения реакции взаимодействия свинца с азотной кислотой и качественной реакции на ион Pb^{2+} . Почему свинец практически не растворяется в соляной и серной кислотах?

Опыт 7. Получение малорастворимых солей свинца(II)

Приготовить в штативе шесть пробирок, внести в них по 3—4 капли раствора нитрата свинца и добавить по такому же количеству растворов следующих солей: в первую — хлорида натрия, во вторую — сульфата натрия, в третью — хромата калия, в четвертую — ацетата натрия, в пятую — сульфида натрия, в шестую — карбоната натрия. Отметить, в каких пробирках выпал осадок, указать цвет каждого осадка.

Написать уравнения реакций получения малорастворимых солей свинца, учитывая, что осадок в последней пробирке является основной солью свинца $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ и образуется при участии воды.

Опыт 8. Получение гидроксида свинца(II) и изучение отношения его к кислотам и щелочам

В две пробирки внести по 2—3 капли раствора нитрата свинца и добавить в каждую по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида свинца(II). Отметить цвет полученного осадка гидроксида свинца. Определить отношение гидроксида свинца к кислотам и щелочам, для чего в одну из пробирок добавить несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, в другую — 2 н. раствора едкого натра до растворения осадков.

Написать уравнения реакций получения гидроксида свинца(II) и его взаимодействия с кислотой и щелочью. В виде каких ионов может существовать двухвалентный свинец в растворе при $\text{pH} < 7$ и $\text{pH} > 7$?

Опыт 9. Отношение диоксида свинца к кислотам и щелочам

В фарфоровый тигель поместить два микрошпателя порошка диоксида свинца и 10—15 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Содержимое тигля нагревать на асбестированной сетке небольшим пламенем горелки в течение 2—3 мин. После охлаждения раствора осторожно пипеткой отделить в чистую пробирку 5—10 капель прозрачного раствора плюмбата натрия от непрореагировавшего осадка диоксида свинца. К раствору плюмбата натрия добавить по каплям концентрированную соляную кислоту до появления желтой окраски, характерной для тетрахлорида свинца. Выделение хлора определить по запаху и посинению влажной иодкрахмальной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки. Отметить образование белого осадка малорастворимого хлорида свинца(II).

Написать уравнения реакций:

- получения плюмбата натрия Na_2PbO_3 при взаимодействии диоксида свинца с гидроксидом натрия;
- получения тетрахлорида свинца и его разложения. Какие данные опыта подтверждают амфотерный характер диоксида свинца?

Опыт 10. Окислительные свойства соединений свинца(IV)

а) Окисление сульфата железа(II).

В пробирку внести 1 микрошпатель диоксида свинца, 3—5 капель 2 н. раствора серной кислоты и 5—6 капель свежеприготовленного раствора соли Мора (сульфата железа(II) аммония). Пробирку осторожно нагреть до частичного растворения диоксида и получения белого осадка сульфата свинца(II). С помощью качественной реакции на ион Fe^{3+} убедиться, что ион Fe^{2+} перешел в ион Fe^{3+} . С этой целью на полоску фильтровальной бумаги поместить 2—3 капли исследуемого раствора, подействовать на него каплей раствора гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Появление на фильтровальной бумаге синего пятна берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ укажет на присутствие в исследуемом растворе иона Fe^{3+} .

Написать уравнения следующих реакций:

- взаимодействия диоксида свинца с сульфатом железа(II) в кислой среде, учитывая, что сульфат свинца(II) нерастворим в воде. Какую функцию выполняет диоксид свинца?
- качественной реакции на ион Fe^{3+} .

б) Окисление сульфата хрома(III) в щелочной среде.

В пробирку поместить 1 микрошпатель порошка диоксида свинца и 10 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку закрепить в штативе и осторожно нагреть. В горячий раствор внести 2 капли раствора сульфата хрома(III) и снова нагреть пробирку. Отметить появление желтой окраски, характерной для хромат-иона CrO_4^{2-} .

Запись данных опыта. Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что хромат и сульфат свинца(II), не растворимые в воде, растворяются в щелочах.

Работа № 5. Азот. Фосфор. Сурьма. Висмут

Приборы и реактивы. Пробирки, фарфоровая чашка, баня, воронка, фильтр, штатив, стеклянная палочка, лакмусовая бумага.

Цинк (порошок), оксид сурьмы(III), висмутат натрия, нитрат свинца, нитрат калия, фосфат натрия, дигидрофосфат натрия. Водный раствор аммиака (25%-ный), бромная вода, крахмальный клейстер.

Растворы: серной кислоты (2 н. и концентрированный, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), азотной кислоты (1 н., 2 н. и концентрированный, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), соляной кислоты (концентрированный, $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), уксусной кислоты (2 н.), гидроксида натрия (2 н.), фосфата натрия (0,5 н.), перманганата калия (0,5 н.), нитрита калия (0,5 н. и насыщенный), нитрата калия (0,5 н.), иодида калия (0,1 н.), бихромата калия (0,5 н.), хлорида аммония (0,5 н.), нитрата серебра (0,5 н.), хлорида висмута (0,5 н.), хлорида олова(II) (0,5 н.), сульфата марганца(II).

Опыт 1. Восстановительные свойства аммиака

В пробирку внести 2—3 капли бромной воды и 1—2 капли 25%-го раствора аммиака. Отметить характерные признаки течения реакции.

Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется бромом до свободного азота.

Опыт 2. Гидролиз солей аммония

В пробирку внести 5 капель раствора хлорида аммония и добавить столько же нейтрального раствора лакмуса. Отметить окраску раствора. Какую реакцию среды имеет раствор хлорида аммония?

Написать молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли.

Опыт 3. Свойства азотистой кислоты и нитритов

а) Взаимодействие нитрита калия с серной кислотой.

Внести в пробирку 3—4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавить одну каплю концентрированного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Отметить появление в растворе быстро исчезающей голубой окраски (N_2O_3) и цвет выделяющегося газа.

Чем обусловлено появление голубой окраски? Какой газ выделяется? Написать уравнения реакций:

- взаимодействия нитрита калия с серной кислотой;
- обезвреживания азотистой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты;
- разложения азотистого ангидрида.

б) Взаимодействие нитрита калия с иодидом калия.

В пробирку внести по 2—3 капли растворов нитрита калия, 2 н. раствора серной кислоты и иодида калия. Отметить изменение окраски раствора. Чем оно обусловлено? Написать соответствующее уравнение реакции, учитывая, что в результате получается оксид азота(II). Какую роль выполняет нитрит калия в данном окислительно-восстановительном процессе? Какова роль серной кислоты?

в) Взаимодействие нитрита калия с перманганатом калия.

В пробирку внести 2—3 капли раствора перманганата калия (KMnO_4), добавить 1—2 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2—3 капли раствора нитрита калия. Отметить изменение окраски раствора и указать причину этого изменения.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что ион MnO_4^- переходит в Mn^{2+} . Какую роль выполняют перманганат калия и нитрит калия в данном окислительно-восстановительном процессе?

Опыт 4. Качественное определение ионов азота

а) Определение в растворах иона NH_4^+ .

В пробирку внести по 2—3 капли раствора хлорида аммония и 2 н. раствора гидроксида натрия. Слегка нагреть пробирку и над ее отверстием подержать влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки можно убедиться в выделении аммиака и образовании NH_4OH .

Написать уравнение соответствующей реакции.

б) Определение в растворах нитрат-ионов (NO_3^-).

В пробирку внести 6—8 капель раствора нитрата калия, добавить 1—2 кусочка металлического цинка и 3—4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты, затем внести в пробирку 2—3 капли раствора иодида калия. Отметить изменение окраски раствора при добавлении к содержимому пробирки 1 капли раствора крахмала.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в слабосредой среде нитрат-ионы восстанавливаются цинком до нитрит-ионов.

В свою очередь нитрит-ионы окисляют ионы I^- до свободного иода I_2 , присутствие которого обнаруживается по посинению крахмала.

Опыт 5. Получение фосфатов металлов

В две пробирки внести по 3—4 капли растворов: в первую хлорида железа(III), во вторую — сульфата алюминия. Добавить в каждую из пробирок по 2—3 капли растворов ацетата и фосфата натрия. Отметить выпадение осадков и их цвет. Написать молекулярные и ионные уравнения получения солей.

Опыт 6. Гидролиз фосфатов

В три пробирки внести 5 капель раствора нейтрального лакмуса. Одну из пробирок оставить в качестве контрольной, в другую добавить микрошпателем фосфат натрия, в третью — столько же дигидрофосфата натрия. Содержимое пробирок тщательно перемешать до полного растворения солей. Сравнить окраску растворов во всех пробирках. Какую реакцию

среды имеют растворы фосфата и дигидрофосфата натрия? Чем объясняется такая разница?

Написать молекулярное и ионное уравнения гидролиза соли.

Опыт 7. Качественная реакция на фосфат-ион (PO_4^{3-})

В пробирку внести по 1–2 капли растворов фосфата натрия и нитрата серебра, отметить образование характерного желтого осадка фосфата серебра. Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в азотной кислоте и водном растворе аммиака.

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия фосфата натрия с нитратом серебра и растворения фосфата серебра в азотной кислоте и в водном растворе аммиака.

Опыт 8. Свойства оксида сурьмы(III)

В две пробирки поместить по несколько крупинок оксида сурьмы(III) и добавить по 5–6 капель концентрированных растворов: в первую — щелочи, во вторую — соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Отметить растворение осадков в обеих пробирках. Растворы сохранить для опыта 9.

Каким характером обладает оксид сурьмы(III)? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия оксида сурьмы(III) со щелочью и кислотой. Назвать полученные соединения сурьмы(III).

Опыт 9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств

К полученным в опыте 8 растворам солей сурьмы(III) добавлять по каплям 2 н. растворы: в первую пробирку с раствором антимолида натрия — соляной кислоты, во вторую с раствором хлорида сурьмы(III) — щелочи до выпадения осадков и далее до полного их растворения.

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций получения гидроксида сурьмы(III) из солей сурьмы катионного и анионного типов, а также растворения гидроксида сурьмы(III). Написать схему равновесия в водном растворе гидроксида сурьмы(III).

Опыт 10. Получение гидроксида висмута(III) и исследование его свойств

В две пробирки внести по 2–3 капли 0,5 н. раствора хлорида висмута и по каплям 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида висмута. К полученному осадку в одну из пробирок добавить 2 капли 2 н. раствора щелочи, в другую — 2 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Что произошло с осадком в каждой из пробирок?

Сделать вывод о свойствах гидроксида висмута(III) и написать уравнения соответствующих реакций.

Опыт 11. Окислительно-восстановительные свойства соединений висмута(III)

а) Взаимодействие хлорида висмута(III) с хлоридом олова(II).

В пробирку внести 1 каплю 0,5 н. раствора хлорида олова(II) и по каплям 2 н. раствора щелочи до выпадения вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и по-

следующего его растворения в избытке щелочи с образованием станнита натрия Na_2SnO_2 . К полученному раствору станнита натрия добавить 1 каплю раствора хлорида висмута(III). Отметить выпадение черного осадка висмута.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что процесс протекает в щелочной среде и ион Sn^{2+} переходит в ион SnO_3^{2-} . Какую роль выполняет Bi^{3+} в данном окислительно-восстановительном процессе?

б) Взаимодействие хлорида висмута(III) с бромной водой.

В пробирку внести 1–2 капли раствора хлорида висмута(III), 3–5 капель 2 н. раствора щелочи и 5–6 капель бромной воды. Нагреть содержимое пробирки на слабом пламени горелки до образования светло-коричневого осадка.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что процесс протекает в щелочной среде и ион Bi^{3+} переходит в малорастворимый в воде метависмутат натрия (NaBiO_3). Какую роль выполняет Bi^{3+} в данном окислительно-восстановительном процессе?

Опыт 12. Окислительные свойства соединений висмута(V)

Поместить в пробирку микрошпатель висмутата натрия, 1–2 капли раствора сульфата марганца и 2–3 капли 2 н. раствора азотной кислоты, отметить изменение окраски раствора и растворение метависмутата натрия.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что процесс протекает в кислой среде и ион Mn^{2+} переходит в ион MnO_4^- с образованием марганцевой кислоты HMnO_4 (появление характерной малиновой окраски), а висмутат натрия — в Bi^{3+} . Какую роль выполняет висмутат натрия в данном окислительно-восстановительном процессе? Может ли висмутат натрия быть восстановителем?

Работа № 6. Сера

Приборы и реактивы: вытяжной шкаф, штатив, газоотводная трубка с пробой, держатель для пробирок, микрошпатель, пипетка, спиртовка.

Сульфид железа(II), сульфид калия, сульфит натрия, сульфит аммония, иодид калия (кристаллические). Хлорная вода, бромная вода, дистиллированная вода, сероводородная вода (свежеприготовленная).

Растворы: азотной кислоты (2 н. и $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), серной кислоты (2 н. и $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), соляной кислоты (плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$), сернистой кислоты (2 н. свежеприготовленный), хлорида натрия (0,5 н.), хлорида кальция (0,5 н.), хлорида железа(III) (0,5 н.), хлорида бария (0,5 н.), нитрата свинца (0,5 н.), нитрата серебра (0,5 н.), сульфата марганца (0,5 н.), сульфата хрома(III) (0,5 н.), сульфида аммония (0,5 н.), тиосульфата натрия (0,5 н.), персульфата аммония (0,5 н.), сульфата меди (0,5 н.), перманганата калия (0,5 н.), бихромата калия (0,5 н.), соли Мора (0,5 н. свежеприготовленный), гидроксида натрия (2 н.), лакмуса (нейтральный).

При разбавлении концентрированной серной кислоты водой происходит выделение большого количества тепла вследствие гидратации, поэтому при получении разбавленных растворов необходимо кислоту тонкой струей приливать к воде при непрерывном помешивании.

Все опыты проводить в вытяжном шкафу!

Опыт 1. Получение сероводорода и изучение его свойств.

а) Получение сероводорода и растворение его в воде.

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В одну из трех пробирок поместить микрошпатель сульфида железа(II), добавить 5–6 капель концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепить в штативе и слегка подогреть. Опустить газоотводную трубку в другую пробирку, на 1/3 наполненную дистиллированной водой, подкрашенной 2–3 каплями нейтрального раствора лакмуса. Отметить изменение окраски содержимого пробирки. Перенести газоотводную трубку в третью пробирку, наполненную наполовину водой, получить раствор сероводорода в воде и сохранить его для опытов 1б, 2 и 3.

Написать уравнение реакции получения сероводорода. Какую реакцию среды имеет раствор сероводорода в воде?

б) Восстановительные свойства сероводорода.

В четыре пробирки внести по 4–5 капель растворов: в первую — перманганата калия (KMnO₄), во вторую — бихромата калия (K₂Cr₂O₇), в третью — бромной воды (Br₂), в четвертую — хлорида железа(III). В первую и вторую пробирки добавить по 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты, затем в каждую из трех пробирок добавить по каплям полученную в опыте 1а сероводородную воду до помутнения растворов и изменения их окраски.

Объяснить причину помутнения и изменения окраски растворов. Методом ионно-электронного баланса написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что первые две протекают в кислой среде, и что перманганат- и бихромат-ионы, а также ион железа(III) восстанавливаются соответственно до катионов Mn²⁺, Cr³⁺ и Fe²⁺.

Опыт 2. Сульфиды металлов, их получение и свойства

В пять пробирок внести по 5–6 капель растворов следующих солей: в первую — натрия, во вторую — кальция, в третью — кадмия, в четвертую — свинца(II), в пятую — марганца(II). В каждую пробирку добавить по 3–4 капли сероводородной воды, полученной в опыте 1а. Отметить, во всех ли пробирках образуются осадки, и цвет полученных осадков. Повторить опыт, заменив сероводородную воду раствором сульфида аммония. К полученным осадкам сульфидов добавить по 5 капель 2 н. раствора азотной кислоты. Отметить, какие осадки растворились.

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия сероводородной воды и сульфида аммония с растворами солей. Отметить цвет образующихся осадков. Сделать вывод о растворимости сульфидов на-

трия, кальция, кадмия, марганца и свинца в воде и разбавленных кислотах. Выписать из таблицы приложения величины произведений растворимости для малорастворимых сульфидов и расположить их в порядке убывания. Какой из полученных осадков хуже растворяется в воде и кислотах?

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства сернистой кислоты и сульфит-ионов (SO_3^{2-})

а) Действие различных окислителей на сернистую кислоту.

В четыре пробирки внести по 3—4 капли растворов: в первую — перманганата калия (KMnO_4) и 2—3 капли 2 н. серной кислоты, во вторую — бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и 2—3 капли 2 н. серной кислоты, в третью — бромной воды (Br_2), в четвертую — хлорида железа(III). В каждую пробирку добавить по каплям раствор сернистой кислоты до изменения окраски растворов.

Объяснить причину изменения окраски растворов в каждой пробирке. Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что первые две реакции протекают в кислой среде и что перманганат- и бихромат-ионы, а также ион железа(III) восстанавливаются соответственно до катионов Mn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{2+} . Какую роль выполняют сульфит-ионы (SO_3^{2-}) в данных окислительно-восстановительных процессах?

б) Взаимодействие сернистой кислоты с сероводородной водой.

В пробирку внести 5—6 капель раствора сернистой кислоты и добавлять по каплям до помутнения раствора сероводородную воду, полученную в опыте 1а. Объяснить причину помутнения раствора. Методом ионно-электронного баланса написать уравнение соответствующей реакции. Какую роль выполняет сернистая кислота (H_2SO_3) в данном окислительно-восстановительном процессе?

в) Диспропорционирование сульфита натрия.

В сухую пробирку поместить несколько кристалликов сульфита натрия и нагревать в течение 4—5 минут в пламени горелки, закрепив пробирку в штативе. После охлаждения на воздухе растворить содержимое пробирки в 5—10 каплях дистиллированной воды. Полученный раствор поместить в две пробирки и добавить по 3—4 капли растворов: в первую — хлорида бария, во вторую — сульфата меди. Отметить выпадение осадков и их цвет в обеих пробирках.

Написать уравнение реакции диспропорционирования сульфита натрия при нагревании. На присутствие каких ионов в растворе указывает выпадение осадков при добавлении растворов хлорида бария и сульфата меди? Написать уравнения соответствующих реакций, указать цвет осадков. Объяснить образование осадков, пользуясь величинами произведения растворимости солей.

Опыт 4. Окислительные свойства персульфатов

В пробирку внести 3—4 капли раствора сульфата хрома(III), добавить 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 1—2 капли раствора нитрата серебра. Пробирку с полученной смесью нагреть на слабом пламени горелки. В горячий раствор внести 3—4 капли раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Отметить изменение окраски раствора.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение соответствующей реакции, учитывая, что: а) процесс протекает в кислой среде; б) нитрат серебра играет роль катализатора; в) в результате реакции образуется бихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какую роль выполняют в данном окислительно-восстановительном процессе персульфат-ионы?

Опыт 5. Гидролиз солей

В четыре пробирки внести 8–10 капель нейтрального раствора лакмуса. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, во вторую добавить несколько кристалликов сульфида калия, в третью — сульфита калия, в четвертую — сульфата калия. Отметить изменение окраски растворов во второй и третьей пробирках по сравнению с контрольной. Объяснить причину изменения окраски растворов. Почему не изменилась окраска лакмуса в четвертой пробирке?

Какую реакцию среды имеют растворы сульфида, сульфита и сульфата калия? Используя табличные данные констант диссоциации соответствующих кислот, сделать вывод, в каком случае степень гидролиза соли должна быть больше.

Опыт 6. Качественное определение ионов серы

а) Определение сульфид-ионов (S^{2-}) в растворах.

В пробирку внести по 2–3 капли растворов сульфата кадмия и сульфида натрия. Отметить образование характерного ярко-желтого осадка. Убедиться в растворимости осадка в разбавленной азотной кислоте, для чего в пробирку с осадком добавить 3–4 капли разбавленной азотной кислоты.

Написать уравнения реакций взаимодействия сульфата кадмия с сульфидом натрия и сульфида кадмия с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что последняя окисляет S^{2-} до свободной серы. Какой газообразный продукт при этом выделяется?

б) Определение сульфит-ионов (SO_3^{2-}) в растворах.

В пробирку внести 5–6 капель раствора сульфита натрия (свежеприготовленного) и 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Отметить выделение газа с характерным запахом горящей серы.

Написать уравнение реакции взаимодействия сульфита натрия с серной кислотой. Какой газ выделяется?

в) Определение тиосульфат-ионов ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в растворах.

В пробирку внести 1–2 капли раствора тиосульфата натрия и 3–4 капли раствора нитрата серебра. Отметить образование белого осадка, который быстро темнеет (особенно при нагревании) вследствие превращения тиосульфата серебра в сульфид.

Написать уравнения реакций взаимодействия тиосульфата натрия с избытком нитрата серебра и разложения тиосульфата серебра.

г) Определение сульфат-ионов (SO_4^{2-}) в растворах.

В пробирку внести 3–4 капли раствора сульфата натрия и 2–3 капли раствора хлорида бария. Отметить выпадение белого осадка. Проверить осадок на растворимость в кислотах.

Написать уравнения соответствующих реакций.

Работа № 7. Получение сульфидов металлов и исследование их свойств

Техника безопасности при выполнении работы.

1. Все работы с сульфидами следует проводить в вытяжном шкафу с опущенным стеклом.
2. Растворение осадков необходимо проводить под тягой, не вынося пробирки из-под вытяжного шкафа.
3. Все растворы после опытов следует сливать в специальную склянку под тягой.

Приборы и реактивы: штатив для пробирок, водяная баня, магнитная мешалка, стакан на 500 мл, подложки стекла (меди или кремния).

Растворы: хлорида марганца (0,5 н.); хлорида цинка (0,5 н.); хлорида железа(II) (0,5 н.); хлорида кобальта (0,5 н.); хлорида кадмия (0,5 н. и 10^{-2} М); хлорида висмута (0,5 н.); нитрата свинца (0,5 н.); хлорида сурьмы(III) (0,5 н.); хлорида олова(IV) (0,5 н.); хлорида ртути(II) (0,5 н.); сульфида натрия (0,5 н.); пероксида водорода (конц); иодида калия (0,1 н.); сероводородной воды; хромата калия (2 н.); тиомочевины (0,5 н. и 1 М); соляной кислоты (0,5 н.; 2 н. и конц), азотной кислоты (конц), гидроксида аммония (2 М).

Опыт 1. Получение осадков сульфидов металлов и исследование их растворимости

В пробирки поместить по 2 капли растворов солей марганца(II), цинка(II), железа(II), кобальта(II), кадмия(II), висмута(III), свинца(II), сурьмы(III), олова(IV), ртути(II). В каждую пробирку добавить по 1–2 капли раствора сульфида натрия, отметить цвета осадков. Полученные осадки сульфидов сохранить для опыта 2.

Опыт 2. Изучение растворимости осадков сульфидов металлов

1. Осадки MnS , ZnS и FeS растворить в соляной кислоте, для чего в пробирку с небольшим количеством осадка прибавить 3–5 капель 0,5 н. HCl .

2. Осадок CoS или NiS растворить в соляной кислоте в присутствии H_2O_2 и в концентрированной HNO_3 при нагревании, для чего часть осадка перенести в чистую пробирку и прибавить 2 капли 2 н. HCl и 2 капли H_2O_2 . К оставшейся части осадка добавить 2–3 капли концентрированной HNO_3 и нагреть на водяной бане.

3. Один из осадков (CdS , Bi_2S_3 или PbS) растворить в азотной концентрированной кислоте, для чего в пробирку с осадком прибавить 2–3 капли HNO_3 .

Осадки можно растворять и в разбавленной HNO_3 в присутствии нескольких крупинок KNO_3 , каталитически ускоряющего реакцию. Наиболее растворимый из этих осадков CdS можно растворить при нагревании в 1 н. HCl (образуется комплекс $H_2[CdCl_4]$).

4. Осадок HgS с наименьшей величиной ПР растворить в царской водке или в смеси $HCl + KI$, для чего часть осадка HgS перенести в чистую пробирку и прибавить 1 каплю HNO_3 (конц) и 3 капли HCl (конц), к оставшейся части осадка HgS прибавить 3 капли HCl (конц) и 10 капель 0,1 н. раствора KI , перемешать до растворения осадка.

5. Один из осадков (Sb_2S_3 или SnS_2) растворить, для чего в пробирку с осадком добавить 10–12 капель Na_2S , перемешать до растворения осадка с образованием тиосолей.

6. Результат опытов записать в таблицы (форма приведена в табл. 8.4), составить уравнения ионного баланса для подбора коэффициентов.

Таблица 8.4

Результаты опытов

Осадок, цвет	ПР	Уравнение реакции растворения осадка
ZnS , белый	$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-22}$	$\text{ZnS} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Опыт 3 (контрольная задача).

Качественное определение ионов металлов

Получить у преподавателя две пробирки с растворами неизвестных ионов металлов. В свободную пробирку набрать 2 капли анализируемого раствора и прибавить 1–2 капли Na_2S . Избегать избытка Na_2S (почему?). По цвету выпавшего осадка сульфида металла сделать заключение о природе иона металла. Если осадок черного цвета, установить, в чем он растворяется. Для этого поступить следующим образом.

1. К небольшой порции осадка прибавить 2–3 капли HCl (0,5 н.) и тщательно перемешать при нагревании. Если осадок растворился, взять другую порцию осадка и прибавить 2–3 капли 2 н. HCl и 2 капли H_2O_2 . Какие ионы металлов можно исключить, если осадок не растворился?

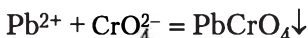
2. Если осадок не растворился, к следующей порции осадка прибавить избыток (10 капель) раствора Na_2S для образования тиосоли. Если осадок не растворился, какие ионы металлов можно исключить?

3. Если осадок не растворился по п. 1 и 2, взять новую порцию осадка и добавить 1–2 капли HNO_3 (конц). Если осадок не растворился, какой катион он может содержать? Если сульфид металла черного цвета растворим в HNO_3 , то в растворе могут присутствовать ионы Bi^{3+} или Pb^{2+} (HgS в HNO_3 не растворяется).

Для установления природы ионов в растворе следует провести качественный анализ на эти ионы, включающий следующие операции.

1. **Обнаружение иона Bi^{3+} .** На часовое стекло поместить отдельно по 1 капле анализируемого раствора (растворенный осадок в HNO_3) и раствора соли висмута(III). К обеим каплям прибавить по 1 капле тиомочевины. Желтый цвет указывает на присутствие иона висмута (образуется комплексная соль висмута с тиомочевинной). Опыт с солью висмута(III) является контрольным. Сравнение полученных результатов позволит сделать вывод о присутствии иона Bi(III) в анализируемом растворе.

2. **Обнаружение иона свинца(II).** На часовом стекле к 1 капле анализируемого раствора прибавить 1 каплю хромата калия K_2CrO_4 ; на этом же часовом стекле провести контрольный опыт с раствором соли свинца(II):



Выпадение желтого осадка хромата свинца указывает на присутствие иона свинца(II).

Ход выполнения контрольной задачи представить в произвольной форме, написав все уравнения реакций, с помощью которых были открыты ионы.

Работа № 8. Галогены и их соединения

Приборы: вытяжной шкаф, пробирки конические; пробирки цилиндрические, снабженные пробками с отводными трубками; штативы, пинцеты, микрошпатели, тигли фарфоровые, электрические плитки.

Реактивы в сухом виде: диоксид марганца, диоксид свинца, бихромат калия, хлорид натрия, бромид натрия, иодид калия, хлорат калия, едкий натр. Порошки металлов: магния, алюминия, цинка. Органический растворитель (бензол или тетрахлорид углерода), хлорная вода, бромная вода, иодная вода, сероводородная вода, иодкрахмальные бумажки.

Растворы: хлорида натрия (0,5 н.), бромида натрия, (0,5 н.), иодида калия (0,1 н.), нитрата серебра (0,1 н.), хлорида железа(III) (0,5 н.), сульфата марганца (0,5 н.), нитрата свинца (0,5 н.), перманганата калия (0,5 н.), тиосульфата натрия (0,5 н.), иодата калия (0,1 н.), хлората калия (0,1 н.), гидроксида натрия (2 н.), соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Внимание! Все реакции проводить в вытяжном шкафу!!!

Опыт 1. Получение галогенов в лабораторных условиях

а) Получение хлора из соляной кислоты действием различных окислителей.

В три пробирки поместить по 2—3 кристаллика следующих окислителей: в первую пробирку — диоксид марганца MnO_2 , во вторую — диоксид свинца PbO_2 , в третью — бихромат калия $K_2Cr_2O_7$. В каждую пробирку внести по 1—2 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$).

Отметить цвет (на фоне белого листа бумаги) и запах выделяющегося хлора. Если реакция идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогреть.

После каждого опыта в пробирку с выделяющимся хлором внести 2—3 капли раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, вылить в специальную склянку под тягой и пробирку сразу же вымыть.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнения реакций:

1) получения хлора, учитывая, что марганец и свинец переходят из четырехвалентного состояния в двухвалентное Mn^{2+} , Pb^{2+} , а хром — из шестивалентного состояния в трехвалентное Cr^{3+} ;

2) взаимодействия хлора с тиосульфатом натрия, учитывая, что в последней реакции участвует вода, а продуктами реакции являются свободная сера, соляная кислота и сульфат натрия.

Для всех реакций указать окислитель и восстановитель.

б) Получение брома.

В сухой пробирке смешать 2–3 кристаллика бромида натрия с равным количеством диоксида марганца. К смеси осторожно прибавить 2–3 капли концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Отметить цвет и запах выделяющихся паров свободного брома. В пробирку после окончания опыта для связывания брома добавить раствор тиосульфата натрия (см. опыт 1а).

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции получения брома, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Сравнительная оценка растворимости брома и иода в воде и органических растворителях

В одну пробирку внести 5 капель бромной воды, в другую — столько же иодной воды. Отметить окраску растворов. Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли какого-либо органического растворителя (например, бензола). Раствор перемешать стеклянной палочкой. Сравнить окраску отстоявшихся слоев в пробирках. Бензол легче воды и образует сверху бензольное кольцо. Чем объясняются экстрагирующие свойства бензола относительно свободных галогенов?

Опыт 3. Окислительные свойства галогенов

а) Окисление сероводорода галогенами.

В три пробирки внести по 3–5 капель сероводородной воды и добавить по каплям до появления мути в первую пробирку хлорной воды, во вторую — бромной и в третью — иодной. Что является причиной появления мути во всех пробирках и обесцвечивания растворов во второй и третьей пробирках?

Методом ионно-электронного баланса написать уравнения соответствующих реакций, указать окислитель и восстановитель.

б) Окисление магния и цинка бромом.

В две пробирки внести по 3–5 капель бромной воды и добавить в первую пробирку немного порошка магния, во вторую — порошка цинка. Тщательно перемешать содержимое стеклянной палочкой. Отметить обесцвечивание растворов. Написать уравнения реакций.

в) Окисление алюминия иодом.

В тигель поместить по одному микрошпателью мелко-растертого иода и порошка алюминия. К смеси добавить 1–2 капли дистиллированной воды. Наблюдать признаки протекания реакции.

Написать уравнение реакции. Отметить тепловой эффект. Какую роль выполняет вода в этом опыте?

Опыт 4. Окислительные свойства галогенов и их сравнительная характеристика

В одну пробирку внести 3–5 капель раствора бромида натрия, в две другие — по 3–5 капель раствора иодида калия. Во все три пробирки добавить по 2–3 капли органического растворителя. В первую и вторую

пробирки внести по 3—4 капли хлорной воды, а в третью пробирку с раствором иодида калия — столько же бромной воды. Содержимое пробирок перемешать стеклянной палочкой и по окраске полученного слоя органического растворителя установить, какой галоген выделяется в свободном виде в каждой из пробирок.

Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. В каждом случае указать окислитель и восстановитель. Расположить галогены в ряд по убыванию их окислительной активности. Объяснить последовательность расположения галогенов в этом ряду. Могут ли свободные галогены являться восстановителями? Ответ обосновать.

Опыт 5. Восстановительные свойства галогенид-ионов и их сравнительная характеристика

а) Восстановление серной кислоты.

В две пробирки поместить: в одну — кристаллик бромида натрия, в другую — иодида калия и добавить к ним по 2—3 капли концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Наблюдать выделение дыма в обеих пробирках в первый момент (HBr и HI) и окраску выделяющихся затем паров брома и иода, а также появление запаха сернистого газа в первой пробирке и сероводорода — во второй.

Написать уравнения реакций получения бромо- и иодоводорода и последующего окисления их серной кислотой с образованием брома и иода в свободном состоянии.

Бромоводород восстанавливает серную кислоту до SO_2 , иодоводород — до SO_2 , S и H_2S . Объяснить различную восстановительную способность галогеноводородов.

б) Восстановление хлорида железа(III).

Внести в одну пробирку 3—4 капли раствора иодида калия, в другую — столько же раствора бромида натрия. В обе пробирки добавить по 3—4 капли какого-либо органического растворителя и по 1—2 капли раствора хлорида железа(III). Отметить признаки реакции в каждой пробирке.

В каком случае произошло восстановление хлорида железа(III)? Написать уравнение протекающей реакции. Чем объяснить различную восстановительную способность отрицательных ионов галогенов? Расположить ионы галогенов в порядке возрастания их восстановительной активности. Могут ли отрицательные ионы галогенов проявлять окислительные свойства? Ответ обосновать.

Опыт 6. Получение гипохлорита натрия и его окислительно-восстановительная двойственность

а) Получение гипохлорита натрия.

В пробирку внести 10—15 капель 2 н. раствора гидроксида натрия и поместить ее в стакан с холодной водой. В цилиндрическую пробирку, снабженную пробкой с отводной трубкой, поместить 2—3 кристаллика KMnO_4 , 1—2 капли воды и 3—4 капли концентрированной HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Пробирку укрепить в штативе, опустить конец отводной трубки в пробирку с холодным раствором гидроксида натрия и пропускать через раствор вы-

деляющийся из цилиндрической пробирки хлор в течение 2–3 мин. Если выделение хлора протекает недостаточно энергично, пробирку с перманганатом калия и соляной кислотой слегка подогреть.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнения реакций получения хлора при взаимодействии KMnO_4 с концентрированным раствором HCl , а также взаимодействия хлора с холодным гидроксидом натрия. Учесть, что при этом, кроме гипохлорита натрия, получается хлорид натрия. Полученный раствор использовать в опытах 7б и в.

б) Окисление сульфата марганца гипохлоритом натрия.

В пробирку внести 3–4 капли раствора сульфата марганца и добавить к нему 2–3 капли полученного в опыте 7а раствора гипохлорита натрия. Отметить выделение осадка диоксида марганца.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что гипохлорит натрия переходит в хлорид натрия.

в) Восстановление перманганата калия гипохлоритом натрия.

В пробирку внести 1–2 капли KMnO_4 и добавить 2–3 капли раствора гипохлорита натрия, полученного в опыте 7а. Отметить выделение осадка диоксида марганца.

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что гипохлорит натрия переходит в хлорат натрия. Какую функцию в каждом опыте (б и в) выполняет гипохлорит натрия?

Опыт 7. Окислительные свойства хлоратов и иодатов

а) Окисление диоксида марганца хлоратом калия.

В тигель поместить два микрошпателя хлората калия KClO_3 и пинцетом кусочек твердого едкого натра. Тигель поставить на плитку и нагревать до получения расплава. В расплавленную массу внести очень немного порошка MnO_2 , продолжая нагревание до появления зеленой окраски марганата калия K_2MnO_4 .

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, учитывая, что хлорат калия переходит в хлорид калия, а диоксид марганца — в манганат калия (K_2MnO_4).

б) Окисление свободного иода хлоратом калия в кислой среде.

Поместить в пробирку 5–6 капель насыщенного раствора хлората калия KClO_3 , прибавить 1–2 кристаллика иода и 1–2 капли концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Осторожно нагреть содержимое пробирки до кипения. Наблюдать за выделением газа. Подержать над отверстием пробирки иодокрахмальную бумажку. По запаху и действию выделяющегося газа на иодокрахмальную бумажку определить, какой газ выделяется.

Доказать присутствие в растворе ионов IO_3^- . Для этого по окончании выделения газа 2–3 капли полученного раствора внести в другую пробирку, добавить по 2–3 капли воды и раствора нитрата серебра. Наблюдать выпадение осадка иодата серебра.

Написать уравнение реакции взаимодействия хлората калия с иодом, используя метод ионно-электронного баланса и учитывая, что в результате реакции получается иодноватая кислота. Написать уравнение реакции взаимодействия выделяющегося хлора с иодидом калия (иодокрахмальная бумажка). Объяснить результаты наблюдений.

в) Окисление иодида калия иодатом калия.

В пробирку поместить 2–3 капли раствора иодида калия, прибавить 1–2 капли 2 н. раствора серной кислоты и по каплям добавлять раствор иодата калия KIO_3 до изменения цвета раствора. На выделение какого вещества указывает бурая окраска? В пробирку добавить 5–6 капель бензола, перемешать содержимое пробирки. Дать отстояться. Какую окраску приобрело бензольное кольцо?

Методом ионно-электронного баланса написать уравнение реакции, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 8. Качественные реакции на галогенид-ионы

В три пробирки внести по 2–3 капли растворов следующих солей: в первую пробирку — хлорида натрия, во вторую — бромид натрия, в третью — иодида калия. В каждую пробирку добавить по 1–2 капли раствора нитрата серебра до выпадения осадков соответствующих галогенидов серебра. Отметить цвета всех осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Раздел III

ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Общая характеристика *d*-элементов. В атомах *d*-элементов заполняется электронами *d*-подуровень второго снаружи уровня.

В периодической системе 35 *d*-элементов: в четвертом, пятом и шестом периодах находятся по 10 *d*-элементов, образующих так называемые вставные декады. Седьмой период незакончен. Иногда *d*-элементы называют также переходными элементами больших периодов.

По вертикали в варианте короткой формы периодической системы *d*-элементы (*d*-электронные аналоги) образуют побочные подгруппы, в длиннопериодном варианте — В-подгруппы. Число электронов на *d*-подуровне атомов этих элементов растет от d^1 (IIIB-подгруппа) до d^{10} (IIB-подгруппа).

На внешнем уровне атомы *d*-элементов имеют, как правило, по два *s*-электрона: s^2 . Однако у девяти *d*-элементов (Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag и Au) в результате «проскока» одного электрона на внешнем уровне остается по одному электрону s^1 . В атоме палладия имеет место «двойной проскок» электронов, и внешний уровень его не содержит электронов.

Особое положение занимают *d*-элементы шестого периода, располагающиеся за лантаноидами (последние элементы В-подгрупп), на которые оказывает влияние эффект лантаноидного сжатия. У лантаноидов шестого периода идет заполнение электронами $4f$ -уровня, что приводит к сжатию атомов. Так, от Ce к Lu происходит уменьшение радиуса атомов:

$R_{\text{ат}}, \text{Å}$	Ce^{3+}	Sm^{3+}	Lu^{3+}
	1,18	1,16	0,99

У последних элементов В-подгрупп, стоящих после лантана, также происходят уменьшение радиуса атомов и увеличение ионизационного потенциала. Восстановительная активность элементов в *d*-подгруппах изменяется в обратном направлении по сравнению с элементами главных подгрупп, она возрастает снизу вверх.

Для *d*-элементов характерна не только аналогия по подгруппам, но и при одинаковой степени окисления — по периодам.

Все *d*-элементы — металлы. В их атомах валентными являются *s*-электроны и часть *d*-электронов предпоследнего уровня. Высшая положительная степень окисления их (за редким исключением) соответствует номеру группы.

Подгруппы *d*-элементов рассматривают в порядке заполнения электронами *d*-подуровня их атомов.

Глава 9

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIB

Общая характеристика элементов IIIB-подгруппы. К металлам IIIB-подгруппы относятся скандий, иттрий, лантан и актиний.

С элементами главной подгруппы их объединяет наличие трех валентных электронов. Но у элементов IIIA-подгруппы валентные электроны ns^2p^1 , а для атомов подгруппы скандия характерна электронная конфигурация $ns^2(n-1)d^1$. В состоянии степени окисления Э^{3+} атомы IIIB-подгруппы имеют электронную конфигурацию благородных газов, а поэтому наблюдается горизонтальная аналогия с щелочноземельными элементами, например, в характере образования оксидов, в поведении гидроксидов и т.д. Несколько отличается химия скандия — первого $3d$ -элемента, открывающего первый ряд переходных металлов.

У атомов подгруппы скандия при образовании химической связи нормальное состояние d^1s^2 переходят в гибридное q^3 .

К этой же подгруппе относятся и лантаноиды — 14 элементов, следующих за лантаном, для которых характерно заполнение $(n-2)f$ -орбиталей:

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Термин «лантаниды» большинство ученых считают неудачным (суффикс «-ид» означает «следующие за») и пользуются им все реже. Термин «лантаноиды», как и «актиноиды», предложен в 1948 г. профессором ЛГУ С. А. Щукаревым. Суффикс «-оид» указывает на подобие. «Лантаноиды» — значит «лантаноподобные». Видимо, этим термином и следует пользоваться для обозначения 14 элементов — аналогов лантана.

Все лантаноиды вместе с иттрием и лантаном именуются редкоземельными элементами (РЗЭ). Название происходит от средневекового наименования природных оксидов — «земли» (как и щелочноземельных металлов). К ним обычно не относят скандий. Элементы скандий, иттрий и лантан проявляют степень окисления +3. Они типичные восстановители и отрицательных ионов не образуют.

Свойства элементов и некоторые физические константы приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Свойства металлов IIIB-подгруппы

Свойства	$_{21}\text{Sc}$	$_{39}\text{Y}$	$_{57}\text{La}$	$_{89}\text{Ac}$
Радиус атома, Å	1,64	1,81	1,87	1,88
Радиус иона Э^{3+} , Å	0,83	0,97	1,04	1,11
Ионизационный потенциал, В	6,54	6,38	5,61	6,9
Относительная электроотрицательность	1,20	1,11	1,08	1,00
Плотность, г/см ³	3,04	4,34	6,18	10,06
Температура плавления, °С	1423	1500	920	1040
Температура кипения, °С	~2700	3230	3370	~3300
Наличие в земной коре, % (мас.)	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{3+} + 3\text{e}$, В	-2,08	-2,37	-2,40	-2,60

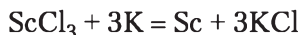
9.1. Скандий, иттрий, лантан, актиний

Распространение в природе и получение. В природе встречаются устойчивые изотопы скандия, иттрия, лантана.

Радиоактивный актиний не имеет устойчивых изотопов (наиболее устойчив $^{227}_{89}\text{Ac}$ с периодом полураспада 21,6 года). Содержание скандия в земной коре не так уж мало, оно примерно такое же, как для мышьяка, и в 2 раза больше, чем бора. Но элементы IIIB-подгруппы — это рассеянные и редкие металлы. Встречаются минералы, относительно богатые этими элементами. Например, *тортвейтит* содержит 43% (мас.) оксида скандия(III), а *гадолинит* — 46,5% (мас.) иттрия. Однако эти минералы настолько рассеяны, что переработка их связана с обязательным концентрированием (отделением от большого количества пустой породы).

Поскольку металлы IIIB-подгруппы имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов (см. табл. 9.1), *получают* скандий, иттрий и лантан электролизом расплавленных хлоридов или нитратов; для понижения температур плавления добавляют соли других металлов. Например, скандий получают электролизом (на цинковом катоде) расплавленной смеси хлоридов скандия ScCl_3 , калия и лития при 700°С.

Помимо этого, скандий, иттрий и лантан восстанавливают (при высокой температуре) из их хлоридов или фторидов наиболее активными металлами (калием, кальцием). Например:

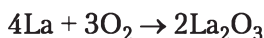


Физические и химические свойства. Скандий, иттрий и лантан — серебристо-белые металлы, существующие в двух кристаллических модификациях с различными типами и параметрами решеток.

В химических реакциях атомы скандия, иттрия и лантана теряют по три электрона и ведут себя как сильные восстановители (наиболее активен лантан).

По химической активности элементы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

При обычной температуре поверхность металлов окисляется кислородом с образованием защитных пленок, но при нагревании эти металлы горят в кислороде и образуют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$. Скандий и иттрий устойчивы на воздухе, а лантан легко окисляется:



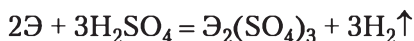
Другие неметаллы (галогены, сера, азот) взаимодействуют с ними при нагревании с образованием галогенидов, сульфидов, нитридов. Многочисленные соединения актиния пока мало исследованы.

Металлический лантан непосредственно реагирует с азотом с образованием нитрида LaN , с водородом образует гидрид LaH_3 , с бором и углеродом образуются бориды и карбиды различного состава.

С водой скандий и иттрий взаимодействуют медленно, образующиеся при этом гидроксиды покрывают металлы защитной пленкой, а лантан уже в обычных условиях разлагает воду с выделением водорода:



Все эти три металла растворяются в разбавленных кислотах, но не растворяются в щелочах:



При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой, как и в случае щелочноземельных металлов, образуется нитрат аммония NH_4NO_3 :



f-Элементы семейства лантана (лантаноиды) также являются сильными восстановителями, их активность от церия к лютецию уменьшается. При окислении атомы лантаноидов, как правило, проявляют валентность, равную трем. Первые пять элементов от церия до европия, включая лантан, называются *цериевыми* элементами. Остальные элементы вместе с иттрием называются *иттриевыми* элементами. Они являются более тугоплавкими металлами, чем цериевые. Упомянутое деление основано на том, что в одних природных минералах сосредоточены преимущественно цериевые элементы, из которых наиболее распространенным является церий, а в других — иттрий вместе с остальными элементами.

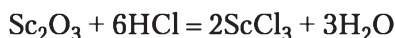
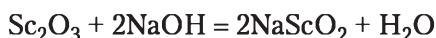
Восстановительные свойства цериевых элементов, имеющих больший радиус атома, выражены сильнее, чем иттриевых элементов.

Свойства соединений элементов III В-подгруппы. Состав соединений скандия, иттрия и лантана аналогичен составу соединений алюминия, но их свойства подобны свойствам щелочноземельных металлов. Эта близость более резко выражена у иттрия и лантана, чем у скандия, который в этом отношении ближе к алюминию.

Оксиды скандия, иттрия и лантана ($\text{Э}_2\text{O}_3$) бесцветны, тугоплавки, получаются обычно разложением карбонатов, оксалатов или нитратов, например:



Оксид скандия обладает амфотерными свойствами (чем похож на алюминий):



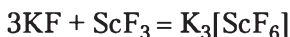
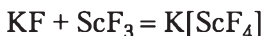
Оксиды иттрия и лантана обладают основным характером, они энергично реагируют с водой, образуя гидроксиды:



Гидроксиды мало растворимы в воде, но легко растворяются в кислотах.

Соли скандия, иттрия и лантана бесцветны, из водных растворов кристаллизуются в виде аквасоединений. Хлориды, нитраты и ацетаты этих металлов растворимы в воде, гидролизуются в незначительной степени.

Положительные ионы скандия, иттрия и лантана имеют координационные числа от 3 до 6. Важнейшие лиганды в комплексах этих металлов — это фторид-, карбонат- и оксалат-ионы. Например, ион скандия Sc^{3+} образует с фторид-ионами комплексные соединения:



При растворении карбоната лантана в избытке раствора карбоната калия также получается комплексное соединение:



Кроме карбонатных, известны также сульфатные и оксалатные комплексы скандия, иттрия и лантана, например, $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Y}(\text{CO}_3)_3]$, $\text{K}_3[\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Применение. Оксид скандия(III) используют при изготовлении ферритов и других деталей в радиотехнике.

Оксид иттрия(III) Y_2O_3 высокой чистоты также идет на изготовление иттриевых ферритов (используемых в радиоэлектронике, в слуховых приборах). Изотоп $^{90}_{39}\text{Y}$ применяют в медицине для лечения (источник излучения).

Оксид лантана(III) La_2O_3 добавляют к оптическому стеклу для повышения показателя преломления. Присадка лантана к сталям, чугунам и сплавам цветных металлов повышает их устойчивость к коррозии и жаростойкость, улучшает механические свойства.

Применение актиния ограничено тем, что он опасный α -излучатель, а все соединения его **ядовиты**.

Токсичность элементов. Воздействие на людей скандия, иттрия, лантана и РЗЭ обычно происходит в условиях промышленного производства при вдыхании воздуха, содержащего распыленные примеси этих элементов, а также у лиц, занятых в процессах получения и переработки руд. Содержание следов хлоридов скандия, иттрия, лантана в воздухе до 0,001—0,005% об. соответствует их предельно допустимой концентрации (ПДК).

9.2. Образцы решения задач

Пример 1. Почему из водных растворов нельзя получить электролизом скандий, иттрий, лантан? Какие продукты образуются при электролизе водного раствора сульфата лантана?

Решение. Потенциалы восстановления этих металлов отрицательные, намного отрицательнее водорода. При электролизе водного раствора сульфата лантана выделяются водород (на катоде) и кислород (на аноде). Получаются осадок гидроксида лантана — возле катода, и раствор серной кислоты — возле анода. За счет диффузии между ними образуется соль — сульфат лантана.

Пример 2. Объясните, как влияет эффект лантаноидного сжатия на химическую активность d -элементов побочных групп.

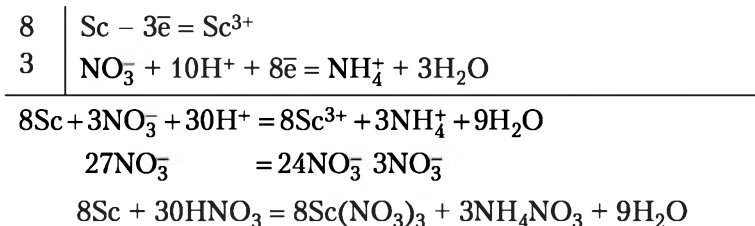
Решение. Все d -элементы шестого периода, располагающиеся за лантаноидами (последние элементы В-подгрупп), испытывают влияние эффекта лантаноидного сжатия. У лантаноидов в шестом периоде идет заполнение электронами внутреннего $4f$ -уровня, которое приводит к сжатию атомов (от Ce к Lu происходит уменьшение радиуса атомов).

У последних элементов в В-подгруппах, стоящих после лантана, также происходят уменьшение радиуса атомов и увеличение ионизационного потенциала. Восстановительная и химическая активность элементов в побочных подгруппах изменяется в обратном направлении по сравнению с элементами главных подгрупп, она возрастает снизу вверх.

Пример 3. Напишите уравнение растворения скандия в разбавленной азотной кислоте. Коэффициенты подберите методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии скандия с разбавленной азотной кислотой, как и в случае щелочноземельных металлов, из азотной кислоты образуется нитрат аммония NH_4NO_3 , а скандий проявляет валентность +3.

Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы и составим окончательное уравнение:



Окислителем является азотная кислота, восстановителем — Sc. Данная реакция относится к типу межмолекулярных ОВР.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие элементы IIIВ-подгруппы относят к РЗЭ?
2. На каких подуровнях находятся валентные электроны у элементов IIIВ-подгруппы?
3. Какие степени окисления проявляют Sc, Y, La?
4. Как меняется химическая активность по ряду $\text{Sc} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{La}$ и как объясняется эта закономерность?
5. С какими элементами сходны свойства соединений Sc, Y, La?
6. В каких минералах встречаются скандий, иттрий, лантан?
7. Приведите пример промышленного получения металлического скандия.
8. При каких условиях элементы IIIВ-подгруппы вступают в соединения с галогенами, кислородом, серой, углеродом, азотом? Напишите уравнения соответствующих реакций.
9. Какую функцию выполняет лантан в окислительно-восстановительных реакциях?
10. Напишите уравнение реакции взаимодействия лантана с водой.
11. Какое место в ряду напряжений металлов занимают Sc, Y, La?
12. Как иттрий реагирует с разбавленными кислотами? Напишите уравнение реакции взаимодействия иттрия с HCl (разб.).
13. Напишите уравнение реакции взаимодействия скандия с разбавленной серной кислотой.
14. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды скандия, иттрия, лантана?
15. Перечислите области применения элементов IIIВ-подгруппы и их соединений.

Тесты

1. Укажите электронную формулу атома скандия (окончание формулы):
1) $\dots 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$; 2) $\dots 3s^2 3p^6 4s^1 3d^1$;
3) $\dots 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$; 4) $\dots 3s^2 3p^6 3s^1 3d^2$.
2. Выберите, каким способом можно получить оксид лантана La_2O_3 :
1) разложением нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$;
2) взаимодействием La с H_2O_2 ;
3) кипячением $\text{La}(\text{OH})_3$;
4) термическим разложением $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.
3. Укажите, каким способом получают в промышленности металлический скандий:
1) восстановлением Sc из растворов его солей;
2) вытеснением Sc из растворов его солей более активными металлами;
3) электролизом расплава солей Sc;
4) электролизом растворов солей Sc.

4. Укажите, какими свойствами обладает гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$:

- 1) основными;
- 2) кислотными;
- 3) безразличными;
- 4) амфотерными.

5. Укажите, какую окраску имеют соли иттрия:

- 1) бледно-розовую;
- 2) бесцветную;
- 3) голубую;
- 4) желтую.

6. Укажите продукты реакции растворения скандия в разбавленной HNO_3 :

- 1) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) не растворяется

7. Укажите, в чем легко растворяется $\text{La}(\text{OH})_3$:

- 1) в кислотах;
- 2) в щелочах;
- 3) в органических растворителях;
- 4) в воде.

8. Выберите, по какому типу проходит гидролиз хлорида лантана LaCl_3 :

- 1) по аниону;
- 2) гидролизуется очень незначительно;
- 3) полный необратимый гидролиз;
- 4) по катиону.

9. Укажите, какой из оксидов скандия, иттрия, лантана проявляют амфотерные свойства:

- 1) все амфотерны;
- 2) Y_2O_3 ;
- 3) La_2O_3 ;
- 4) Sc_2O_3 .

10. Укажите продукты, образующиеся при растворении карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ в избытке K_2CO_3 :

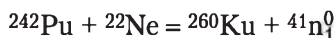
- 1) $\text{La}(\text{HCO}_3)_2$;
- 2) $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2]$;
- 3) $(\text{LaOH})\text{CO}_3$;
- 4) $\text{K}_3[\text{Y}(\text{CO}_3)_3]$.

Глава 10

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVB

Общая характеристика элементов IVB-подгруппы. К металлам IVB-подгруппы относятся титан, цирконий, гафний и резерфордий. Первые три элемента данной подгруппы находятся в природе в заметных количествах. Они относятся к тугоплавким металлам. Последний представитель, резерфордий — радиоактивный элемент. Его физические и химические свойства мало изучены.

До 1997 г. резерфордий имел название и символ *курчатовий* Ku. Курчатовий был получен в 1964 г. Г. Н. Флёровым с сотрудниками бомбардировкой атомов плутония-242 ионами неона-22:



Хотя в первых опытах изучалось всего 150 атомов, а продолжительность жизни его невелика (наиболее долгоживущий изотоп ^{261}Rf , — ($T_{1/2} = 65$ с)), удалось установить, что по свойствам 104-й элемент — аналог циркония и гафния.

Атомы всех элементов имеют конфигурацию $ns^2(n-1)d^2$. Высшая положительная степень окисления +4 проявляется, когда атомы теряют эти четыре электрона. Соединения со степенью окисления +3 и +2 нестойки, прочность их убывает в направлении Ti — Hf. Отрицательные степени окисления для рассматриваемых элементов невозможны. В бинарных соединениях элементы подгруппы титана выступают исключительно в качестве катионообразователей. В то же время эти элементы образуют и комплексные катионы, и ацидокомплексы, что свидетельствует об их амфотерности.

Имея только два электрона на внешнем уровне атома, элементы IVB-подгруппы проявляют металлические свойства, усиливающиеся сверху вниз.

Физические константы и некоторые свойства металлов представлены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Свойства металлов IVB-подгруппы

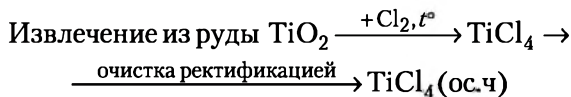
Свойства	Титан	Цирконий	Гафний
Радиус атома, Å	1,46	1,58	1,57

Свойства	Титан	Цирконий	Гафний
Ионизационный потенциал, эВ	6,82	6,84	7,30
Радиус иона Э^{4+} , Å	0,64	0,82	0,82
Относительная электроотрицательность	1,32	1,22	1,23
Плотность, г/см ³	4,5	6,5	13,1
Температура плавления, °С	1677	1852	2222
Температура кипения, °С	> 3280	> 4380	> 5280
Наличие в земной коре, % (мас.)	0,60	0,02	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{4+} + 4\text{e}$, В	-1,75	-1,43	-1,57

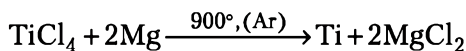
10.1. Титан, цирконий, гафний

Распространение в природе и получение металлов. Эти металлы относятся к рассеянным. Так, содержание титана в обычных почвах может составлять до 0,6% (мас.). Однако существуют и минералы, имеющие промышленное значение. Для получения титана используются минералы: TiO_2 — *рутил, анатаз, брукит*; CaTiO_3 — *перовскит*, FeTiO_3 — *ильменит*; для получения циркония: ZrO_2 — *бадделит*, ZrSiO_4 — *циркон*.

Получение металлов в промышленности можно представить схемой на примере титана:



Затем в стальных аппаратах в атмосфере аргона титан восстанавливают из тетрахлорида магнием:



Дальнейшая переплавка губчатого титана производится в вакууме или атмосфере аргона.

Цирконий и гафний еще более распылены. Цирконий — не редкий, но рассеянный элемент. В земной коре его больше, чем меди, олова или цинка, однако распыленность циркония настолько велика, что его применение долгое время оставалось ограниченным из-за очень высокой стоимости производства.

Гафний самостоятельных минералов не образует и всегда сопутствует цирконию.

Ежегодно все страны мира, вместе взятые, добывают около 50 т гафния. Его получают в качестве побочного продукта при добыче диоксида циркония.

Металлические цирконий и гафний получают аналогичным способом – восстановлением тетрахлоридов этих металлов расплавленным магнием в инертной атмосфере.

Физические и химические свойства. Титан, цирконий и гафний представляют собой тугоплавкие серебристо-белые металлы, обладающие высокой пластичностью, ковкостью в холодном состоянии, износоустойчивостью. Высокие температуры плавления титана и его аналогов свидетельствуют о металло-ковалентном (а не чисто металлическом) характере связей в кристаллах. При этом температура плавления в ряду $Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf$ возрастает, в противоположность закономерности, наблюдающейся в главной подгруппе (в ряду $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$).

Внешний вид металлических титана, циркония и гафния представлен на рис. 10.1.

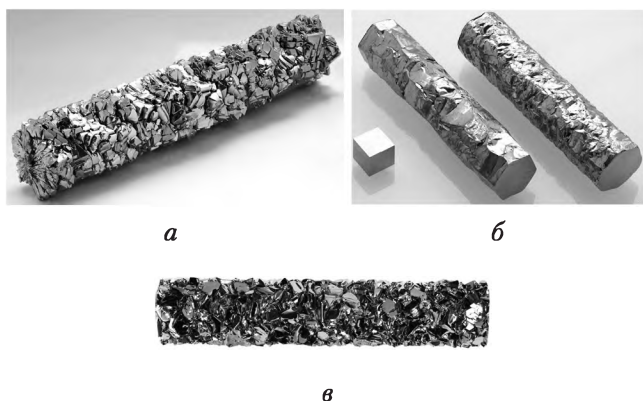
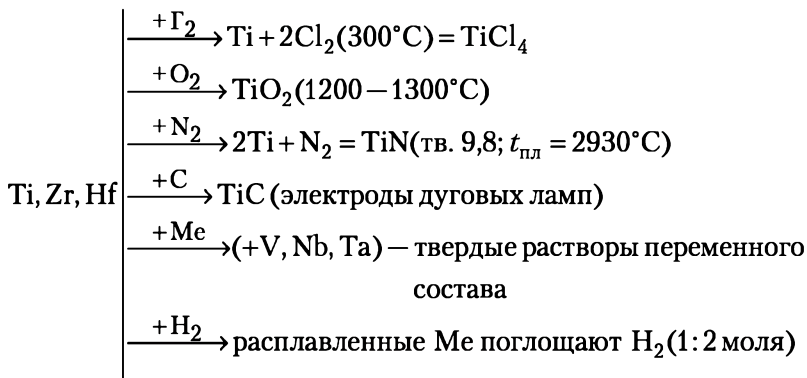


Рис. 10.1. Внешний вид металлов IVB-подгруппы:

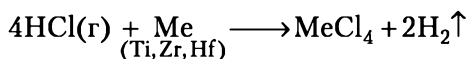
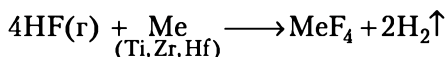
a — титан; *б* — цирконий; *в* — гафний

Химическая активность в подгруппе увеличивается снизу вверх, титан является по положению самым активным элементом. Особенностью этих металлов является то, что их активность сильно зависит от температуры. При обычных температурах из-за защитных оксидных пленок (которые разрушаются при нагревании) они устойчивы к большинству агрессивных сред. С повышением температуры активность металлов возрастает, и у титана при температуре его плавления является одной из самых высоких среди металлов.

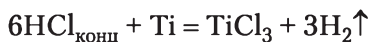
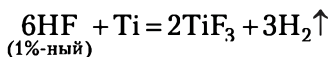
При нагревании они реагируют практически со всеми простыми веществами:



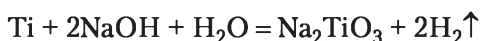
Отношение к HF. С газообразными галогеноводородами эти металлы образуют соединения со степенью окисления +4:



С водными растворами образуются соединения в степени окисления +3:



Отношение к воде, щелочам, кислородсодержащим кислотам. Вода даже на самый активный элемент из этих металлов, Ti, не действует (из-за защитной пленки). В растворах щелочей Ti растворяется, так как щелочь разрушает оксидную пленку и дальше титан реагирует с водой. Суммарное уравнение реакции:

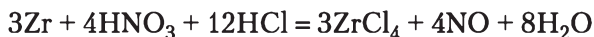


Цирконий реагирует с щелочами лишь при сплавлении.

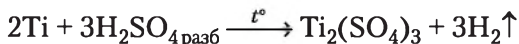
Действие кислородсодержащих кислот зависит от состояния поверхности металла. На идеально отполированный титан кислоты не действуют. Но достаточно царапины для нарушения поверхности и возможности реакции:



Царская водка растворяет все три металла:



Разбавленная серная кислота на холоду на титан не действует (предохраняет защитная пленка). При нагревании защитная пленка разрушается, и титан растворяется:



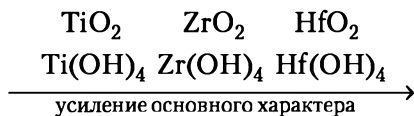
Действует на него и концентрированная (50%-ная) серная кислота при любой температуре:



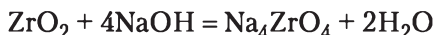
На Zr и Hf серная кислота (H_2SO_4) не действует.

Rf (резерфордий) — химический аналог гафния. Реагирует с хлором, образует в растворе анионные комплексы. Другие химические свойства не изучены.

Свойства соединений элементов IVB-подгруппы. Из соединений титана, циркония и гафния устойчивы только оксиды Э(IV). Оксиды и гидроксиды этих элементов — амфотерны, но с преобладанием основных свойств, усиливающихся от TiO_2 к HfO_2 :



Оксиды титана, циркония, гафния — инертные, нерастворимые вещества, с разбавленными кислотами не реагируют. Очень медленно идет растворение в кипящей плавиковой и концентрированной серной кислотах. Со щелочами и основными оксидами взаимодействуют при сплавлении:



Гидроксиды получают действием щелочей на соли IV-валентных металлов.

Амфотерный гидроксид титана(IV) может выступать как ортоили метатитановая кислота:



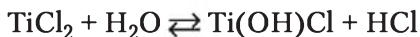
Гидроксиды легко растворяются в сильных кислотах, а в щелочах — только при сплавлении.

У титана имеется целый ряд надкислот, например:



Галогениды титана, циркония, гафния в разной степени окисления обладают различными свойствами. Соединения формы $\text{Me}\Gamma_2$ представляют собой соли, обладающие ионной связью (как правило — твердые вещества). Для них характерны восстановительные свойства, которые усиливаются в ряду $\text{Ti}\Gamma_2 \rightarrow \text{Zr}\Gamma_2 \rightarrow \text{Hf}\Gamma_2$. В связи с этим галогениды(II) титана, циркония, гафния крайне неустойчивы.

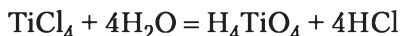
Гидролиз хлорида титана(II) (соли с ионной связью) идет преимущественно по первой ступени:



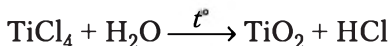
$\text{Me}\Gamma_3$, хотя и являются солями, способны при растворении частично подвергаться гидролизу. Хлорид титана(III) диспропорционирует:



$\text{Me}\Gamma_4$ отличаются от ионных галогенидов, т.е. их нельзя рассматривать как соли галогеноводородных кислот. Это ковалентные соединения, неэлектролиты. При растворении в воде $\text{Me}\Gamma_4$ гидролизуются с образованием двух кислот:

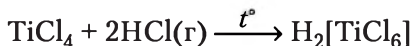


При высокой температуре гидролиз идет с образованием оксида:



Гидролиз аналогичных соединений циркония проходит менее интенсивно, а гидролиз соединений гафния идет лишь частично.

Галогениды IV-валентных титана, циркония и гафния способны к образованию различных комплексных соединений: комплексных кислот $\text{H}_2[\text{Me}\Gamma_6]$ и солей $\text{Me}_x[\text{Me}\Gamma_6]$:



Достаточно изучены соединения титана, циркония, гафния с водородом, азотом, углеродом, бором, фосфором и др. Получен-

ные гидриды, нитриды, карбиды и другие соединения — это твердые металлоподобные вещества, частично относящиеся к соединениям переменного состава.

Применение. Ценные свойства титана (большая механическая прочность при малой плотности, термическая и коррозионная устойчивость) позволяют предполагать, что он станет металлом будущего. Титан входит в состав легких и прочных сплавов для авиационной и ракетной техники.

В микроэлектронике активные диэлектрики на основе оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 применяются при изготовлении МДП-структур, титановые пленки используют в качестве подслоя на диэлектрических подложках.

Нитрид титана TiN используют для шлифовки драгоценных камней вместо порошкообразного алмаза.

Цирконий и сплавы на его основе — важнейшие конструкционные материалы ядерных реакторов, благодаря жаропрочности и кислотоустойчивости они применяются в турбостроении и в оборонной технике.

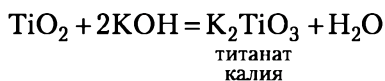
Гафний способен хорошо захватывать нейтроны, из него делают стержни для регулирования работы ядерных реакторов. Основные области применения металлического гафния — производство сплавов для аэрокосмической техники, атомная промышленность, специальная оптика.

Токсичность элементов. Титан не является токсичным для человеческого организма в любых дозах. Мелкодисперсный цирконий вызывает раздражение при попадании на кожу, при попадании в глаза может потребоваться медицинская помощь. ПДК циркония в рабочих помещениях составляет 5 мг/м^3 , а краткосрочное содержание — не более 10 мг/м^3 . О токсикологических свойствах гафния известно немного.

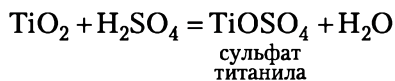
10.2. Образцы решения задач

Пример 1. Какими свойствами обладает оксид титана(IV)? Приведите уравнения реакций.

Решение. Оксид TiO_2 обладает амфотерными свойствами, растворяется в кислотах и при сплавлении в щелочах:



При растворении TiO_2 в серной кислоте образуется соль, где титан участвует в форме радикала — титанила TiO^{2+} :



Пример 2. Рассчитайте массу титана, полученного термическим разложением иодида титана(IV), на образование которого затрачен иод массой 10,16 г.

Решение. Запишем уравнения реакций:



Выразим количества веществ ($n(\text{I}_2)$ и $n(\text{Ti})$) с учетом коэффициентов в реакции:

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{10,16}{254} = 0,04 \text{ моль};$$

$$n(\text{Ti}) = \frac{1}{2}n(\text{I}_2) = 0,02 \text{ моль}.$$

Масса титана равна: $m(\text{Ti}) = n \cdot M(\text{Ti}) = 0,02 \cdot 48 = 0,96 \text{ г}.$

Пример 3. Титан растворяется в плавиковой кислоте с образованием соединения $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ и водорода. Рассчитайте объем водорода (н.у.), который выделится при растворении технического титана массой 50 г. Массовая доля титана в техническом металле равна 98,4% (остальное — нерастворимые примеси).

Решение. Запишем уравнение реакции:



Масса титана : $m(\text{Ti}) = m(\text{Ti}) \cdot \omega = 50 \cdot 0,984 = 49,2 \text{ г}.$

Выразим количества веществ ($n(\text{Ti})$ и $n(\text{H}_2)$) с учетом коэффициентов в реакции:

$$n(\text{Ti}) = \frac{m(\text{Ti})}{M(\text{Ti})} = \frac{49,2}{48} = 1,025 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2) = 2n(\text{Ti}) = 1,025 \cdot 2 = 2,05 \text{ моль}.$$

Рассчитаем объем водорода:

$$V(\text{H}_2) = n \cdot 22,4 = 2,05 \cdot 22,4 = 45,9 \text{ л}.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Какие валентности проявляют элементы подгруппы титана?
2. В виде каких минералов встречаются в природе титан, цирконий и гафний?

3. Напишите схему реакций получения титана, циркония и гафния из их природных соединений.

4. Как оценивается активность металлов подгруппы титана при низких и высоких температурах?

5. Перечислите, с какими из простых веществ реагируют Ti, Zr, Hf.

6. На какие из металлов Ti, Zr, Hf действует разбавленная H_2SO_4 ?

7. Напишите уравнение реакции взаимодействия титана:

а) с концентрированной азотной кислотой;

б) с плавиковой кислотой.

8. Напишите формулы оксидов титана, циркония, гафния. Какими свойствами они обладают? Как изменяются свойства по ряду оксидов титана, циркония, гафния?

9. Как осуществить превращения оксидов TiO_2 , ZrO_2 в титанаты, цирконаты? Приведите уравнения реакций и условия их проведения.

10. Напишите уравнения реакций получения гидроксидов элементов подгруппы титана.

11. Охарактеризуйте свойства гидроксидов элементов подгруппы титана. Какие из них обладают амфотерными свойствами?

12. Взаимодействует ли гидроксид титана(IV) со щелочами?

13. Напишите в ионном виде уравнения гидролиза:

а) TiCl_2 ;

б) TiCl_4 .

Чем различаются эти соединения?

14. К какому классу соединений относится надтитановая кислота $\text{H}_4(\text{Ti}[\text{O}_2]\text{O}_3)$?

15. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соединения титана(III)? Закончите уравнения реакций:

а) $\text{TiCl}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$

б) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

Тесты

1. Укажите окончание электронной формулы атома титана:

1) $1s^2 \dots 4s^2 4d^2$;

2) $1s^2 \dots 4s^1 3d^3$;

3) $1s^2 \dots 4s^2 3d^2$;

4) $1s^2 \dots 5s^2 4d^2$.

2. Укажите продукты реакции взаимодействия циркония с газообразным фтороводородом $Zr + HF(g) =$

1) $ZrF_2 + H_2O$;

2) $ZrF_3 + H_2$;

3) $H_2[ZrF_4] + H_2$;

4) $H_2[ZrF_6] + H_2$.

3. Укажите продукты реакции взаимодействия гафния с царской водкой $Hf + HNO_3 + HCl = \dots$

1) $H_2[HfCl_6] + NO + H_2O$;

2) $HfCl_2 + NO + H_2O$;

3) $H_2[HfCl_6] + H_2$;

4) $Hf(NO_3)_3 + Cl_2 + H_2O$.

4. Укажите формулу метатитаната алюминия:

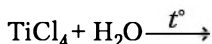
1) Al_4TiO_4 ;

2) $Al_2(TiO_3)_3$;

3) Al_2TiO_3 ;

4) $AlTiO_3$.

5. Укажите продукты высокотемпературного гидролиза тетрахлорида титана



1) $TiOHCl_3 + HCl$;

2) $Ti(OH)_2Cl + HCl$;

3) $H_2TiO_4 + HCl$;

4) $TiO_2 + HCl$.

6. Укажите окончания электронных формул ионов: Zr^{4+} и Hf^{4+} :

1) $\dots 5s^0 4d^0$ и $\dots 4f^{14} 6s^0 5d^0$;

2) $\dots 5s^0 4d^0$ и $\dots 6s^0 5d^0 4f^{14}$;

3) $\dots 5s^0 4d^2$ и $\dots 6s^0 5d^0 4f^{14}$;

4) $\dots 5s^0 4d^0$ и $\dots 6s^0 5d^0 4f^{12}$.

7. Укажите продукты реакций взаимодействия титана с кислотами:

а) $Ti + H_2SO_4$ (разб. t°) \rightarrow

б) $Ti + HNO_3$ (конц.) \rightarrow ;

1) а) $Ti(SO_4)_2 + SO_2 + H_2O$;

б) $H_2TiO_3 + NO$;

2) а) $Ti_2(SO_4)_3 + H_2$;

б) $H_2TiO_3 + NO$;

3) а) $TiSO_4 + H_2$;

б) $H_2TiO_3 + NO_2$;

4) а) $Ti(SO_4)_2 + H_2$;

б) $Ti(NO_3)_4 + NO$.

8. Укажите, какие из перечисленных кислот растворяют цирконий и гафний:

1) H_2SO_4 (разб. t°);

2) HF ;

3) H_2SO_4 конц.;

4) $HNO_3 + 3HCl$.

9. Какими свойствами обладают и как изменяются свойства по ряду оксидов: $TiO_2 \rightarrow ZrO_2 \rightarrow HfO_2 \rightarrow$:

1) слабокислотные свойства, усиливающиеся по ряду;

2) амфотерные, с преобладанием усиливающих слабоосновных свойств;

- 3) основные свойства, ослабевающие по ряду;
4) кислотные свойства, ослабевающие по ряду.

10. Укажите уравнение гидролиза TiCl_2 :

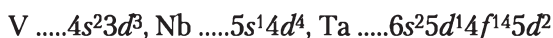
- 1) $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiOHCl} + \text{HCl}$;
2) $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{TiO}_2 + \text{HCl}$;
3) $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{HCl}$;
4) $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiOHCl} + \text{Cl}_2$.

Глава 11

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VB

Общая характеристика элементов VB-подгруппы. В состав VB-подгруппы входят ванадий, ниобий, тантал и дубний.

Атомы ванадия, ниобия, тантала имеют следующие электронные конфигурации валентных уровней:



Высшая степень окисления этих металлов (+5) достигается за счет потери атомами *s*-электронов внешнего и *d*-электронов предвнешнего уровня. Более низкие степени окисления (+4, +3 и +2) характерны главным образом для ванадия.

Радиусы атомов, а также ионов ниобия и тантала одинаковы (табл. 11.1) вследствие эффекта лантаноидного сжатия. Поэтому ниобий и тантал ближе по свойствам друг к другу, чем к ванадию.

Таблица 11.1

Свойства металлов VB-подгруппы

Свойства	V	Nb	Ta
Радиус атома, Å	1,32	1,43	1,43
Радиус иона, Å	0,59	0,66	0,66
Ионизационный потенциал, эВ	6,7	6,9	7,9
Относительная электроотрицательность	1,45	1,23	1,33
Плотность, г/см ³	5,98	8,58	16,7
Температура плавления, °С	1826	2468	2998
Температура кипения, °С	3396	4300	5296
Содержание в земной коре, % (мас.)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

11.1. Ванадий, ниобий, тантал

Ванадий был вначале обнаружен в свинцовой руде мексиканским ученым Андресом Дель Рио в 1801 г., однако научное сообще-

ство не признало этого открытия, и повторно ванадий был открыт только в 1830 г. шведским химиком Нильсом Сефстромом.

Ниобий был выделен из минерала *колумбита* английским ученым Чарльзом Хэтчетом в 1801 г., и исходно получил название «колумбий». В 1802 г. шведский химик Андерс Густав Экеберг, исследуя колумбитовую руду, обнаруженную на одном из финских рудников, открыл новый металл, названный им *танталом* (Tantalum).

Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение сорока лет большинство химиков считало: тантал и колумбий — один и тот же элемент. Только в 1844 г. Генрих Розе заново открыл, вернее, отделил от тантала ниобий и доказал различие этих элементов.

Пластичный металлический Та впервые получил в 1903 немецкий химик В. Больтон.

Элемент № 105 был впервые получен в ядерных реакциях с участием ускоренных тяжелых ионов в 1970 г. группой Г. Н. Флёрова в Дубне и независимо в Беркли (США). Русские исследователи предложили назвать новый элемент нильсборием (Ns), в честь Нильса Бора, американцы — ганием (Ha), в честь Отто Гана, одного из авторов открытия спонтанного деления урана. Согласно окончательному решению ИЮПАК в 1997 г. этот элемент получил название дубний — в честь российского центра по исследованиям в области ядерной физики, наукограда Дубны.

Распространение в природе и получение металлов. Содержание ванадия в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ (т.е. выше, чем меди, цинка или свинца). Однако он рассеян в различных силикатных и сульфидных породах и крупных месторождений почти не образует.

Ниобий и тантал — редкие металлы. Они встречаются совместно в виде ниобатов и танталатов железа и марганца. Минерал называют *танталитом*, если в нем преобладает тантал (Fe, Mn) (TaO₃)₂, или *колумбитом*, если преобладает ниобий (Fe, Mn) (NbO₃)₂.

Поступают сообщения, что все чаще в Африке обнаруживаются новые богатые месторождения руд, содержащих ниобий. Поэтому, вероятнее всего, данные о содержании ниобия в земной коре будут продолжать изменяться.

В промышленности большие количества ванадия (в виде V₂O₅ или FeVO₄) получают переработкой шлаков черной и цветной металлургии, его содержание в бурых железняках составляет 0,1–0,2%.

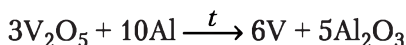
Для получения ванадия, ниобия, тантала используют и минералы, более богатые этими металлами. Ванадий добывают из *вана-*

динита — $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$; ниобий и тантал — из *колумбитов*, *танталитов* ($\text{Fe}, \text{Mn})\text{NbO}_3 \cdot \text{TaO}_3$ и *лопарита* ($\sim 16\% \text{Nb}_2\text{O}_5$).

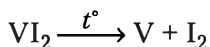
Получение металлов включает следующие стадии:

- обогащение руды и получение концентрата;
- извлечение из концентрата Me_2O_5 ;
- получение Me из Me_2O_5 (методом алюмотермии);
- переплавка Me в вакуумных печах.

Например, ванадий из оксида металла получают восстановлением металлическим алюминием:

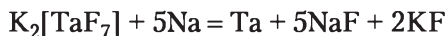


или термическим разложением иодида ванадия:



Подобно цирконию и гафнию, ниобий и тантал очень близки по свойствам, разделение их смесей представляет большие трудности.

В *промышленности* ниобий и тантал получают электролизом их оксидов(V), расплавленных в комплексных фторидах. Тантал восстанавливают также натрием из комплексных фторотанталатов, например:



Для получения металлов высокой степени чистоты их очищают зонной плавкой в вакууме.

Стоимость 1 кг тантала в степени чистоты ос.ч. (99,985%) составляет порядка 4500 долл., так как для получения 1 т танталового концентрата необходимо переработать до 3000 т руды.

Стоимость ниобия примерно соответствует стоимости серебра. В настоящее время ниобий официально используют для чеканки коллекционных монет.

Бразилия в настоящее время обеспечивает 80% всего мирового спроса на ниобий.

Производство ванадия, ниобия и тантала в мире в 2012 г. оценивалось по 70 тыс. т и ежегодный прирост производства и спроса на эти металлы оценивается в 10% и более.

Дубний, искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается.

Физические и химические свойства. Физические свойства ванадия, ниобия и тантала (как и металлов IVB-подгруппы) зависят от степени их чистоты. Примеси (кислород, водород, азот, углерод) понижают их пластичность и прочность, повышают твердость и хрупкость.

Чистый ванадий — серебристо-серый металл, обладающий высокой пластичностью, ниобий, тантал — тяжелые твердые металлы серого цвета со слегка свинцовым оттенком (рис. 11.1).

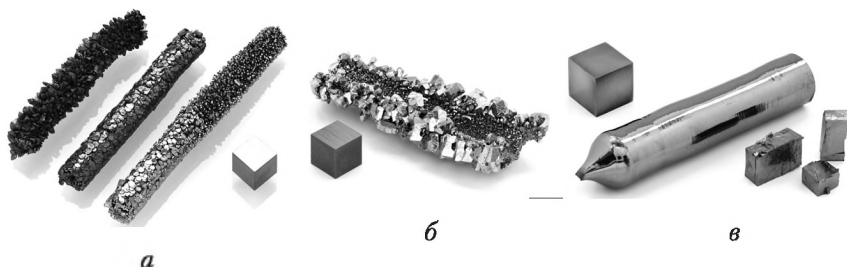


Рис. 11.1. Внешний вид металлов VB-подгруппы:

a — ванадий; *б* — ниобий; *в* — тантал

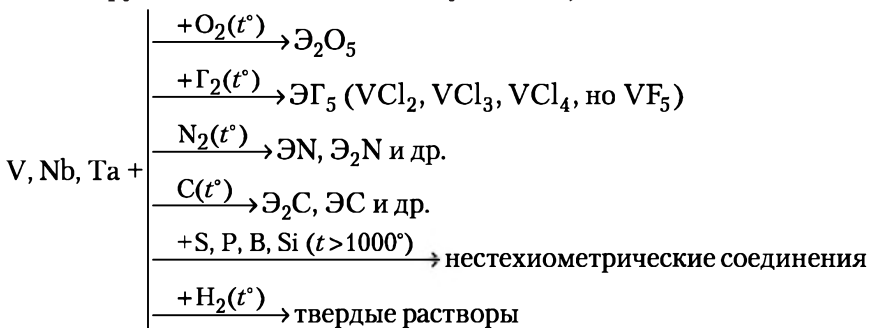
Тантал, несмотря на твердость, пластичен, как золото. Чистый тантал хорошо поддается механической обработке, легко штампуется, раскатывается в проволоку и тончайшие листы толщиной в сотые доли миллиметра.

Обладает парамагнитными свойствами, при температуре ниже 4,45 К переходит в сверхпроводящее состояние.

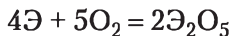
Ценные механические свойства, высокие температуры плавления и сравнительно небольшие плотности (см. табл. 11.1) обусловили важное значение этих металлов в технике.

При комнатной температуре химическая активность этих металлов низкая из-за присутствия защитных оксидных пленок, которые превращают эти металлы в малоактивные.

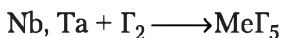
В подгруппе их химическая активность увеличивается снизу вверх, самый активный элемент в подгруппе — ванадий. Они реагируют при нагревании практически со всеми простыми веществами (только при высоких температурах разрушаются оксидные пассивирующие пленки, особенно у тантала).



В кислороде при высоких температурах металлы VB-подгруппы горят с образованием оксидов(V):



Все галогены окисляют (при нагревании) ниобий и тантал до $ЭГ_5$:



но ванадий только со фтором образует VF_5 . С хлором при разных условиях он может образовывать VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 .

Водород связывается этими металлами непрерывно (нестехиометрически), причем образуются твердые растворы гидридов с металлами. С азотом (при $1000^\circ C$) ванадий, ниобий и тантал образуют нитриды переменного состава ($ЭN$, $Э_2N$ и др.). С углеродом они взаимодействуют в расплавленном состоянии; получающиеся карбиды также имеют переменный состав ($Э_2C$, $ЭC$ и т.п.). Кроме того, металлы VB-подгруппы (особенно в порошкообразном состоянии) взаимодействуют при нагревании с серой, фосфором, бором и кремнием.

Отношение к кислотам и щелочам. Вода, как и растворы щелочей, не действуют на ванадий, ниобий и тантал. Из-за защитной пленки эти металлы не взаимодействуют с разбавленными соляной и серной кислотами.

Ванадий растворяется в плавиковой, концентрированной азотной кислотах, царской водке, концентрированных фосфорной и серной кислотах при нагревании. С азотной кислотой он образует метаванадиевую кислоту:

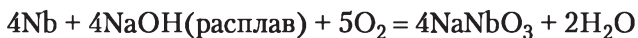


Ванадий растворяется в смеси концентрированных кислот HNO_3 и HF (HF растворяет защитную пленку V_2F_5):

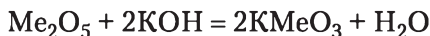


Ниобий и тантал растворяются в царской водке и смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот по аналогичным реакциям.

При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (O_2 , $NaNO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$) образуются соли — ванадаты, ниобаты, танталаты:



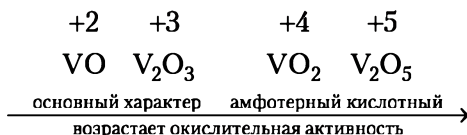
Процесс протекает за счет растворения оксидной пленки, имеющей кислотный характер, расплавленной щелочью:



Свойства соединений элементов VB-подгруппы. Соединения с кислородом. Оксиды этих металлов — твердые кристаллические вещества. Среди них наиболее характерны и устойчивы оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$, кислотные свойства которых ослабевают от V_2O_5 к Ta_2O_5 .

Ванадий образует оксиды со степенью окисления +2, +3, +4 и +5: $\text{VO}(\text{V}_2\text{O}_2)$ — кристаллы светло-серого, V_2O_3 — черного, $\text{VO}_2(\text{V}_2\text{O}_4)$ — сине-голубого, V_2O_5 — красного цвета.

В ряду оксидов ванадия разной степени окисления характер оксидов меняется от основного через амфотерный к кислотному:

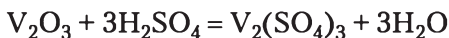


В этом же направлении возрастает окислительная активность соединений ванадия.

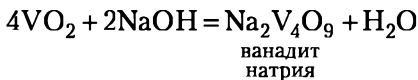
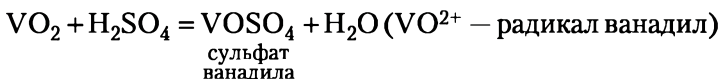
Оксид VO , обладающий основными свойствами, легко растворяется в любой разбавленной кислоте



Оксид V_2O_3 , обладающий слабоосновными свойствами, с трудом растворяется только в сильных кислотах (быстрее в HNO_3 и HF):



Оксид VO_2 амфотерен, может растворяться и в кислотах (при этом образуются соли ванадила), и в щелочах (при этом образуются соли поливанадистой кислоты — ванадиты):

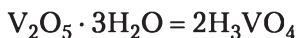


$\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ — поливанадистая кислота, которую можно представить, как $4\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

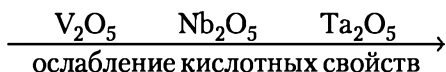
V_2O_5 обладает кислотными свойствами и легко растворяется в щелочах:



Ему соответствуют ванадиевые кислоты (их соли — ванадаты). По аналогии с фосфором образуются кислоты — мета-, пиро- и ортованадиевая:



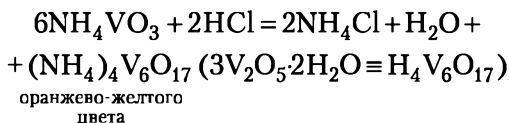
Кислотные свойства оксидов(V) элементов по ряду V, Nb, Ta — ослабевают:



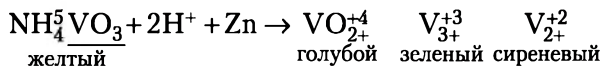
В соответствии с этим оксиды ниобия и тантала(V) взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



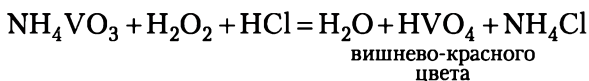
Существуют поливанадиевые кислоты ($x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Например, получить поливанадат аммония можно по реакции:



Восстановление ванадата аммония из степени окисления +5 в степень окисления +4, +3, +2 можно провести последовательно, с течением реакции отбирая пробы и констатируя изменение окраски получаемых соединений:



Для ванадия существуют пероксидные соединения, например, получение надванадиевой кислоты можно осуществить по реакции:

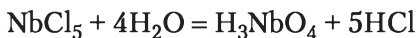


Галогениды, нитриды, карбиды. Для ванадия, ниобия и тантала существует целый ряд *галогенидов*. Так, получены фториды ванадия (с его степенью окисления от +2 до +5), хлориды (от +2

до +4), бромиды (+2). Для ниобия и тантала наиболее устойчивы галогениды в степени окисления +5. Получают их:

- непосредственным синтезом из элементов;
- восстановлением галогенидов с максимальной валентностью водородом.

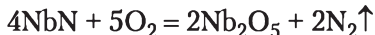
Галогениды металлов VB-подгруппы при растворении подвергаются гидролизу, в результате чего образуются, как правило, кислоты, например:



Так как кислоты в свободном состоянии неустойчивы, то они переходят в гидраты общей формулы $\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, не растворимые в воде.

Большинство галогенидов склонны к образованию комплексных соединений, например: $\text{Ti}[\text{VF}_6]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ и др.

Нитриды этих элементов получают при прокаливании оксида $\text{Э}_2\text{O}_3$ в смеси с углем в токе азота или металлического элемента в токе азота при высокой температуре. Они представляют собой порошки, которые обладают тугоплавкостью. С водой и кислотами не реагируют. Нитрид ниобия при накаливании на воздухе загорается:



Карбиды. Состав карбидов ванадия отвечает формулам V_5C , V_2C , V_4C_3 и VC , а карбидов ниобия и тантала — только Nb_2C , NbC ; Ta_2C и TaC . Получают их прокаливанием металла или оксида $\text{Э}_2\text{O}_3$ с углем в токе водорода при 1100—1200°C. Они проводят электрический ток и способны растворяться в расплавленных металлах.

Карбиды устойчивы к действию кислот, и лишь карбид ванадия VC окисляется азотной кислотой. Карбид ниобия при накаливании горит:



Применение. Металлы подгруппы VB относятся к перспективным материалам современной техники. Быстрое расширение производства этих металлов вызвано потребностями авиации, ракетной и атомной техники. Главный потребитель ванадия (в виде феррованадия) — производство специальных сталей, жаропрочных и сверхтвердых сплавов. Даже в небольших количествах ванадий действует как раскислитель, улучшает механические свойства стали, способствует формированию мелкозернистой структуры

чугуна. Широко используют многочисленные сплавы ванадия с другими металлами.

Оксид ванадия(V) — один из лучших катализаторов сернокислотного производства.

Ниобий расходуется главным образом на изготовление жаростойких тантал-ниобиевых сплавов, нержавеющей стали с никелем и кобальтом.

Стали, легированные ниобием, широко используются в ракетостроении, авиационной и космической технике (детали летательных аппаратов), радиотехнике, электронике, химическом аппаростроении.

Ниобий и тантал используют при сварке разнородных металлов и в радиоэлектронике.

На большом коллайдере под Женевой витки сверхпроводящих магнитов изготовлены из соединений ниобия и титана.

Высокая газопоглощательная способность тантала сделала его одним из незаменимых материалов вакуумной техники. Химическая инертность тантала и устойчивость его к действию агрессивных сред используются в химическом машиностроении.

Из тантала изготавливают медицинские инструменты, его используют для замены поврежденной костной ткани в человеческом организме (он срастается с живыми тканями).

Карбид ниобия NbC — пластичное вещество с характерным розоватым блеском. Сочетание хорошей ковкости и высокой термостойкости с приятными «внешними данными» сделало NbC ценным материалом для изготовления покрытий. Слой этого вещества толщиной всего 0,5 мм надежно защищает от коррозии при высоких температурах многие материалы, в частности графит, который другими покрытиями не защищается. Он используется и как конструкционный материал в ракетостроении и производстве турбин.

Нитрид ниобия NbN применяют для изготовления сверхпроводящих болометров, мишеней передающих телевизионных трубок.

Малая доля потребления ниобия, тантала и их соединений промышленностью объясняется лишь дефицитом и стоимостью данных элементов.

Токсичность элементов. Некоторые соединения элементов VB-подгруппы ядовиты. Основным источником поступления ванадия в подземные воды являются железные и полиметаллические руды, содержащие небольшую примесь ванадия, а также экологические факторы: сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, добыча и переработка нефти, сжигание углеводородного топлива (например, выбросы автомобилей).

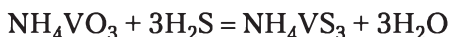
При работе с комплексными соединениями ниобия и других элементов этой группы у работников наблюдалась высокая заболеваемость дыхательных путей, раздражение кожных покровов. Установленные ПДК составляют в воде: для ванадия 0,1 мг/л, для ниобия 0,01 мг/л и 0,005 мг/л для тантала.

11.2. Образцы решения задач

Пример 1. При взаимодействии раствора метаванадата аммония и H_2S образуется тиометаванадат аммония. Последний при действии соляной кислоты разлагается, образуя соответствующий малорастворимый сульфид ванадия(V) (тиоангидрид). Напишите уравнения реакций.

Решение.

1. Образование тиометаванадата аммония проходит по реакции:



2. Разложение тиометаванадата аммония соляной кислотой:

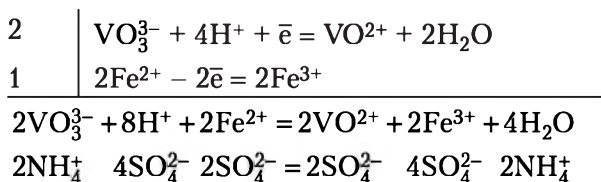


Пример 2. Ванадаты проявляют в кислой среде окислительную функцию, образуя при этом соли ванадила (VO^{2+}). Закончите уравнение реакции

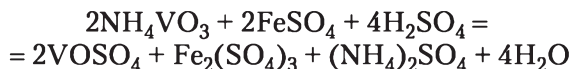


Решение.

Составим электронно-ионный баланс, учитывая, что FeSO_4 — восстановитель:

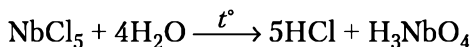


Окончательное уравнение:



Пример 3. При кипячении разбавленного раствора хлорида ниобия последний подвергается гидролизу. Напишите уравнение реакции.

Решение.



Контрольные вопросы и задания

1. Какую валентность проявляют элементы подгруппы ванадия?
2. Где применяются ванадий, ниобий, тантал и их соединения?
3. Какие химические реакции лежат в основе получения в промышленности металлов подгруппы ванадия?
4. В чем растворяются тантал, ниобий и ванадий?
5. Напишите уравнение реакции взаимодействия между ванадием и азотной кислотой.
6. Напишите уравнения реакций растворения ниобия и тантала в смеси азотной и плавиковой кислот.
7. Напишите уравнение реакции взаимодействия между ванадием и расплавом щелочи.
8. Какие продукты получаются при взаимодействии ниобия и тантала с HCl? Укажите условия протекания этих реакций.
9. Приведите примеры соединения двух-, трех- и четырехвалентного ванадия.
10. Напишите уравнение реакции взаимодействия между V_2O_5 и водородом.
11. Напишите уравнение реакции получения HVO_3 .
12. Напишите уравнение реакции получения гидроксидов пятивалентных ванадия и тантала. Амфотерны ли эти гидроксиды?
13. Напишите уравнение реакции взаимодействия между V_2O_5 и раствором щелочи.
14. Напишите уравнения реакций между VO_2 и: а) кислотой; б) щелочью. Составьте эти уравнения в ионной форме.
15. Напишите формулу сульфата ванадила. Как можно получить это соединение?

Тесты

1. Укажите самый активный элемент в VB-подгруппе:
 - 1) Ta;
 - 2) V;
 - 3) Nb;
 - 4) все одинаково активные.
2. Укажите продукты реакции взаимодействия ниобия с HNO_3 конц.:
 - 1) $\text{Nb}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{HNbO}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 3) $\text{HNbO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 4) $\text{H}[\text{Nb}(\text{NO}_3)_6]$.

3. Укажите формулу ниобата кальция:

- 1) $\text{Ca}_2(\text{NbO}_3)_3$;
- 2) $\text{Ca}_3(\text{NbO}_4)_2$;
- 3) $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$;
- 4) CaNb_2O_3 .

4. Какими свойствами обладает оксид ванадия(IV):

- 1) основными;
- 2) амфотерными;
- 3) кислотными;
- 4) восстановительными?

5. Укажите формулу пированадиевой кислоты:

- 1) HVO_3 ; 2) H_2VO_3 ; 3) H_3VO_4 ; 4) $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$;

6. Укажите продукты реакции: $\text{Ta} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{(\text{HF})}$

- 1) $\text{Ta}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{H}_3\text{TaO}_4 + \text{H}_2$;
- 3) $\text{HTaO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{HTaO}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

7. Укажите, с помощью какой реакции можно осуществить превращение $\text{V} \rightarrow \text{NaVO}_3$:

- 1) $\text{VO} + \text{NaOH} =$
- 2) $\text{V} + \text{NaOH}_{(\text{расплав})} + \text{O}_2 =$
- 3) $\text{V} + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$
- 4) $\text{V} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} =$

8. Укажите названия кислот: а) HVO_3 ; б) $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$; в) H_3VO_4 :

- 1) а) ванадистая; б) тетраванадиевая; в) ванадиевая;
- 2) а) ванадиевая; б) пированадиевая; в) триванадиевая;
- 3) а) метаванадиевая; б) пированадиевая; в) ортованадиевая;
- 4) а) ванадистая; б) пированадиевая; в) ванадиевая.

9. Укажите, какие из перечисленных оксидов обладают амфотерными свойствами:

- 1) V_2O_3 ; 2) VO_2 ; 3) VO , V_2O_3 ; 4) VO_2 , V_2O_5 .

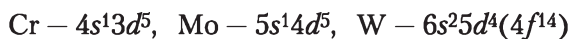
10. Укажите, в каких кислотах не растворяется ванадий:

- 1) HF , HNO_3 , $(\text{HNO}_3 + 3\text{HCl})$, $\text{H}_3\text{PO}_{4\text{конц}}$, t° , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, t° ;
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$, $\text{HCl}_{\text{разб}}$;
- 3) HF , HNO_3 , $(\text{HNO}_3 + 3\text{HCl})$;
- 4) HF , HNO_3 , $\text{H}_3\text{PO}_4 (t^\circ)$.

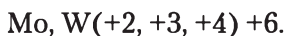
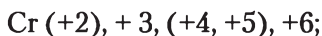
Глава 12

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIB

Общая характеристика элементов VIB-подгруппы. VIB-подгруппу периодической системы образуют переходные металлы: хром, молибден и вольфрам. Электронное строение валентных уровней их атомов:



У хрома и молибдена наблюдается проскок электрона, а у вольфрама заполнен четвертый подуровень. Максимальная степень окисления у всех металлов подгруппы +6, но они могут проявлять и другие степени окисления (менее характерные степени окисления элементов взяты в скобки):



Некоторые физические константы и свойства металлов VIB-подгруппы представлены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Свойства металлов VIB-подгруппы

Свойства	Cr	Mo	W
Радиус атома, Å	1,25	1,36	1,37
Радиус иона Э^{6+} , Å	0,52	0,65	0,65
Ионизационный потенциал, В	6,76	7,10	7,98
Относительная электроотрицательность	1,56	1,30	1,40
Плотность, г/см ³	7,2	10,2	19,1
Температура плавления, °С	1850	2621	3390
Температура кипения, °С	3390	4810	5930
Содержание в земной коре, % (мас.)	0,025	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{6+} + 6\text{e}^-$, В	-0,91	-0,20	-0,05

Свойства	Cr	Mo	W
Окислительно-восстановительный потенциал, В $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ Cr/Cr^{+3}	-0,41 -0,71	—	—

Как видно из табл. 12.1, атомные и особенно ионные радиусы молибдена и вольфрама близки вследствие лантаноидного сжатия. Поэтому молибден и вольфрам сходны по физическим и химическим свойствам, но существенно отличаются от хрома. При переходе от хрома к вольфраму восстановительная активность металлов несколько понижается.

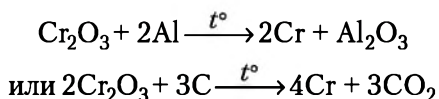
Подобно другим элементам, хром, молибден и вольфрам склонны образовывать разнообразные комплексные соединения с координационными числами 4 и 6.

12.1. Хром, молибден, вольфрам

Распространение в природе и получение металлов. Хрома в земной коре содержится 0,025% (больше, чем меди, цинка и некоторых других металлов). В природе хром и его аналоги встречаются исключительно в связанном состоянии и образуют самостоятельные месторождения, а также входят в состав полиметаллических руд. Из минералов, имеющих промышленное значение, используют: для получения хрома — *хромистый железняк* ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$); для получения молибдена — *молибденит* (MoS_2) и *вульфенит* (PbMoO_4); для получения вольфрама — *вольфрамит* ($x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$) и *шеелит* (CaWO_4).

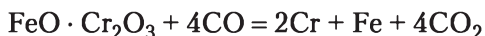
Из руды извлекают оксид металла, а затем методом порошковой металлургии его восстанавливают водородом.

Получение хрома из оксида можно представить схемой

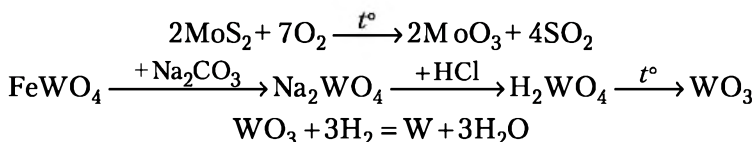


Затем хром переплавляют в вакууме. Кроме того, хром получают электролизом растворов или расплавов его солей.

Для производства сплава феррохрома хромистый железняк восстанавливают углем в электрических печах. При этом происходит реакция

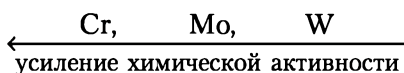


Молибден и вольфрам можно получить по схемам:



Физические и химические свойства. Хром, молибден и вольфрам — плотные, серебристо-белые металлы. Они тверды и тугоплавки (см. табл. 12.1), легко поддаются различного рода механической обработке. Ценные механические свойства металлов VIB-подгруппы зависят от их чистоты.

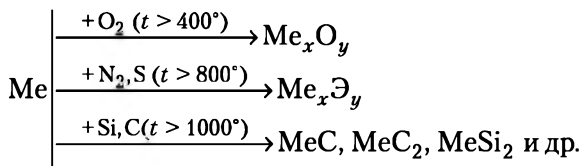
В побочных группах химическая активность увеличивается снизу вверх:



и хром обладает большей активностью по сравнению с Мо и W. Падение химической активности от хрома к вольфраму наглядно видно по их способности к взаимодействию с галогенами:

- Cr взаимодействует с F₂, Cl₂, Br₂, I₂;
- Мо взаимодействует с F₂, Cl₂, Br₂;
- W взаимодействует с F₂, Cl₂.

При нагревании эти металлы реагируют практически со всеми простыми веществами, кроме водорода:

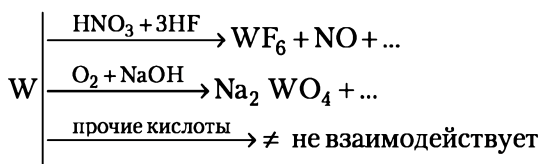
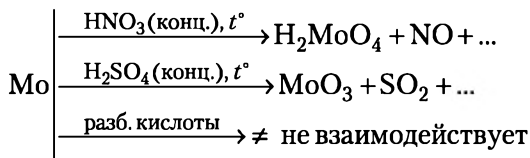
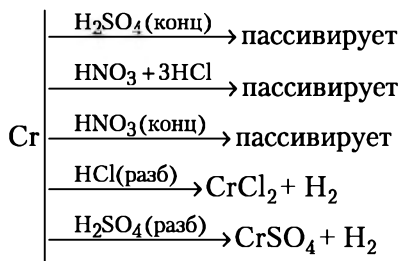


С углеродом хром, молибден, вольфрам образуют карбиды — фазы переменного состава.

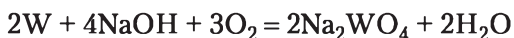
Сплав W₂C и WC с добавкой 10% кобальта обладает повышенной твердостью и называется «победит».

Отношение к кислотам. Как восстановитель хром вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот. Азотная кислота и царская водка пассивируют хром, и в них он не растворяется. В пассивированном состоянии хром ведет себя почти как благородный металл. Процесс растворения хрома в кислотах происходит ступенчато — сначала образуются соли Cr²⁺, а затем Cr³⁺, и процесс растворения может проходить в две стадии.

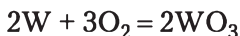
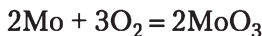
Отношение металлов к различным кислотам можно представить схемами:



Вольфрам растворяется в расплавленной или кипящей щелочи в присутствии окислителя:



Соединения элементов VIB-подгруппы. Шестивалентные соединения(VI). Молибден и вольфрам взаимодействуют с кислородом лишь при температурах выше 500—600°C, образуя оксиды (VI):



CrO_3 можно получить лишь косвенно, действуя на насыщенный раствор дихромата калия концентрированной кислотой:

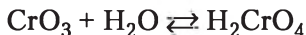


Оксид хрома(VI) — темно-красное кристаллическое вещество. При растворении его в воде получается нестойкая хромовая кис-

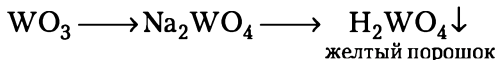
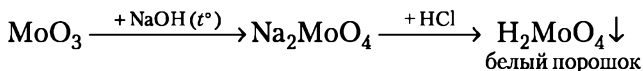
лота H_2CrO_4 , существующая только в водных растворах. В свободном виде известны ее более прочные соли — хроматы (K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 и др.)

Кислоты Э(VI) существуют в двух формах: $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ и $\text{H}_2\text{Э}_2\text{O}_7$.

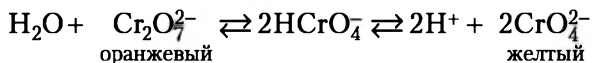
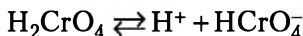
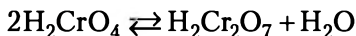
Получение кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_4$. Только хромовую кислоту можно получить растворением оксида хрома(VI) в воде:



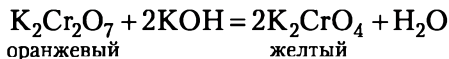
Остальные кислоты получают косвенно. Оксиды молибдена и вольфрама(VI), проявляя кислотные свойства, взаимодействуют со щелочами, образуя соли молибдаты и вольфраматы. При подкислении этих солей выпадают осадки молибденовой и вольфрамовой кислот:



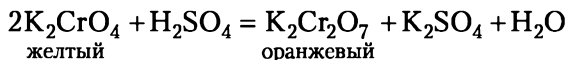
Равновесие между хромат- и бихромат-ионами. Оксиду хрома(VI) соответствует также дихромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Она тоже неустойчива и существует только в водных растворах. Устойчивы и прочны ее соли — дихроматы. Ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеет оранжевую окраску. Между хромовой и дихромовой кислотами существует равновесие, которое возникает по схеме



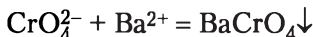
Меняя среду, можно осуществить переход хромат-ионов в дихромат-, и наоборот. В щелочной среде дихроматы превращаются в хроматы:

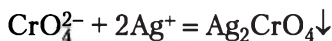
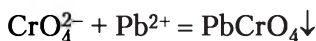


а в кислой — желтые хроматы переходят в оранжевые дихроматы:

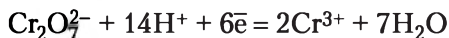


Хроматы большинства металлов — осадки:

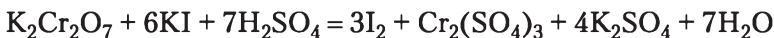
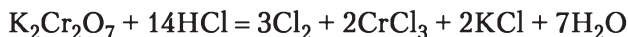




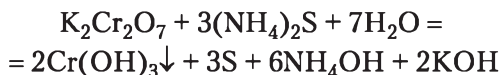
Cr(VI) — *окислитель*. Все хроматы и дихроматы — сильные окислители, особенно если реакция протекает в кислой среде. Дихромат-ион в кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} , который окрашивает раствор в зеленый цвет:



Примеры окислительных свойств $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

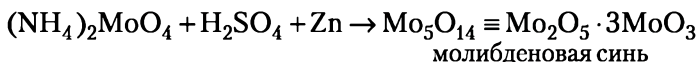


При взаимодействии с очень сильными восстановителями дихромат переходит в Cr(III) даже в нейтральной среде:



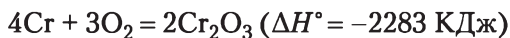
Окислительные свойства Mo(VI) . Сильно подкисленный азотной кислотой раствор молибдата аммония представляет собой широко используемый реактив для качественного и количественного определения фосфорной кислоты, с которой он дает желтый осадок фосформолибдата аммония.

Восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} :

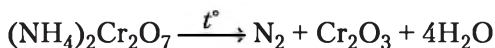


В аналитической химии находит применение наряду с молибдатом аммония соль полимолибденовой кислоты — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные соединения образует и вольфрам.

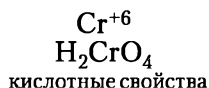
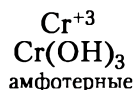
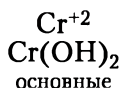
Соединения хрома(III). Степень окисления +3 наиболее характерна для хрома. Только его оксид получают непосредственным взаимодействием с кислородом:



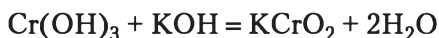
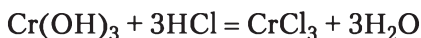
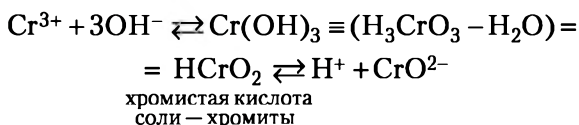
Получить Cr_2O_3 можно при термическом разложении дихромата аммония:



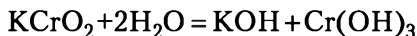
Свойства гидроксидов хрома при возрастании степени окисления меняются от основных через амфотерные к кислотным:



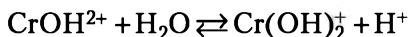
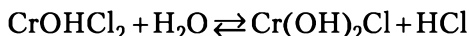
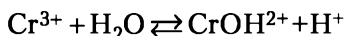
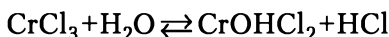
Амфотерные свойства Cr(OH)_3 :



Водные растворы хромитов имеют вследствие гидролиза сильно щелочную реакцию среды. Например, процесс гидролиза хромита калия при нагревании протекает следующим образом:

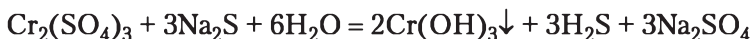
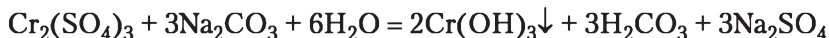


Соли сильных кислот (сульфаты, нитраты, хлориды и др.) подвергаются ступенчатому гидролизу. При этом их водные растворы имеют кислую реакцию среды:

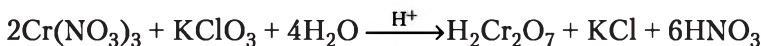
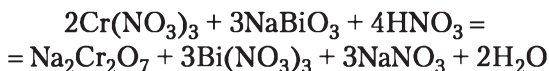
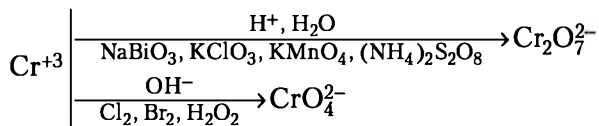


Соли хрома(III) и слабых летучих кислот (сульфиды, карбонаты) в растворах гидролизуются полностью.

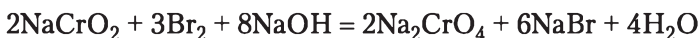
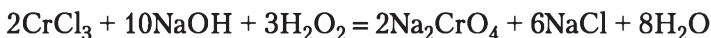
Например, гидролиз солей хрома(III) в присутствии соды или сульфида натрия



Cr^{+3} — *восстановитель* (слабый), действием очень сильных окислителей может быть переведен в кислой или нейтральной среде в дихромат-, а в щелочной среде — в хромат-ион:



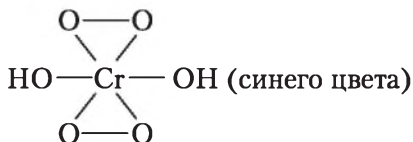
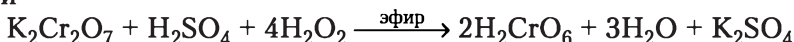
Окисление Cr^{3+} до CrO_4^{2-} в щелочной среде:



Ион Cr^{+3} склонен к образованию двойных солей типа $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ — хромово-калиевые квасцы.

Для хрома характерны пероксидные соединения.

Получение надхромовой кислоты можно осуществить по реакции

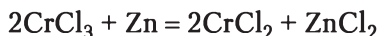


Соединения хрома(II). Соединения двухвалентного хрома малоустойчивы, так как Cr^{2+} является достаточно сильным восстановителем и легко отдает электроны. Оксид хрома CrO — черный порошок с основными свойствами. В струе водорода восстанавливается до металлического хрома. Оксид хрома(II) получается при медленном окислении на воздухе хрома, растворенного в ртути.

Гидроксид хрома(II) — вещество желтого цвета, имеет основной характер, с кислотами образует соответствующие соли двухвалентного хрома. $\text{Cr}(\text{OH})_2$ является сильным восстановителем:

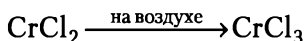


Хлорид хрома(II) в безводном состоянии — бесцветное кристаллическое вещество, весьма гигроскопичное и легко растворяющееся в воде, образуя голубой раствор. Получить его можно по реакции



Из водного раствора CrCl_2 выделяется в виде синего кристаллогидрата состава $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cr^{2+} в CrCl_2 является восстановителем. Он очень легко окисляется кислородом воздуха:



Из оксидов молибдена и вольфрама устойчивыми являются MoO_2 , WO_2 и WO_3 .

Для хрома в степени окисления(III), (VI) и молибдена, вольфрама(VI) существует много комплексных соединений, например: $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{CN})_4]$.

Молибден и вольфрам в степени окисления(VI) образуют гетерополисоединения, ионы которых имеют формулы: $[\text{Э}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{n-}$ и $[\text{Э}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]^{n-}$, где Э — фосфор, мышьяк, кремний или бор.

Применение. Хром, молибден, вольфрам применяют для легирования сталей, никелевых и медных сплавов. Добавление к сталям 1—2% (мас.) хрома значительно увеличивает их твердость и прочность; нержавеющие стали содержат около 12% (мас.) хрома. Для нужд ракетной техники вырабатываются сплавы на основе никеля и кобальта, которые содержат большие количества хрома и выдерживают высокие температуры. Хромирование (гальванотехника) защищает стальные и железные изделия от коррозии, придает их поверхности большую твердость.

Оксид Cr_2O_3 применяют для полировки различных изделий, в производстве искусственных рубинов.

Если в прошлом веке вольфрамовые руды рассматривались как досадное загрязнение, то в настоящее время они служат источником одного из самых важных металлов в современной технике. Вольфрам и молибден используются для изготовления катодов накала мощных генераторных ламп и кенотронов, сеток усилительных и генераторных ламп, вводов в вакуумные приборы, нитей накала в обычных лампах.

Токсичность элементов. Соединения хрома обладают средней степенью токсичности. При избыточном поступлении в организм (особенно шестивалентного хрома) он может оказывать канцерогенное и аллергическое действие, предрасполагает к более частому

развитию гастритов, гепатитов, неврологических расстройств. Предельно допустимая концентрация соединений хрома в воде составляет 0,05 мг/л.

Молибден и вольфрам относительно не ядовиты. Признаки интоксикации молибденом аналогичны таковым при дефиците меди (замедление роста, анемия). При избыточном содержании молибдена в организме наблюдается заболевание «молибденовой подагрой». Токсичная доза для человека — 5 мг, а летальная — 50 мг в сутки.

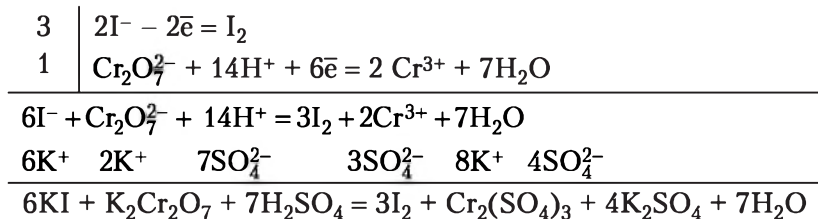
12.2. Образцы решения задач

Пример 1. Рассчитайте количество иода (моль, г), образовавшегося по реакции между иодидом калия и бихроматом калия в присутствии серной кислоты, если израсходовано 0,2 л 0,2 н. раствора восстановителя. Уравнение напишите методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что иодид-ион, являясь восстановителем, окислится до свободного иода, а бихромат-ион восстановится до катиона Cr^{3+} :



Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы и составим окончательное уравнение:



Тип ОВР — реакция межмолекулярного окисления-восстановления.

Согласно условию задачи израсходовано 0,2 л 0,2 н. раствора восстановителя KI. Количество вещества:

$$n(\text{KI}) = (VC_{\text{н}})_{\text{KI}} = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ моль};$$

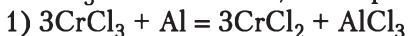
$$n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n(\text{KI}) = \frac{1}{2} \cdot 0,04 = 0,02 \text{ моль};$$

$$\text{Масса } \text{I}_2 = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2) = 0,02 \cdot 254 = 5,08 \text{ г.}$$

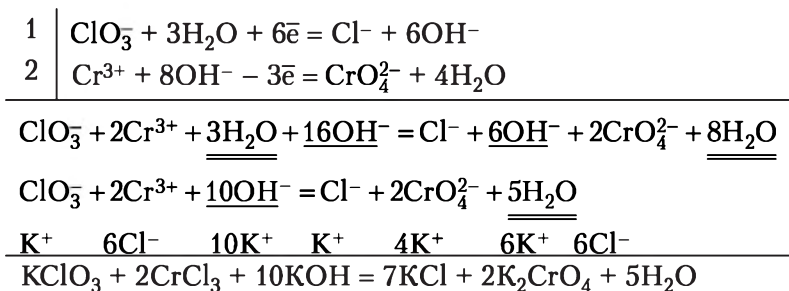
Ответ: 0,02 моль, 5,08 г.

Пример 2. Объясните, почему соединения хрома(III) обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Напишите уравнения соответствующих реакций методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Поскольку +3 для хрома является промежуточной степенью окисления, он может принимать электроны, понижая при этом свою степень окисления до 0 или +2. С другой стороны, он может повышать свою степень окисления до +6 в щелочной среде с образованием хроматов. Для доказательства окислительных свойств необходимо реакцию провести с типичным восстановителем, например более активным металлом. Для доказательства восстановительных свойств необходимо реакцию провести с типичным окислителем, например галогенами, кислородсодержащими ионами галогенов, нитрат-ионами, пероксидом водорода. Напишем уравнения реакций взаимодействия хлорида хрома(III) с алюминием и с хлоратом калия в щелочной среде. В первой реакции CrCl_3 — окислитель, во второй — восстановитель.



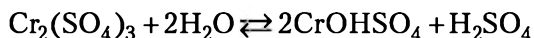
Запишем для второго примера полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы, сократим подобные члены и составим окончательное уравнение:

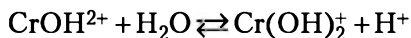
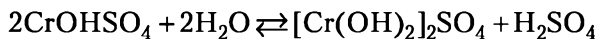
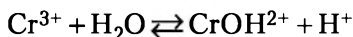


Обе реакции относятся к типу межмолекулярного окисления-восстановления.

Пример 3. Объясните, почему раствор сульфата хрома(III) имеет кислую реакцию среды. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите способы смещения процесса.

Решение. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Происходит ступенчатый гидролиз, образуются основные соли и кислота:

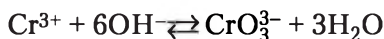




Чтобы сместить равновесие влево, необходимо раствор подкислить.

Пример 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: $\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

1. Чтобы перевести соединения хрома(III) катионного типа в соединения анионного типа, необходимо добавить щелочь

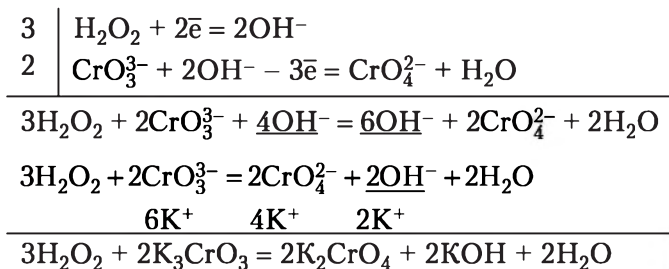


Раствор приобретает изумрудно-зеленую окраску.

2. Чтобы перевести соединения хрома(III) в соединения хрома(VI) необходимо добавить окислитель и для получения хромата реакцию нужно провести в щелочной среде. Например:

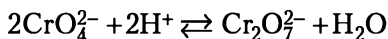


Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы, сократим подобные члены и составим окончательное уравнение:



Раствор приобретает желтую окраску.

3. Хроматы устойчивы в щелочной среде. Чтобы перевести их в бихроматы, необходимо создать кислую среду:



Раствор приобретает оранжевую окраску.

Контрольные вопросы и задания¹

1. Приведите схему строения атомов хрома, молибдена, вольфрама. Укажите высшую валентность этих элементов по кислороду, фтору, хлору.

2. Укажите наиболее характерные валентные состояния для хрома, молибдена, вольфрама.

3. Сравните физические и химические свойства хрома, молибдена, вольфрама.

4. Какие кислоты могут растворить вольфрам? Напишите уравнения реакций.

5. Назовите оксиды хрома, молибдена, вольфрама. Как относятся эти оксиды к воде?

6. Какие оксиды получаются при прокаливании на воздухе: а) хрома; б) молибдена; в) вольфрама? Напишите уравнения реакций взаимодействия полученных оксидов с гидроксидом натрия.

7. Как получить из оксида хрома(III): а) хромат калия; б) бихромат калия; в) хромит калия?

8. Приведите примеры соединений двухвалентного хрома. Как могут быть получены эти соединения?

9. Имеется ли различие в отношении гидроксидов двух- и трехвалентного хрома к щелочам?

10. В какой среде могут существовать дихромат-ионы? Рассмотрите механизм обратимого превращения дихромат-ионов в хромат-ионы в растворах.

11. Как относится оксид вольфрама(VI) к: а) кислотам; б) щелочам?

12*. Оксид хрома(VI) массой 3 г растворили в воде объемом 120 мл (плотность H_2O — 1 г/мл). Определите массовую долю хромовой кислоты H_2CrO_4 в полученном растворе.

13. Что получится при взаимодействии молибдена с горячей концентрированной серной кислотой?

14*. При растворении в концентрированной азотной кислоте молибден приобретает высшую степень окисления, а азотная кислота восстанавливается минимально. Рассчитайте объем газа, выделяющегося при растворении молибдена массой 9,6 г. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции.

15*. При растворении в смеси азотной и плавиковой кислот вольфрам приобретает высшую степень окисления, а азотная кислота восстанавливается минимально. Рассчитайте объем газа, выделяющегося при растворении 18,4 г вольфрама. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции.

Тесты

1. Укажите схему реакции, соответствующую переходу сульфата хрома в бихромат калия:

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

- 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBiO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCrO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Укажите координационное число комплексообразователя в соединении $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Br}_2$:

- 1) 3; 2) 6; 3) 4; 4) 5; 5) 2.

3. Укажите действие, оказываемое холодной концентрированной азотной кислотой на металлический хром:

- 1) не реагирует;
- 2) выделяется аммиак;
- 3) пассивирует;
- 4) выделяется оксид азота(IV);
- 5) выделяется азот.

4. Укажите продукты реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

- 1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$;
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{S}$;
- 3) $\text{KCrO}_2 + \text{SO}_2$;
- 4) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{S}$;
- 5) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}$.

5. Укажите степень окисления вольфрама в соединении $\text{K}_2\text{WO}_3\text{S}$:

- 1) +4; 2) +6; 3) +5; 4) +3; 5) +2.

6. Укажите, какие вещества являются продуктами совместного гидролиза хлорида хрома(III) и соды:

- 1) $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$;
- 2) $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$;
- 3) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2$;
- 4) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$.

7. Раствор какого соединения хрома имеет синевато-зеленую окраску?

- 1) хромит натрия;
- 2) хромат аммония;
- 3) бихромат калия;
- 4) сульфат хрома(III).

8. Какая электронная формула соответствует хрому в степени окисления + 3?

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$.

9. Какое действие оказывает разбавленная серная кислота на молибден?

- 1) выделяется водород;
- 2) не взаимодействует;
- 3) пассивирует;
- 4) выделяется оксид серы(IV).

10. Укажите, в каких кислотах растворяется вольфрам:

- 1) соляной;
- 2) царской водке;
- 3) азотной;
- 4) в смеси плавиковой и азотной.

Глава 13

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIB

Общая характеристика элементов подгруппы VIIB. В VIIB-подгруппу периодической системы входят марганец, технеций, рений и борий¹ — полные электронные аналоги.

Атомы элементов имеют электронную конфигурацию валентных уровней $ns^2(n-1)d^5$ и проявляют следующие степени окисления (выделены наиболее характерные):

- Mn: **+2, +3, +4, +6, +7** (+1, +5 — неустойчивы);
- Tc: **+4, +6, +7**;
- Re: **+2, +3, +4, +6, +7**.

Они, в отличие от галогенов, не образуют отрицательных ионов и, по существу, имеют мало общего со свойствами элементов VIIA-подгруппы, кроме формального сходства, проявляющегося в образовании семивалентных соединений.

Некоторые физические константы и свойства металлов VIIB-подгруппы приведены в табл. 13.1.

Значения атомных и ионных радиусов у рения и технеция близки. Поэтому и по свойствам они ближе друг к другу, чем к марганцу. Восстановительная активность металлов понижается от марганца к рению. Механические свойства их сильно зависят от чистоты.

Таблица 13.1

Свойства металлов VIIB-подгруппы

Свойства	Mn	Tc	Re
Радиус атома, Å	1,30	1,36	1,37
Радиус иона, Å:			
Э^{2+}	0,91	—	—
Э^{7+}	0,46	0,56	0,56
Ионизационный потенциал, В	7,44	7,28	7,88

¹ Элемент борий Bh искусственно синтезирован в 1976 г. в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне. Получено всего несколько атомов. Имеет исключительно научное значение.

Свойства	Mn	Tc	Re
Относительная электроотрицательность	1,60	1,36	1,46
Плотность, г/см ₃	7,21	11,5	21,04
Температура плавления, °C	1247	2127	3175
Температура кипения, °C	2146	3927	5760
Содержание в земной коре, % (мас.)	$8 \cdot 10^{-2}$	Нет	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{7+} + 7\text{е}, \text{В}$	-1,17	+0,40	+0,30 ($\text{Re} \rightarrow \text{Re}^{3+}$)

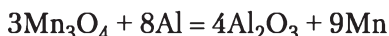
13.1. Марганец, технеций, рений

Распространение в природе и получение металлов. Марганец в природе встречается в виде минералов *пиролюзита* MnO_2 , *гаусманита* Mn_3O_4 , *браунита* Mn_2O_3 , *марганцевого блеска* MnS .

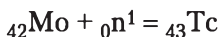
В промышленности его получают электролизом раствора сульфата марганца(II) или восстановлением из оксидов кремнием в электрических печах:



В лаборатории марганец получают, используя метод алюмотермии:



Технеций получают посредством ядерной реакции, например:



В настоящее время практически весь используемый технеций получают при переработке отработанного ядерного топлива, в котором он образуется из урана в результате деления ядер.

Раньше считалось, что в природе технеция вообще не существует, однако более поздние исследования показали, что он может образовываться в нанограммовых количествах из урана при спонтанном делении (как и в реакторе, но в природе такое деление происходит значительно реже). Кроме того, технеций, скорее всего, образовывался и в так называемых природных ядерных реакторах, которые существовали в местах залежей урана.

Рений в природе в свободном состоянии встречается в метеоритном железе, найденном в различных местах Земли. Он отно-

сится к очень рассеянным элементам (содержание в земной коре равно $1,0 \cdot 10^{-7}\%$ (мас.)). Минералы *молибденит* MoS_2 , *колумбит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$, *танталит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ содержат $10^{-3} - 10^{-4}\%$ (мас.) рения и являются основным сырьем для его производства.

Рений получают восстановлением перрената калия KReO_4 , а в компактное состояние переводят методом спекания.

Получение рения, например, из молибденита можно представить схемой:



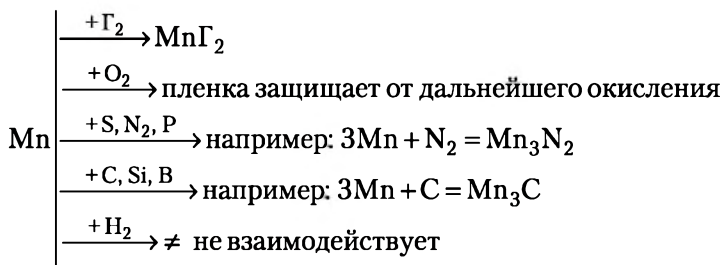
Единственное в мире экономически выгодное месторождение Re обнаружено в 1992 г. в России на Южно-Курильских островах (остров Итуруп) на вулкане Кудрявый¹. Рений там находится в виде минерала *ренит* (*журилит*) ReS_2 , со структурой, аналогичной *молибдениту* MoS_2 .

Мировое производство рения в 2012 г. составило 54,9 т.

Физические и химические свойства. Металлические свойства элементов ослабевают сверху вниз по подгруппе, что обусловлено значительным увеличением заряда ядра ($_{25}\text{Mn}$, $_{43}\text{Tc}$, $_{75}\text{Re}$) и очень малым изменением радиуса атома (соответственно 1,30, 1,36, 1,37 Å).

Марганец — серебристо-белый твердый хрупкий металл. Благодаря способности к пассивации он довольно коррозионно-устойчив и используется преимущественно в производстве легированных сталей (до 15% Mn), обладающих высокими твердостью и прочностью.

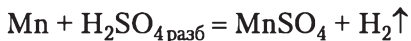
При нагревании марганец энергично реагирует с галогенами, кислородом, серой. При температуре выше 1200°C в атмосфере азота он сгорает с образованием нитрида Mn_3N_2 . Он также реагирует с бором, кремнием и углеродом:



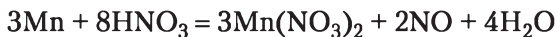
Отношение к кислотам и щелочам. В ряду напряжений марганец находится между Mg и Zn, в тонкодисперсном состоянии

¹ URL: <http://www.cmmarket.ru/>

при нагревании может вытеснять водород из воды и растворов кислот (HCl , H_2SO_4) с образованием иона Mn^{2+} . Например:

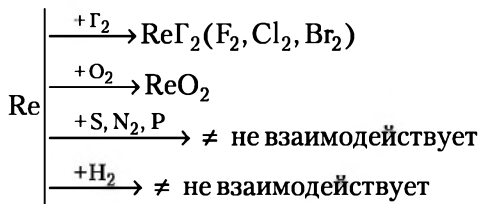


Холодные концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют марганец, но при нагревании идут реакции:



Рений — типичный тугоплавкий металл, однако по ряду свойств он значительно отличается от других тугоплавких металлов, таких как молибден или вольфрам и в некоторой степени приближается к благородным металлам типа платины, осмия, иридия. Он устойчивее вольфрама к окислению, и лампы, изготовленные с рениевой нитью, являются практически «вечными» (срок службы до 100 лет). Он пластичен и жаростоек, сохраняет свою пластичность от температуры абсолютного нуля до своей температуры плавления (3175°C).

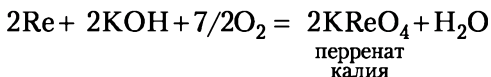
В химическом отношении он инертен и взаимодействует с кислородом и галогенами при температурах выше $300\text{--}600^\circ\text{C}$:



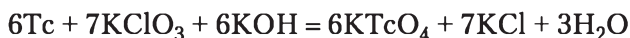
На рений разбавленные соляная, плавиковая и серная кислоты не действуют. Концентрированная азотная кислота и пероксид водорода H_2O_2 окисляют его до рениевой кислоты HReO_4 :



Щелочи в присутствии окислителей переводят рений в соли рениевой кислоты — *перренаты*:



Технеций подобно рению окисляется концентрированной азотной кислотой (лучше в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) и очень сильными окислителями (HClO_4 , KClO_3):



В щелочах технеций не растворяется.

Соединения элементов VIIВ-подгруппы. С кислородом марганец образует оксиды (им соответствуют гидроксиды), химический характер которых меняется от основного до сильно кислотного (табл. 13.2).

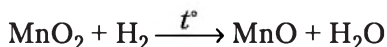
Таблица 13.2

Химический характер оксидов марганца

Вещества и свойства	Степень окисления				
	+2	+3	+4	+6	+7
Оксид	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	(MnO ₃)	Mn ₂ O ₇
Гидроксид	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄ ≡ ≡ H ₄ MnO ₄ – – H ₂ O = = H ₂ MnO ₃	(H ₂ MnO ₄)	HMnO ₄
Кислотность	Основной	Слабоосновной	Амфотерный	Слабокислотный	Сильнокислотный
Кислоты	—		Марганцоватистая	Марганцовистая	Марганцовая
Соли	—		Манганиты	Манганаты	Перманганаты

Таков же характер изменения свойств для Re (для Tc и Re наиболее устойчива степень окисления +7). Восстановлением Re₂O₇ оксидом серы(IV) SO₂ получают последовательно ReO₃, Re₃O₈ (промежуточный оксидом, отвечающий составу 2ReO₃·ReO₂) и, наконец, ReO₂.

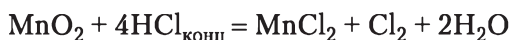
Соединения марганца(II). Оксид марганца(II) MnO представляет собой зеленоватый порошок, практически не растворимый в воде. Он может быть получен нагреванием пиролюзита в токе H₂:



или разложением карбоната, гидроксида или оксалата двухвалентного марганца в токе инертного газа:



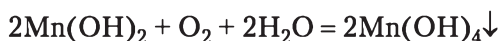
При растворении в кислотах MnO образуются соли двухвалентного марганца. Хлорид марганца(II) можно получить и из пиролюзита:



При действии на соли Mn(II) щелочью получают гидроксид Mn(OH)_2 :

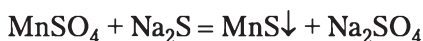


Свежеосажденный Mn(OH)_2 представляет собой белый рыхлый осадок, быстро буреющий на воздухе вследствие окисления:

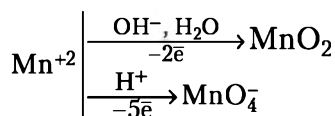


В присутствии солей аммония гидроксид марганца(IV) не выпадает в осадок вследствие обратимости процесса.

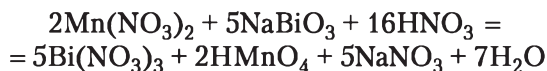
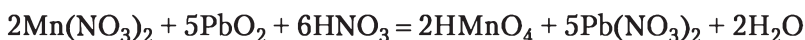
При действии на ион Mn^{2+} сульфид-иона образуется характерный осадок MnS телесного (розоватого) цвета:



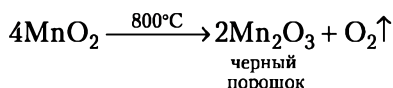
Mn^{2+} — слабый восстановитель. Сильные окислители, например NaBiO_3 , PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, в кислой среде переводят Mn^{+2} в марганцовую кислоту HMnO_4 . В нейтральной и щелочной среде образуется MnO_2 :



Примеры окисления Mn^{2+} :



Соединения марганца(III). В природе соединения марганца(III) встречаются в виде браунита Mn_2O_3 . В лабораторных условиях его получают прокаливанием пиролюзита на воздухе:



В концентрированных серной и соляной кислотах при нагревании Mn_2O_3 дает соли Mn(II) , а на холоду — соли Mn(III) .

Гидроксид марганца(III) Mn(OH)_3 — слабое основание, плохо растворимое в воде.

Соединения трехвалентного марганца получаются растворением на холоду в кислотах оксидов Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и MnO_2 и существуют только при низких температурах. При обычной температуре они разлагаются, а в водных растворах полностью гидролизуются и окисляются до Mn(IV) .

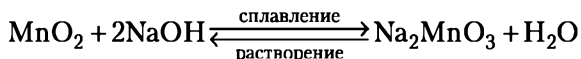
Соединения марганца(IV). MnO_2 — наиболее устойчивое соединение марганца. В природе он встречается в виде минерала пиролюзита. В лабораторных условиях его можно получить нагреванием на воздухе как высших, так и низших оксидов до 350°C . Выше этой температуры он восстанавливается до Mn_3O_4 .

Так как гидроксид Mn(OH)_4 амфотерен, то и соединения его, естественно, делятся на две группы.

К первой группе относятся соли Mn^{4+} . Они еще менее устойчивы, чем соли трехвалентного марганца. Наиболее устойчивыми являются дигидроарсенат марганца $\text{Mn(H}_2\text{AsO}_4)_3$ и дисульфид MnS_2 . Более устойчивы комплексные соли типа $\text{Me}_2[\text{MnF}_6]$.

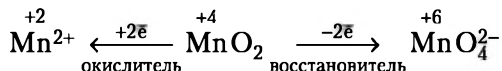
Ко второй группе относятся соли *орто*- и *метамарганцоватистых* кислот H_4MnO_4 и H_2MnO_3 (кислоты в свободном состоянии не выделены). Соли этих кислот называются *манганитами*.

В водных растворах манганиты не существуют. При растворении в воде они гидролизуются с образованием MnO_2 .



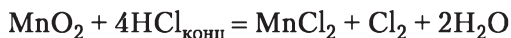
Оксид марганца(II, III) Mn_3O_4 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) можно представить себе как соль марганца(II) и марганцоватистой кислоты Mn_2MnO_4 .

MnO_2 обладает окислительно-восстановительной двойственностью, может быть и окислителем, и восстановителем:

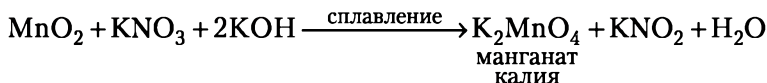


Примеры:

MnO_2 — окислитель, применяется для лабораторного получения хлора:



MnO_2 — восстановитель, при сплавлении с щелочью в присутствии окислителя образует соль марганца(VI):

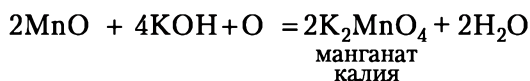


ReO_2 — черные, нерастворимые в воде кристаллы, получают косвенным путем

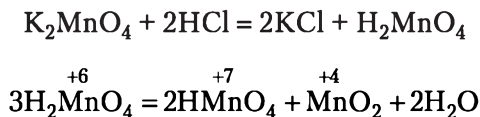
Все соединения рения низших валентностей в водных растворах окисляются и переходят в производные семивалентного рения.

Соединения марганца(VI). Оксид марганца(VI) MnO_3 и гидроксид, называемый *марганцовистой кислотой*, H_2MnO_4 в свободном состоянии не выделены вследствие их неустойчивости.

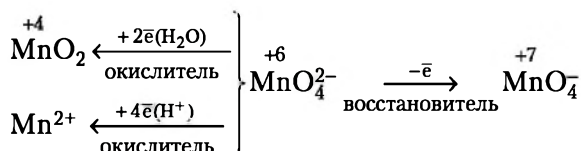
Манганаты — соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 получают сплавлением металлического марганца, оксидов или его солей со щелочами в присутствии кислорода воздуха или других окислителей:



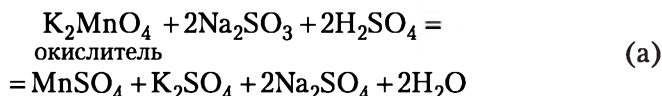
При действии на манганаты разбавленных кислот получается неустойчивая марганцовистая кислота, которая тотчас распадается:

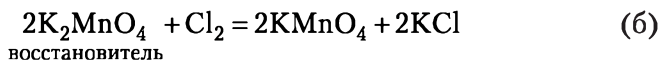


Ион MnO_4^{2-} обладает окислительно-восстановительной двойственностью:



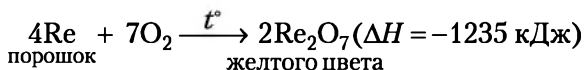
Он может участвовать в процессах восстановления (а), окисления (б) и в реакциях диспропорционирования (в):





Соединения металлов в степени окисления(VII). Для марганца, технеция и рения оксиды в высшей степени окисления отвечают формуле $\text{Э}_2\text{O}_7$.

Оксид Re_2O_7 — наиболее характерный для рения. Его получают прокаливанием порошкообразного рения в атмосфере кислорода:



Оксид Tc_2O_7 получают аналогично, в атмосфере кислорода при 500°C он летуч.

Оксид Mn_2O_7 — зеленовато-черная маслянистая жидкость (устойчив ниже 0°C) Получают его косвенным путем, действием 90%-ной серной кислоты на концентрированный раствор KMnO_4 :



Mn_2O_7 — сильный окислитель, мгновенно разлагается при положительных температурах:

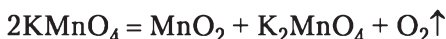


При растворении оксидов $\text{Э}_2\text{O}_7$ в воде образуются кислоты: фиолетово-красная HMnO_4 — марганцовая (соли перманганаты), бесцветные HTcO_4 и HReO_4 — технециевая и рениевая (соли пертехнаты и перренаты). Это сильные кислоты, и по степени диссоциации подобны соляной и азотной.

Марганцовая кислота в водном растворе существует только в небольших концентрациях, не выше 20%. При большей концентрации она разлагается, выделяя MnO_2 , который при таком способе получения обладает особенно сильными каталитическими свойствами.

Перманганаты, соли марганцовой кислоты, получают электролизом растворов манганатов. Наибольшее применение имеет перманганат калия.

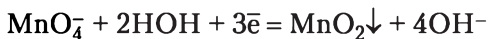
При нагревании перренаты устойчивы, а перманганаты разлагаются:



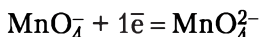
Окисление перманганатом протекает различно, в зависимости от среды, в которой ведется окислительно-восстановительный процесс. В кислой среде



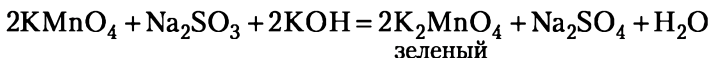
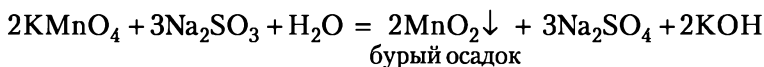
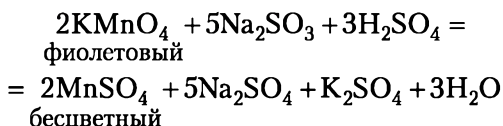
В нейтральной среде



В сильно щелочной среде



Примеры восстановления KMnO_4 в различных средах:



Применение. Перманганат калия широко применяют в аналитической химии, в медицине.

Марганец — раскислитель и легирующий металл в производстве стали. Он придает сталям твердость, прочность, износоустойчивость. Он входит в состав многих сплавов (манганин, бронза, латунь).

Пертехнаты (соли HTcO_4) — эффективные ингибиторы коррозии стали в воде, даже при 250°C . Катализаторы в реакциях органического синтеза.

Рений относится к перспективным металлам, обладает химической инертностью, хорошими механическими свойствами и высокой температурой плавления. Его применяют в сплавах с платиной для термопар: $\text{Pt} - \text{Pt-Re}$, $\text{W} - \text{Re}$.

Рений также используют для изготовления нитей электроламп и в качестве катализатора.

Токсичность элементов. В природные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов почвогрунтов. Значительное количество поступает в процессе разложения остатков водных животных и растительных организмов. Содержание марганца в воде родников подвержено

сезонным колебаниям. ПДК марганца в питьевой воде — 0,1 мг/дм³. Повышенное содержание марганца в питьевой воде достаточно вредно для здоровья человека. Он считается одним из наиболее часто встречающихся токсических элементов в составе родниковой воды и при превышении ПДК может вызывать множество нежелательных последствий для здоровья. Марганец накапливается в организме человека и его почти невозможно вывести. Он проникает в каналы нервных клеток и тем самым препятствует прохождению нервных импульсов. Вследствие этого у человека появляются утомляемость, сонливость, снижается работоспособность, часто возникает головокружение. Отравление марганцем очень сложно диагностировать. Симптомы при отравлении марганцем присущи многим заболеваниям. В результате постоянного употребления питьевой воды, в которой превышено содержание марганца, может начаться хроническое отравление этим металлом. Отравление имеет либо неврологическую, либо легочную форму. В случае неврологической формы отравления у пациента наблюдается полное безразличие к происходящим вокруг событиям, сонливость, потеря аппетита, головокружения, сильные головные боли.

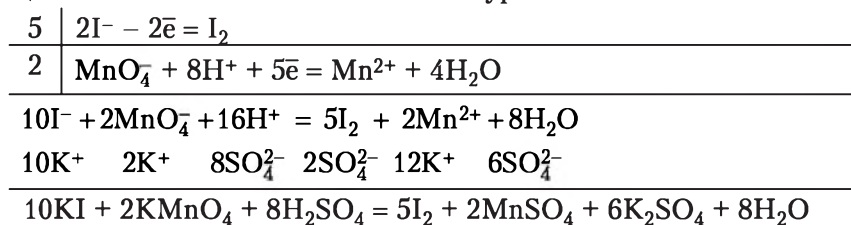
13.2. Образцы решения задач

Пример 1. Рассчитайте количество вещества и массу иода (моль, г), образовавшегося по реакции между иодидом калия и перманганатом калия в присутствии серной кислоты, если израсходовано 0,2 л 0,2 н. раствора восстановителя. Уравнение напишите методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что иодид-ион, являясь восстановителем, окислится до свободного иода, а перманганат-ион восстановится до катиона Mn^{2+} :



Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы и составим окончательное уравнение:



Тип ОВР — реакция межмолекулярного окисления-восстановления.

Согласно условию задачи израсходовано 0,2 л 0,2 н. раствора восстановителя (KI). Учитывая, что $C_M(KI) = \frac{n(KI)}{V}$, и для KI $C_M = C_N$, находим

$$n(KI) = C_N \cdot V = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,04 \text{ моль.}$$

С учетом коэффициентов из уравнения реакции следует:

$$n(I_2) = \frac{n(KI) \cdot 5}{10} = 0,02 \text{ моль.}$$

$$m(I_2) = n \cdot M(I_2) = 0,02 \cdot 253,8 = 5,076 \text{ г.}$$

Ответ: 0,02 моль, 5,076 г.

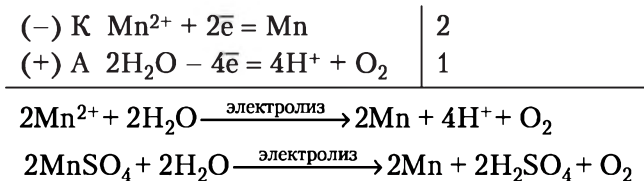
Пример 2. Марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца(II) с инертными электродами. Определите массу марганца, который будет получен, если на аноде выделится кислород объемом 56 л (н.у.). Следует учесть, что массовая доля выхода кислорода составляет 100%, а металла — 80%.

Решение.

1. Вычисляем количество вещества кислорода, полученного при электролизе:

$$n(O_2) = \frac{V(O_2)}{22,4} = \frac{56}{22,4} = 2,5 \text{ моль.}$$

2. Составляем уравнения реакций, протекающих при электролизе водного раствора сульфата марганца(II) с инертными электродами. На катоде восстанавливаются ионы марганца(II) (восстановлением воды можно пренебречь), на аноде окисляются молекулы воды:



3. Из уравнения реакции следует, что

$$n(Mn) = 2n(O_2) = 2 \cdot 2,5 = 5 \text{ моль.}$$

4. Рассчитаем массу марганца ($m_{\text{теор}}$), при количественном (100%) выходе металла:

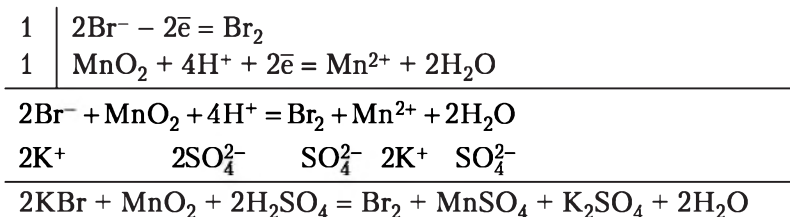
$$m(\text{Mn}) = n(\text{Mn}) \cdot M(\text{Mn}) = 5 \text{ моль} \cdot 55 \text{ г/моль} = 275 \text{ г.}$$

5. Учитывая массовую долю выхода металла, находим массу реально полученного марганца (m_p):

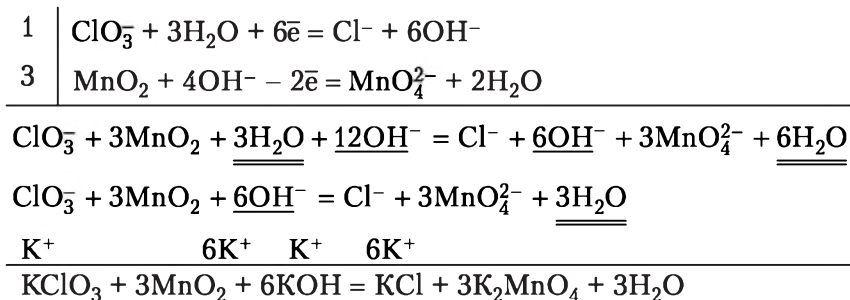
$$m_p(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn}) \cdot \eta(\gamma)}{100} = \frac{275 \cdot 80}{100} = 220 \text{ г.}$$

Пример 3. Объясните, почему диоксид марганца обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Напишите уравнения соответствующих реакций методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Поскольку марганец в диоксиде имеет промежуточную степень окисления +4, он может принимать электроны, понижая при этом свою степень окисления. Чаще всего реакции протекают в кислой среде, и марганец при этом приобретает степень окисления +2. С другой стороны, марганец в диоксиде может повышать свою степень окисления до +6 в щелочной среде с образованием манганатов. Для доказательства окислительных свойств необходимо провести реакцию с типичным восстановителем, например галогенид- или халькогенид-ионами. Для доказательства восстановительных свойств необходимо провести реакцию с типичным окислителем, например галогенами, кислородсодержащими ионами галогенов, нитрат-ионами. Напишем уравнения реакций взаимодействия диоксида марганца с бромидом натрия в кислой среде и с хлоратом калия в щелочной среде. В первой реакции MnO_2 — окислитель, во второй — восстановитель.



Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы, сократим подобные члены и составим окончательное уравнение:



Контрольные вопросы и задания¹

1. Какие степени окисления характерны для *s*-элементов VII-В группы? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и назовите их.

2. Приведите примеры катионной и анионной форм соединений марганца(III) и марганца(IV).

3. Укажите различия в строении атомов элементов подгруппы марганца и галогенов. В какой степени окисления марганец и хлор проявляют наибольшее сходство в свойствах? Приведите соответствующие примеры.

4. Напишите уравнения реакций, в которых соединения марганца проявляют: а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства; в) окислительные и восстановительные свойства одновременно. Какие соединения марганца могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность?

5. Охарактеризуйте положение Mn, Tc, Re в ряду напряжений и их отношение к воде, кислотам, щелочам.

6. Проанализируйте кислотно-основные свойства гидроксидов (оксидов) марганца в степени окисления(II), (IV), (VII).

7. Рассмотрите окислительные свойства KMnO_4 в различных средах. Что представляют собой продукты восстановления KMnO_4 в кислых, нейтральных и щелочных средах? Как изменяется окраска растворов в процессе восстановления KMnO_4 ?

8. Охарактеризуйте взаимодействие соляной кислоты с оксидами марганца MnO , MnO_2 , Mn_2O_7 .

9. Укажите, какая из солей гидролизует в большей степени:

а) MnCl_2 или MnCl_4 ;

б) K_2MnO_4 или KMnO_4 .

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$;
- б) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$;
- в) $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{NaMnO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4$.

11. Закончите уравнения реакций, укажите окислитель, восстановитель и тип окислительно-восстановительной реакции:

- а) $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- б) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- в) $\text{Tc} + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$

12*. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение реакции взаимодействия пероксида водорода в присутствии разбавленной серной кислоты с перманганатом калия. Учítывая, что пероксид водорода взят в избытке, а перманганат в количестве, содержащемся в 500 мл 0,1 н. раствора, рассчитайте объем (л, н.у.) выделившегося газа.

13*. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение реакции взаимодействия сульфита калия с перманганатом калия в щелочной среде (KOH). Учítывая, что сульфит взят в избытке, а перманганат в количестве, содержащемся в 150 мл 0,1 н. раствора, рассчитайте массу (г) прореагировавшего восстановителя.

14*. Смешали 0,3 л 0,1М раствора сульфата марганца(II) и 0,3 л 0,1М раствора перманганата калия. Рассчитайте количество образовавшегося осадка (моль). Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции.

15. Диоксид марганца при сплавлении взаимодействует со щелочами. О каких свойствах оксида свидетельствует эта реакция? С другой стороны, диоксид марганца взаимодействует с концентрированной соляной кислотой. Дайте объяснение свойствам диоксида марганца.

Тесты

1. Укажите электронную формулу атома рения:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^7$.

2. Укажите продукты реакции взаимодействия перманганата калия с сульфитом марганца(II) в нейтральной среде:

- 1) $\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 2) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$;

- 3) $\text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$;
4) $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$.

3. Укажите степень окисления марганца, обладающего только окислительными свойствами:

- 1) +2; 2) +4; 3) +6; 4) +7.

4. Укажите продукты реакции взаимодействия диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой:

- 1) $\text{MnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
2) $\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
3) $\text{MnCl}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
4) не взаимодействуют.

5. Укажите соединение, обладающее наиболее сильно выраженными окислительными свойствами:

- 1) KReO_4 ; 2) KMnO_4 ; 3) K_2ReO_4 ; 4) K_2MnO_4 .

6. Укажите формулу оксида рения, являющегося ангидридом рениевой кислоты:

- 1) Re_2O_7 ; 2) ReO_3 ; 3) ReO_2 ; 4) Re_2O_3 .

7. Укажите продукты реакции взаимодействия перманганата калия с нитритом калия в кислой среде:

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$;
2) $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
3) $\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
4) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

8. Укажите формулу пертехната калия:

- 1) K_2TcO_3 ; 2) KTcO_3 ;
3) K_2TcO_4 ; 4) KTcO_4 .

9. Укажите соединение марганца, имеющее зеленую окраску:

- 1) K_2MnO_4 ; 2) K_2MnO_3 ; 3) MnSO_4 ; 4) KMnO_4 .

10. Укажите продукты реакции взаимодействия технеция с HNO_3 (конц):

- 1) $\text{HTcO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
2) $\text{Tc}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
3) $\text{TcO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
4) $\text{H}_2\text{TcO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

Глава 14

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIВ

Общая характеристика элементов VIIIВ-подгруппы. Особенность VIIIВ-подгруппы состоит в том, что она объединяет три триады *d*-элементов, расположенные в больших периодах, и они не имеют электронных аналогов в малых периодах.

Элементы первой триады, железо, кобальт и никель, называют *семейством железа*. Элементы второй и третьей триад, т.е. рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, — *платиновыми металлами*.

Атомы элементов семейства железа, в отличие от атомов платиновых металлов, не имеют свободного *f*-подуровня. Этим обусловлены существенные особенности в химических свойствах элементов первой триады.

Семейство железа объединяет металлы, не только близкие по физическим и химическим свойствам, но и сильно отличающиеся от металлов остальных двух триад.

Платиновые металлы, очень сходные по свойствам и трудно отделимые друг от друга, резко отличаются от металлов семейства железа и никогда не встречаются вместе с ними в залежах.

У атомов элементов VIIIВ-подгруппы почти полностью достраивается *d*-подуровень предпоследнего электронного уровня. Однако не все электроны *d*-подуровня участвуют в образовании химических связей. Если в VIIIВ-подгруппе марганец проявляет степень окисления +7, то у железа она не бывает больше +6 (обычно +3 и +2). Только у рутения и осмия наблюдается в соединениях степень окисления +8 (но чаще +6).

Для металлов VIIIВ-подгруппы характерны высокие температуры плавления и большие плотности (табл. 14.2 и 14.4), сравнительно малые атомные объемы и прочные связи между атомами в кристаллических решетках.

Все металлы VIIIВ-подгруппы каталитически активны. В большей или меньшей степени они поглощают водород.

Железу, кобальту и никелю свойственен ферромагнетизм.

14.1. Элементы семейства железа. Железо, кобальт, никель

Механические свойства железа, кобальта и никеля сильно зависят от примесей, но в чистом виде эти металлы пластичны и прочны.

Конфигурация валентных уровней и степени окисления элементов семейства железа показаны в табл. 14.1 (в скобках указаны малохарактерные степени окисления).

Таблица 14.1

Валентные уровни и степени окисления элементов семейства железа

Свойство	Элемент		
	Fe	Co	Ni
Конфигурация валентных уровней	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$
Степени окисления	+2, +3, (+6)	+2, +3	+2 (+3)

Некоторые физические константы и свойства металлов семейства железа представлены в табл. 14.2.

Таблица 14.2

Свойства металлов семейства железа

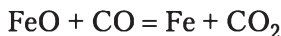
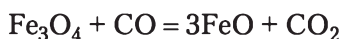
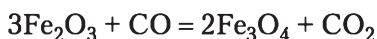
Свойства	Fe	Co	Ni
Радиус атома, Å	1,24	1,26	1,24
Радиус иона, Å: Э^{2+} Э^{3+}	0,83 0,67	0,79 0,64	0,79 0,72
Ионизационный потенциал, В	7,81	7,86	7,63
Относительная электроотрицательность	1,64	1,70	1,75
Плотность, г/см ³	7,87	8,33	8,90
Температура плавления, °С	1539	1495	1453
Температура кипения, °С	2756	2580	2436
Содержание в земной коре, % (мас.)	5,10	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Стандартный электродный потенциал, В $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + 2\text{e}$ $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$	-0,44 -0,036	-0,28	-0,25

Распространение в природе и получение металлов. По распространенности на Земле среди металлов железо уступает только алюминию. В самородном состоянии встречается крайне редко. Кобальт и никель содержатся в значительно меньшей степени, хотя

относятся к довольно распространенным элементам. Из большого количества минералов, имеющих промышленное значение, рассмотрены наиболее применяемые. Для получения железа используются минералы: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — *магнитный железняк (магнетит)*, Fe_2O_3 — *красный железняк (гематит)*, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ — *бурый железняк (лимонит)*; для получения кобальта — CoAs_2 — *смальтин*, CoAsS — *кобальтовый блеск*; для получения никеля — NiS — *никелевый колчедан*, NiAsS — *мышьяково-никелевый блеск*.

В промышленности железо получают из руд путем восстановления в доменных печах.

Сокращенно доменный процесс можно представить схемой



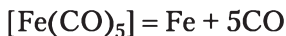
Расплавленное железо растворяет избыток углерода и получается чугун. В электрических печах, позволяющих лучше регулировать процесс, выплавляют специальные легированные стали.

Кобальт и никель выплавляют из минералов общих формул ЭS , ЭAs_2 , ЭAsS . Получение металлических кобальта и никеля сопряжено с определенными трудностями, которые обусловлены необходимостью их отделения от других металлов, содержащихся в руде (обычно железа), и друг от друга. Например, сульфидные и арсенидные руды никеля и кобальта путем окислительного обжига вначале переводят в смесь оксидов, сульфатов и арсенатов. Затем после растворения этой смеси в соляной кислоте и обработки сероводородом удаляют медь, свинец, висмут в виде нерастворимых сульфидов. Мышьяк и железо осаждают в виде $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после обработки суспензий CaCO_3 . Разделение соединений кобальта и никеля в оставшемся растворе осуществляют путем добавления хлорной извести CaOCl_2 , в результате чего первая порция осадка оказывается обогащенной кобальтом (Co_2O_3), а остаток — никелем (Ni_2O_3). Оксиды восстанавливают до металла углем в электропечах. Полученные металлы подвергают электрохимическому рафинированию.

Физические и химические свойства. Механические свойства железа, кобальта, никеля сильно зависят от примесей, но в чистом виде эти металлы пластичны и прочны.

Химически чистое железо — очень мягкий серебристо-белый металл, по внешнему виду напоминающий платину. Он хорошо поддается обработке, легко намагничивается и размагничивается.

Его получают электролизом растворов солей железа или термическим разложением пентакарбонила железа:



Известны четыре полиморфные модификации: α -, β -, γ - и δ -железо. Полиморфные превращения железа сопровождаются изменением кристаллической решетки и физических свойств железа.

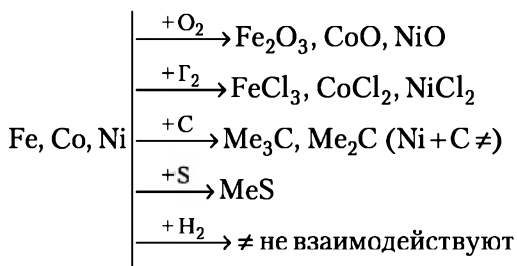
Кобальт и никель похожи на железо: блестящие, тугоплавкие, отличаются высокой твердостью, способностью к полировке, покрыты защитными оксидными пленками, которые обеспечивают их коррозионную стойкость, обладают магнитными свойствами.

Тонкодисперсный порошок никеля пирофорный (самовоспламеняется на воздухе).

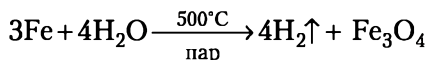
Среди трех основных ферромагнитных металлов, т.е. железа, кобальта и никеля, кобальт обладает наивысшей точкой Кюри, т.е. температурой, при которой металлическое вещество утрачивает свои магнитные свойства. Для никеля точка Кюри равна температуре всего в 358°C , для железа это 770°C , и лишь у кобальта данная точка достигает отметки в 1130°C . Так как магниты используются в самых разных условиях, в том числе при очень высоких температурах, кобальту было суждено стать важнейшим компонентом состава магнитных сталей.

От железа к никелю наблюдается снижение химической активности (из-за увеличения устойчивости атома вследствие постепенного заполнения электронами d -подуровня).

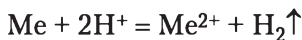
При обычных температурах металлы не реагируют даже с самыми активными неметаллами (галогенами, кислородом, серой, фосфором), но при нагревании реагируют с ними энергично:



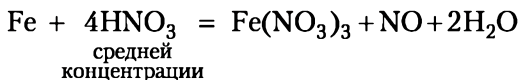
Отношение к воде, кислотам и щелочам. Во влажном воздухе техническое железо покрывается ржавчиной FeOОН. При действии на железо перегретого пара выделяется водород:



Разбавленные кислоты (неокислители) при взаимодействии с Fe, Co и Ni образуют соли Э^{2+} :

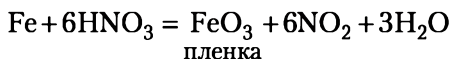


Кислоты-окислители при взаимодействии с железом образуют соли Fe^{3+} (но кобальт и никель — только соли Co^{2+} и Ni^{2+}):

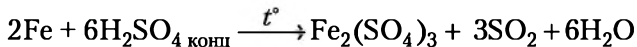


Растворение железа на холоду в азотной кислоте происходит в зависимости от концентрации кислоты неодинаково. Продуктами восстановления HNO_3 могут быть NH_3 (NH_4NO_3), N_2 , N_2O , NO и NO_2 .

Холодные концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо, кобальт и никель:



Пассивированное железо не растворяется даже в разбавленных кислотах. При нагревании пассивная пленка FeO_3 разрушается и реакция идет¹):



Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью — устойчив на воздухе, в воде, в щелочах, в ряде кислот. Химическая стойкость его обусловлена образованием на его поверхности плотной оксидной пленки, обладающей защитным действием. Характерная особенность никеля — склонность к образованию соединений переменного состава, например, в системах Ni — H, Ni — C, Ni — O, Ni — S. Так, с кислородом образуются оксиды NiO_x , где x , по-видимому, совершенно непрерывно может меняться от величин меньше единицы (0,97—0,98) приблизительно до 1,7.

Свойства соединений элементов семейства железа. В устойчивых соединениях железо проявляет степень окисления +2 и +3 и, кроме простых оксидов FeO и Fe_2O_3 , образует смешанный оксид Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Оксид FeO_3 существует лишь в виде пленки. Кобальт и никель образуют оксиды Э(II) и Э(III) .

¹ Явление пассивирования железа образованием на его поверхности оксидной пленки не может считаться твердо установленным фактом, так как железо, окислившееся при нагревании на воздухе и покрывшееся пленкой оксида, не пассивируется, а остается вполне активным.

В приведенных ниже оксидах выделенные получают при непосредственном взаимодействии металла с кислородом, остальные получают косвенно:

а) FeO, **Fe₂O₃**, FeO₃ (пленка), Fe₃O₄;

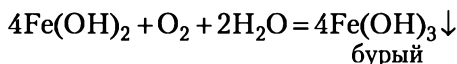
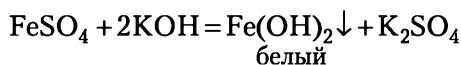
б) **CoO**, Co₂O₃;

в) **NiO**, Ni₂O₃.

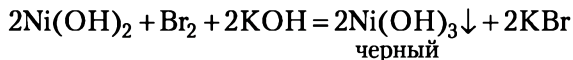
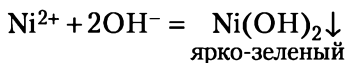
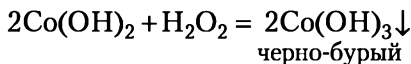
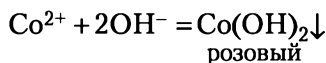
Наиболее устойчивым для никеля является состояние окисления Ni(II). Никель образует соединения со степенью окисления +2 и +3. При этом никель со степенью окисления +3 в обычных солях не бывает и получен только в виде очень редких комплексных солей. Для Ni(II) известно большое количество обычных и комплексных соединений.

Гидроксиды металлов осаждают, действуя щелочами на растворы солей. Они имеют состав Me(OH)₂ или Me(OH)₃. Fe(OH)₃ проявляет амфотерные свойства, остальные — основные.

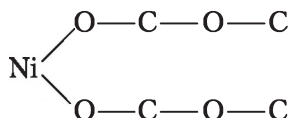
Свойства соединений элементов(II). Полученный из соли железа(II) гидроксид Fe(OH)₂ быстро окисляется на воздухе:



Окисление гидроксидов Co(II) и Ni(II) может происходить под воздействием сильных окислителей (H₂O₂, Cl₂, Br₂):



С оксидом углерода CO никель легко образует летучее и очень ядовитое соединение — карбонил никеля(II), Ni(CO)₄:

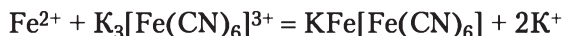


Соли Э^{2+} сильных кислот растворимы, подвергаются гидролизу:



Гидратированные ионы окрашены: Fe^{2+} — бледно-зеленый, Co^{2+} — розово-красный, Ni^{2+} — ярко-зеленый.

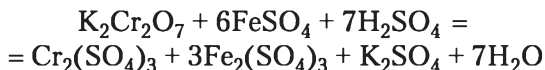
Специфической частной реакцией на ион Fe^{2+} является реакция образования ярко-синего осадка с гексацианоферратом(III) калия, по-видимому, состава $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемого «турнбулевой синью».



Для обнаружения применяют диметилглиоксим, который в кислой среде дает красную окраску диметилглиоксимата никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2$ (реактив Чугаева).

Сульфиды металлов (ЭС): FeS , CoS и NiS — все черного цвета, легко растворимы в разбавленных кислотах (даже в уксусной).

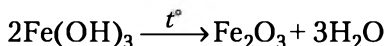
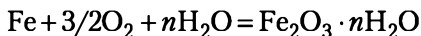
Наибольшее применение из солей двухвалентных металлов имеет соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в состав которой входит ион Fe^{2+} , проявляющий восстановительные свойства (растворы Fe^{2+} , приготовленные из сухой соли FeSO_4 , очень неустойчивы и сразу же окисляются кислородом воздуха до Fe^{3+} . Раствор соли Мора устойчив при хранении):



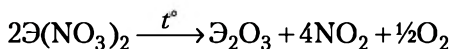
Свойства соединений элементов(III). Степень окисления +3 по ряду $\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ становится все менее характерной.

Соли Fe^{2+} и Fe^{3+} — одинаково частые соединения; из солей Co^{3+} устойчивы лишь комплексные соединения, простых солей мало и они неустойчивы. Комплексные соединения Ni^{3+} немногочисленны. Как правило, это комплексы с органическими лигандами, имеющие сложное строение.

Оксид железа(III) можно получить при прокаливании железа в кислороде или термическим разложением гидроксида железа(III):



Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ получают термическим разложением нитратов Э^{2+} :



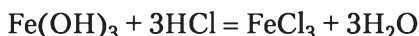
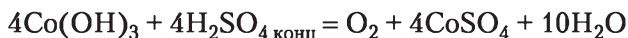
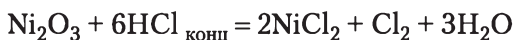
Полученные оксиды окрашены:

Fe_2O_3
красно-бурый

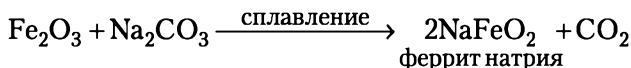
Co_2O_3
темно-коричневый

Ni_2O_3
серо-черный

Оксиды, гидроксиды кобальта и никеля(III) — окислители. Они, в отличие от Fe_2O_3 , при растворении в кислотах не образуют солей Э(III) :

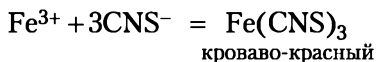


Оксид и гидроксид железа(II) слабо амфотерны, при сплавлении с щелочами или содой образуются ферриты (соли не полученной в чистом виде *железистой* кислоты):



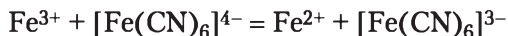
В технике *ферритами* называют продукты спекания при 1000°C Fe_2O_3 и оксидов никеля, марганца, цинка и др.

Чувствительной качественной реакцией на ион Fe^{3+} является реакция образования с роданид-ионами (тиоцианитами) комплексов кроваво-красной окраски:

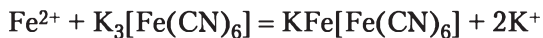


При высокой концентрации роданид-ионов максимальное координационное число в этом комплексе может достигать шести, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$.

Гексацианоферрат(II) калия с ионом Fe^{3+} дает интенсивно синий осадок «берлинской лазури», предположительно аналогичный по составу «турнбулевой сини». Поскольку $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ В}$ больше $E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}} = 0,36 \text{ В}$, сначала происходит окислительно-восстановительная реакция:

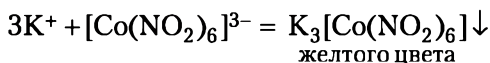


Затем продукты реакции взаимодействуют между собой с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури»:



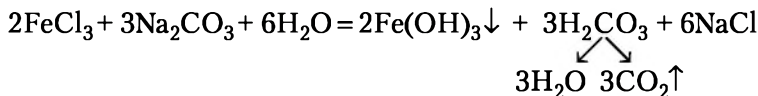
Аммиачные комплексы Fe^{3+} неустойчивы, в отличие от комплексов кобальта и никеля.

Обычные соли кобальта(III) нестойки, но комплексные соединения прочны. Наряду с аммиачным комплексом (хлоридом гексамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$), известны и другие комплексные соли кобальта(III). Никель и в комплексных солях двухвалентен $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. Гексанитрокобальтат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ применяют в качестве чувствительного реагента на ион K^+ , с которым он образует характерный осадок:

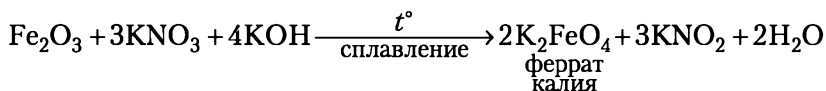


Комплексные соли кобальта(III) используют в химическом анализе.

Соли железа(III) подвергаются ступенчатому гидролизу, а в присутствии Na_2CO_3 происходит полный необратимый гидролиз:



Свойства соединений железа(VI). Из соединений железа высшей валентности получены соли железной кислоты — H_2FeO_4 , называемые *ферратами*. Ферраты получают нагреванием мелкого порошка железа с KNO_3 . При этом железо окисляется со вспышкой и образуется K_2FeO_4 . Ферраты можно получить окислением гидроксида железа(III) хлором, бромом и другими сильными окислителями, а также сплавлением его с KOH и KNO_3 :



Железная кислота (H_2FeO_4) и ее ангидрид (FeO_3) не получены.

Применение. Кроме самых различных сплавов, включающих эти элементы, широкое применение находят их соединения. Из солей железа известен сульфат железа(II), или железный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Соль Мора или сульфат аммония-железа(II) применяют в химическом анализе. Железоаммонийные квасцы или сульфат аммония-железа(III), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ —

протрава при крашении тканей. Берлинская лазурь — основа нескольких красителей.

Белико биологическое значение железа, так как оно — составная часть гемоглобина крови. Недостаток железа в пище вызывает заболевания человека.

Большую часть получаемого промышленным путем кобальта расходуют на производство разных сплавов. Как и вольфрам, кобальт незаменим в металлообработке. Металл является важнейшей частью быстрорежущих инструментальных сталей. Карбид титана или вольфрама, т.е. основной компонент сверхтвердого сплава, спекают вместе с порошком кобальта. Кобальт присоединяет зерна карбидов и при этом придает сплаву большую вязкость и уменьшает чувствительность сплава к ударам и толчкам.

Соединения кобальта используют в химическом анализе. Радиоактивный изотоп $^{60}_{27}\text{Co}$, источник γ -излучения, используется в медицине для облучения. Соединения кобальта(II) сообщают стеклу синюю окраску, в измельченном виде они известны как краска.

Основная масса никеля в промышленности расходуется на производство сплавов для электротехники: инвара, платинита, нихрома, никелина. Никелевые сплавы применяют также в химической и авиационной промышленности, в судостроении. Как легирующий металл никель сообщает сталям вязкость, механическую прочность, жаростойкость, устойчивость к коррозии. Хромо-никелевые стали (1—4% (мас.) никеля и 0,5—2% (мас.) хрома) идут на изготовление брони, бронебойных снарядов, артиллерийских орудий.

Никель оказался одним из самых перспективных материалов для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать разъедающее действие концентрированных рассолов, горячих щелочей, расплавленных солей, фтора, хлора, брома и других агрессивных сред. Химическую пассивность этот металл сохраняет и при высокой температуре, что сделало его перспективным материалом в реактивной технике.

Уникальную совокупность свойств никеля используют при изготовлении электровакуумных приборов. Из него изготавливают проволочные держатели, вводы, сетки, аноды, экраны, керны для оксидных катодов и ряд других деталей.

Никель используется в щелочных аккумуляторах. Давно известен никель как катализатор.

Токсичность элементов. Степень токсичности железа низкая, но высокое содержание его в питьевой воде может вызывать разрушение центральной нервной системы, повышать восприимчивость

организма к инфекциям, приводить к повреждению печени, болезням желудочно-кишечного тракта. Недостаток железа в организме ведет к анемии.

Источниками поступления железа в воду являются ржавые трубы, металлолом. Предельно допустимая концентрация железа в воде — 5 мг/л (для FeO).

Избыток кобальта вреден для человека. ПДК кобальтовой пыли в воздухе — 0,5 мг/м³, допустимое содержание кобальтовых солей в питьевой воде составляет 0,01 мг/л. Крайне токсичны испарения карбониллов кобальта (например, Co₂(CO)₈). Избыток кобальта иногда может создать нарушение метаболизма иода внутри щитовидной железы.

В человеческом организме никель накапливается в печени, поджелудочной железе. Токсическое действие металла проявляется при вдыхании его пыли, паров и соединений. Избыток никеля в организме может привести к нежелательным последствиям. Никель способен вызвать аллергию (контактный дерматит) при контакте с кожей (украшения, часы, джинсовые заклепки). По этой причине в ЕС ограничено содержание никеля в продукции, контактирующей с кожей человека. Избыточное поступление никеля в организм вызывает витилиго — полное исчезновение меланина на некоторых участках кожи, вследствие чего кожа покрывается пятнами молочно-белого цвета. В остальном отношении металлический никель не несет опасности (для металлического никеля ПДК в воде — 0,1 мг/л, в почве — 3,0 мг/кг).

Очень ядовит карбонил никеля [Ni(CO)₄]. Предельно допустимая концентрация его паров в воздухе производственных помещений равна 0,0005 мг/м³.

14.2. Платиновые металлы

Распространение в природе и получение металлов. Платиновые металлы известны сравнительно недавно. В природе они встречаются в основном в самородном виде, сопутствуя друг другу, или в виде минералов-сульфидов, например, минерал *лаурит* RuS₂ содержит сульфиды платиновых металлов. Кроме сульфидов, встречаются минералы, содержащие вместо серы мышьяк, сурьму или олово, например Pd₃Sb, Pd₃Sn₂ и др. Осмий, иридий, родий встречаются в золотоносных рудах, и их извлекают из остатков переработанных руд, после извлечения золота. Иридий, который сопутствует самородной платине, был найден в метеоритном железе, его присутствие было зафиксировано в фотосфере Солнца.

Платиновые металлы извлекают из растворов, которые образуются при обработке руд или концентратов руд царской водкой. Сложной задачей является разделение платиновых металлов и получение их по отдельности. Для этого используются и летучесть некоторых соединений (например, OsO_4 , который отделяют от других соединений металлов с кислородом перегонкой с последующим восстановлением водородом при нагревании), и термическое разложение различных соединений (солей-галогенидов, оксидов, различных комплексных соединений), и другие химические процессы.

Для разделения химических соединений платиновых металлов (как правило, комплексных) и их дополнительной очистки широко используются ионообменные смолы.

Конфигурации валентных уровней и степени окисления платиновых металлов приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Конфигурация валентных уровней и степени окисления платиновых металлов

Свойства	Элементы					
	Пятый период			Шестой период		
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Валентные уровни	$5s^1 4d^7$	$5s^1 4d^8$	$5s^0 4d^{10}$	$(4f) 6s^2 5d^6$	$6s^2 5d^7$	$6s^1 5d^9$
Число проскоков	1	1	2	—	—	1
Степени окисления (в скобках — малохарактерные)	+4, +6, +8	+3, +4	+2, +4	(+4), +6, +8	+3, +4	+2, +4

Некоторые физические константы и свойства металлов семейства платиновых представлены в табл. 14.4.

Таблица 14.4

Свойства платиновых металлов

Свойства	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радиус атома, Å	1,32	1,34	1,37	1,33	1,35	1,38
Радиус иона, Э ²⁺	0,85	—	0,88	0,89	—	0,90
Ионизационный потенциал, В	7,5	7,7	8,3	8,7	9,2	9,0
Плотность, г/см ³	12,80	12,42	12,03	22,7	22,65	21,45
Температура плавления, °С	2400	1966	1555	~2700	2454	1774

Свойства	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Температура кипения, °С	~4200	~3900	~3170	~4600	~4500	~3800
Содержание в земной коре, % (мас.)	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Физические и химические свойства. Чистые платиновые металлы серебристо-белого цвета (платина — серовато-белая, осмий — синевато-белый), пластичны и прочны, отличаются хорошей электропроводностью и малой летучестью.

При рафинировании меди и никеля с помощью электролиза образуется шлам, содержащий платиновые металлы. Разделение их смеси представляет большие трудности из-за сходства свойств. Для этого используют химические и экстракционные методы.

Основываясь на различиях в плотности (см. табл. 14.4), платиновые металлы подразделяют на легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий, платина).

Все эти металлы стоят в конце ряда напряжений и имеют стандартные потенциалы от +0,83 В для палладия до +1,2 В для платины. За платиной стоит лишь золото. Все они получили название «благородные металлы».

Наиболее активны осмий (Os) и рутений (Ru), наименее — иридий (Ir) и платина (Pt).

Электронные аналоги: Ru — Os, Rh — Ir, Pd — Pt.

В химическом отношении платиновые металлы малоактивны. Даже наиболее активные неметаллы при обычных температурах на платиновые металлы не действуют. Лишь при сильном нагревании начинается взаимодействие с образованием соответствующих соединений. При этом наблюдаются индивидуальные особенности отдельных элементов: по отношению к кислороду устойчивее других металлов платина, по отношению к сере — рутений, по отношению к хлору — иридий, по отношению к фтору — родий. Наиболее энергично реакции протекают у осмия, тонкий порошок которого медленно окисляется на воздухе (до OsO₄) даже при обычных условиях.

Отношение к кислороду. При прокаливании металлов при высокой температуре (600–800 °С) образуется смесь оксидов с металлами:

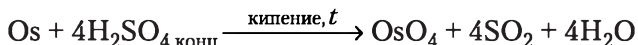
- MeO₂, MeO₄ для (Os, Ir);
- Me₂O₃, MeO для (Rh, Pd);
- MeO₃ для (Ru, Os, Ir, Pt).

С **галогенами** платиновые металлы образуют соединения, проявляя различные степени окисления:

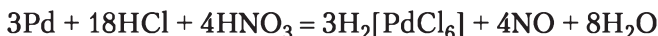
— фториды: PtF_4 , OsF_4 , IrF_5 , RuF_5 , IrF_6 , OsF_6 , OsF_8 ;

— хлориды: PtCl_4 , PdCl_2 , RuCl_3 , (MeCl_3) — для прочих металлов.

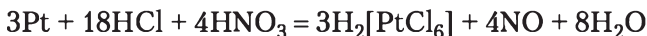
Отношение к кислотам, щелочам. Самый активный элемент осмий взаимодействует в измельченном состоянии с концентрированной азотной и серной кислотами:



Палладий очень медленно растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах, быстро — в царской водке:



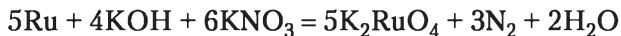
Платина растворяется только в царской водке:



Родий и иридий в компактном состоянии не реагируют с кислотами, даже с царской водкой.

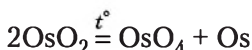
Для растворения этих металлов применяют методы высокотемпературного хлорирования в присутствии NaCl . При этом образуются комплексные соли родия, иридия, рутения, и их легко переводят в раствор. Применяют электрохимическое растворение.

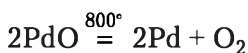
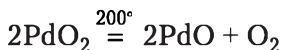
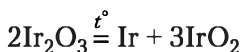
Рутений и осмий реагируют со щелочами в присутствии сильных окислителей, образуются *рутенаты* K_2RuO_4 и *осматы* K_2OsO_4 :



Свойства соединений элементов платиновых металлов. Все соединения платиновых металлов обладают характерной окраской, хорошо выраженными окислительными свойствами и относительно невысокой устойчивостью к нагреванию. Ионы платиновых металлов легко образуют комплексные соединения.

Оксиды, образующиеся при нагревании металлов с кислородом, легко разлагаются, образуя смесь оксидов в различных степенях окисления с металлами:





Гидроксиды получают косвенными методами: при сложных окислительно-восстановительных реакциях, электролизе, гидролизе комплексных соединений.

Все гидроксиды платиновых металлов нерастворимы, образуют кристаллогидраты, например: $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ и др.

Свойства соединений(II). Степень окисления +2 особенно характерна для палладия и платины. Для платины известно очень большое число комплексных соединений и совсем немного простых солей. Напротив, для палладия двухвалентное состояние является наиболее устойчивым и в комплексных, и в простых солях.

Большая часть простых солей палладия — легкорастворимые кристаллические вещества, окрашенные в различные оттенки коричневого цвета. Таковы, например, желто-коричневый $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и красно-коричневый $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В растворе PdCl_2 уже при обычной температуре легко восстанавливается до металла под действием CO. На этом основано его применение для открытия CO в газовых смесях. Как PdCl_2 , так и другие соли этого элемента в растворах довольно сильно гидролизуются.

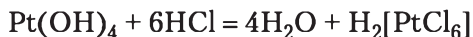
Комплексные производные двухвалентных палладия и платины многочисленны и разнообразны по составу. Одним из наиболее устойчивых соединений является кислота — $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Гидроксиды Pd, Pt(II) проявляют основные свойства.

Свойства соединений(III). Степень окисления +3 характерна для родия и иридия. Их гидроксиды окрашены ($\text{Rh}(\text{OH})_3$ — желтый, $\text{Ir}(\text{OH})_3$ — зеленый и т.д.), нерастворимы в воде, обладают слабо выраженными основными свойствами. При нагревании теряют воду, переходя в черные оксиды ($\text{Э}_2\text{O}_3$). Помимо обычных солей образуют много комплексных соединений.

Свойства соединений(IV). Оксиды типа ЭO_2 существуют для всех металлов, особенно характерны для платины. Гидроксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ амфотерен, причем продуктами его взаимодействия с кислотами и со щелочами являются, как правило, не простые соли, а комплексные соединения:





Pt(IV) образует аммиачные комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_4$, где Γ — галоген.

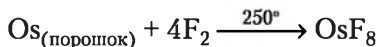
Гексахлороплатинат(IV) водорода (платинохлористоводородная кислота) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ осаждает ионы NH_4^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ .

Свойства соединений(VI). Степень окисления +6 наиболее характерна для осмия и рутения.

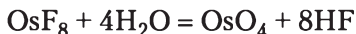
При сплавлении металлов с KOH в присутствии окислителя образуются *осматы* и *рутенаты* (соли соответственно *осмиевой* или *рутениевой* кислоты) общей формулы $\text{Me}_2\text{ЭO}_4$, например фиолетово-красный $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или черно-зеленый $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Эти соединения при обычных условиях сравнительно неустойчивы и различаются по химическому характеру. Рутенаты легко восстанавливаются до RuO_2 , который является наиболее устойчивым кислородным соединением рутения. Напротив, осматы, при отсутствии большого избытка щелочи, легко (уже под воздействием кислорода воздуха) окисляются до OsO_4 .

Свойства соединений(VIII). Соединения с валентностью металла +8 известны только для осмия и рутения. Взаимодействие порошка металлического осмия с фтором при температуре около 250°C ведет к образованию бесцветных паров OsF_8 , при охлаждении сгущающихся в лимонно-желтые кристаллы:



OsF_8 обладает окислительными свойствами, разлагается водой:



Аналогичный по составу оксид рутения (RuO_4) может быть получен обработкой раствора K_2RuO_4 избытком хлора.

OsO_4 и RuO_4 — легкоплавкие и легколетучие кристаллические вещества, пары ядовиты. В воде хорошо растворимы, но не показывают кислой реакции. Сильные окислители.

Применение. Из платины и ее сплавов изготавливают лабораторную посуду, электроды, термопары ($\text{Pt} - \text{Rh}$, $\text{Rh} - \text{Ir}$).

Рутениевые и родиевые сплавы отличаются большой твердостью. Их используют для покрытия электрических контактов в микросхемах. Родиевые сплавы применяют для покрытия отражателей в прожекторах.

Сплавы осмия и иридия с платиной обладают высокой твердостью и упругостью, применяются для изготовления ответственных деталей.

Платина пластична и легко подвергается обработке, у нее невысокий коэффициент линейного расширения, она сплавляется со стеклом.

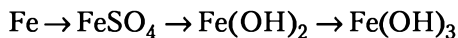
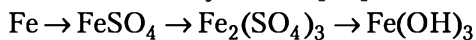
Кроме того, платина и ее сплавы с родием — это эффективные катализаторы многих процессов в химической промышленности.

Токсичность элементов. Сами платиновые металлы не ядовиты, на них нет ограничений в виде ПДК. Соединения многих платиновых металлов токсичны (действуют на почки, печень, нервную и иммунную системы, вызывают аллергию). Наиболее токсичны тетраоксиды рутения и осмия (RuO_4 , OsO_4).

14.3. Образцы решения задач

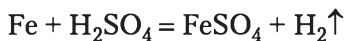
14.3.1. Образцы решения задач по элементам семейства железа

Пример 1. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

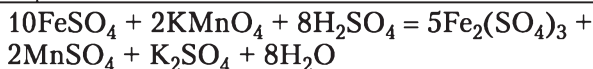
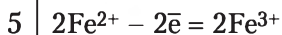
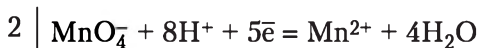


Решение.

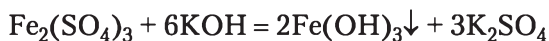
1. Железо растворяется в разбавленной серной кислоте с образованием сульфата железа(II):



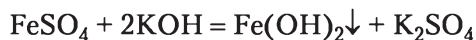
2. Сульфат железа(II) можно окислить до сульфата железа(III) каким-нибудь окислителем, например перманганатом калия в присутствии серной кислоты:



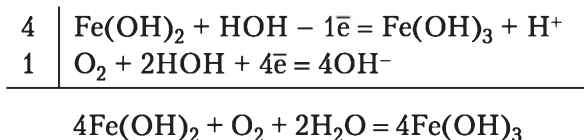
3. При добавлении раствора щелочи к сульфату железа(III) выпадает осадок гидроксид железа(III):



4. Аналогично получается гидроксид железа(II):

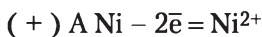
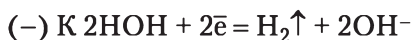


5. Гидроксид железа(II) легко окисляется до гидроксида железа(III) кислородом воздуха в присутствии воды:



Пример 2. Какой металл, никель или железо, будет разрушаться при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности никелированного стального предмета?

Решение. Железо в ряду стандартных потенциалов (в ряду напряжений металлов) стоит раньше никеля (его стандартный потенциал $E^\circ = -0,44 \text{ В}$, а у никеля $E^\circ = -0,25 \text{ В}$). Более активный элемент является анодом (а анод — растворяется). На катоде будет разряжаться водород из воды:



Пока все никелевое покрытие не растворится, железо будет защищено от коррозии.

Пример 3. Вычислите массовые доли минерала магнетита и пустой породы в железной руде, если из образца этой руды массой 500 г получили железо массой 200 г.

Решение.

1. Вычислим количество вещества железа, полученного из руды:

$$n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{200}{56} \approx 3,57 \text{ моль.}$$

2. Из формулы магнетита Fe_3O_4 следует:

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1/3 n(\text{Fe}) = 1/3 \cdot 3,57 = 1,19 \text{ моль.}$$

3. Вычислим массу магнетита, содержащегося в образце руды::

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = n(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,19 \cdot 232 = 276 \text{ г.}$$

4. Массовая доля магнетита в руде составляет

$$\omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{m(\text{руды})} = \frac{276}{500} = 0,552, \text{ или } 55,2\%.$$

5. Масса пустой породы в руде равна

$$m(\text{пустой породы}) = m(\text{руды}) - m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 500 - 276 = 224 \text{ г.}$$

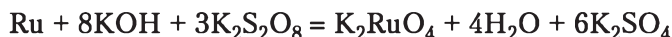
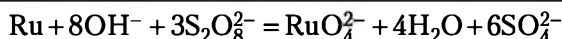
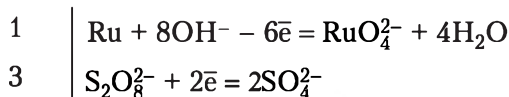
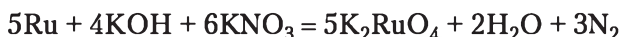
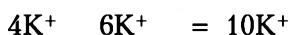
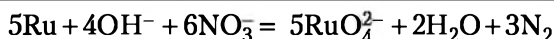
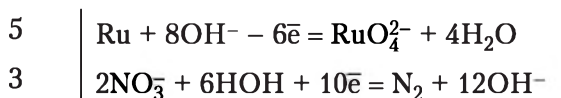
6. Рассчитаем массовую долю пустой породы в руде:

$$\omega(\text{пустой породы}) = \frac{m(\text{пустой породы})}{m(\text{руды})} = \frac{224}{500} = 0,448, \text{ или } 44,8\%.$$

14.3.2. Образцы решения задач по платиновым металлам

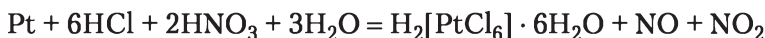
Пример 1. Рутенат калия образуется: а) при сплавлении металлического рутения с KNO_3 и KOH или б) при кипячении его с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде. Написать уравнения реакций.

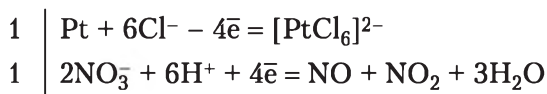
Решение.



Пример 2. Какие объемы раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 39% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$) и раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 75% ($\rho = 1,44 \text{ г/мл}$) теоретически необходимы для перевода платины массой 100 г в $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, если исходить из предположения, что продуктом восстановления азотной кислоты является равномолекулярная смесь NO и NO_2 ? Какова масса образовавшегося $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

Решение.





1. Находим количество вещества платины $n(\text{Pt})$:

$$n(\text{Pt}) = \frac{m(\text{Pt})}{M(\text{Pt})} = \frac{100}{195} = 0,5 \text{ моль.}$$

2. С учетом коэффициентов в уравнении находим количества вещества $n(\text{HCl})$, $n(\text{HNO}_3)$ и их массы:

$$n(\text{HCl}) = 6 \cdot 0,5 = 3 \text{ моль;}$$

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 3 \cdot 36,5 = 109,5 \text{ г;}$$

$$n(\text{HNO}_3) = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ моль;}$$

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г.}$$

3. Находим объемы растворов кислот, используя определение массовой (процентной) концентрации:

$$\omega\% = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{раствора})} \cdot 100;$$

$$V_{\text{раствора}}(39\%, \text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{\omega\% \cdot \rho} = \frac{109,5 \cdot 100}{39 \cdot 1,19} = 235,9 \text{ мл;}$$

$$V_{\text{раствора}}(75\%, \text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3) \cdot 100}{\omega\% \cdot \rho(\text{HNO}_3)} = \frac{63 \cdot 100}{75 \cdot 1,44} = 58,3 \text{ мл.}$$

Контрольные вопросы и задания по элементам семейства железа¹

1. Какие степени окисления характерны для железа, кобальта и никеля? Приведите по два примера соединений этих элементов в характерных степенях окисления и дайте им названия.

2. Как взаимодействуют железо, кобальт и никель с азотной, серной и соляной кислотами?

3. Как железо, кобальт и никель взаимодействуют с водой, с водными растворами солей?

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», находятся в конце учебника.

4. Как взаимодействуют железо, кобальт и никель с щелочами?
5. Рассмотрите процессы коррозии оцинкованного и луженого железа. Влияет ли на коррозию присутствие O_2 и CO_2 в окружающей среде?
6. Объясните значительное уменьшение стандартного электродного потенциала системы $Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$ в щелочных средах и растворах, содержащих CN^- .
7. Какой металл разрушается при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности оцинкованного железа? Рассмотрите подробно механизм коррозии в этом случае.
8. Рассмотрите подробно механизм коррозии, протекающей на поврежденной поверхности луженого железа (железо покрыто оловом).
9. Какой металл разрушается при коррозии, протекающей на поврежденной поверхности никелированного железа?
10. Используя значения констант нестойкости ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$, определите возможность протекания процесса

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6CN^- = [Co(CN)_6]^{3-} + 6NH_3$$
11. Приведите характерные качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .
12. Какие металлы из семейства железа образуют аммиачные комплексы?
- 13*. Образец оксида железа массой 32 г восстановили до металла оксидом углерода(II). Определите формулу оксида железа, если объем CO , вступившего в реакцию, составил при нормальных условиях 13,44 л.
- 14*. На частичное восстановление оксида железа(III) массой 120 г затратили водород объемом 5,6 л (н.у.). Какой оксид железа образовался в результате реакции?
- 15*. В результате реакции между железом массой 22,4 г и хлором объемом 15,68 л (н.у.) получили хлорид железа(III), который растворили в воде массой 500 г. Определите массовую долю $FeCl_3$ в полученном растворе.

Тесты по элементам семейства железа

1. Укажите, какая из электронных формул соответствует кобальту в степени окисления + 2:

1) $1s^2 \dots 4s^2 3d^7$;	2) $1s^2 \dots 4s^2 3d^5$;
3) $1s^2 \dots 4s^0 3d^7$;	4) $1s^2 \dots 4s^0 3d^4$.

2. Какими свойствами обладает оксид кобальта(II):

- 1) кислотными;
- 2) амфотерными;
- 3) основными;
- 4) безразличными?

3. Выберите, чем нужно воздействовать на Fe_2O_3 для перевода его в K_2FeO_4 :

- 1) $\text{KOH} + \text{KNO}_3$;
- 2) $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{KI} + \text{HCl}$;
- 4) KOH .

4. Укажите, какой из элементов VIIIB-подгруппы отличается наибольшей активностью:

- 1) Ni;
- 2) Fe;
- 3) Co;
- 4) Pt.

5. Укажите, какая формула соответствует ферриту натрия:

- 1) NaFeO_2 ;
- 2) Na_2FeO_2 ;
- 3) Na_2FeO_3 ;
- 4) Na_3FeO_4 .

6. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

- 1) $\text{Fe}(\text{CN})_3 + \text{KCl}$;
- 2) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + \text{KCl}$;
- 3) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{KCl}$;
- 4) $\text{KCN} + \text{KCl} + \text{FeCl}_3$.

7. Укажите, какими свойствами обладает $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

- 1) кислотными;
- 2) амфотерными;
- 3) индифферентными;
- 4) основными.

8. Укажите, при действии какой из кислот на Fe можно получить катион Fe^{3+} :

- 1) HNO_3 конц (холод);
- 2) CH_3COOH ;
- 3) HCl разб;
- 4) H_2SO_4 конц (t°).

9. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$:

- 1) $\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{NaOH}$;
- 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$;
- 4) $\text{CO}_2 + \text{FeOHCl}_2 + \text{NaOH}$.

10. Укажите, при действии какой из кислот на Fe можно получить катион Fe^{2+} :

- 1) HNO_3 ;
- 2) H_2SO_4 конц;
- 3) H_2SeO_4 ;
- 4) HCl разб.

Контрольные вопросы и задания по платиновым металлам

1. Каково отношение платиновых металлов к кислороду, галогенам, сере, азоту, углероду?

2. Как относятся к воде, кислотам и щелочам платина, рутений, родий, палладий, осмий и иридий? Напишите уравнения возможных реакций.

3. Как относятся к кислотам и щелочам палладий, осмий и иридий? Напишите уравнения возможных реакций.

4. Как относятся к щелочам платина, рутений, родий? Напишите уравнения возможных реакций.

5. Как относятся к щелочам палладий, осмий и иридий? Напишите уравнения возможных реакций.

6. При электролизе каких из перечисленных растворов и расплавов можно применять платиновые электроды, не опасаясь, что будет происходить их коррозия: а) соляная кислота; б) серная кислота; в) расплав гидроксида натрия; г) раствор хлорида натрия?

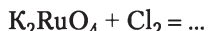
7. Почему сплавление со щелочами проводят обычно в серебряных или железных, но не платиновых тиглях?

8. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



9. Рутенат калия K_2RuO_4 образуется при сплавлении металлического рутения с KNO_3 и KOH , или при кипячении его с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде. Написать уравнения реакций.

10. Взаимные превращения K_2RuO_4 и KRuO_4 (перрутената) подобны превращениям соединений марганца в тех же состояниях окисления. Закончить уравнение реакции



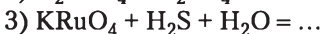
11. Для получения гексахлорородиата(III) натрия смесь измельченного металлического родия с NaCl подвергают хлорированию при высокой температуре. Написать уравнение реакции.

12. Какой металл платиновой группы, в отличие от других, практически растворяется в концентрированной азотной кислоте, находясь даже в компактном состоянии?

13. Царская водка растворяет палладий. Напишите уравнения реакций.

14. Напишите уравнения реакций восстановления $K_2[PdCl_4]$ до металла: а) муравьиной кислотой; б) оксидом углерода(II); в) гидразином; г) оксалатом натрия.

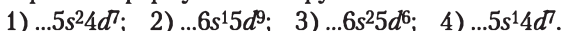
15. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:



16*. Какие объемы соляной кислоты с массовой долей HCl , равной 39% ($\rho = 1,19$), и азотной кислоты с массовой долей HNO_3 , равной 75% ($\rho = 1,44$), теоретически необходимы для перевода 100 г платины в платинохлористоводородную кислоту, если исходить из предположения, что продуктом восстановления азотной кислоты является равномолекулярная смесь NO и NO_2 ?

Тесты по платиновым металлам

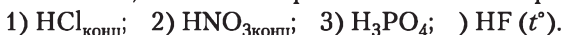
1. Укажите, какая из электронных формул соответствует окончанию электронной формулы атома рутения:



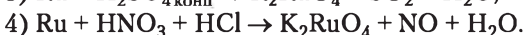
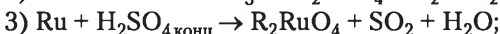
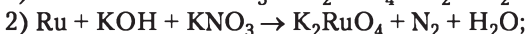
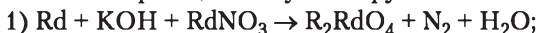
2. Укажите электронные аналоги:



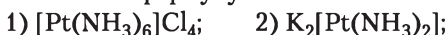
3. Укажите, в каких из перечисленных кислот растворяется осмий:



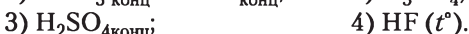
4. Укажите реакцию получения рутената калия:



5. Укажите формулу аммиачного комплекса $Pt(IV)$:



6. Укажите, в каких из перечисленных кислот растворяется платина:



7. Укажите продукт взаимодействия палладия с царской водкой:

- 1) $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_6]$; 2) $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$;
3) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; 4) PdCl_4 .

8. Укажите формулу гексахлороплатината(IV) водорода:

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; 2) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]$;
3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$; 4) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

9. Укажите продукт взаимодействия палладия с концентрированной серной кислотой:

- 1) PdSO_4 ; 2) $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{SO}_4)_2]$;
3) $\text{Pd}(\text{SO}_4)_2$; 4) $[\text{Pd}(\text{SO}_4)_2]\text{SO}_4$.

10. Укажите формулу осмата калия:

- 1) K_2OsO_3 ; 2) K_2OsO_4 ; 3) $\text{H}_2[\text{OsO}_4]$; 4) K_2OsO_6 .

Глава 15

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IV

Общая характеристика элементов IV-подгруппы. В IV-подгруппу периодической системы входят медь, серебро и золото. Хотя все они являются предпоследними членами декад d -элементов в своих периодах, атомы их содержат на d -подуровне не 9, а 10 электронов, т.е. имеют вследствие проскока электронную конфигурацию $ns^1(n-1)d^{10}$, более устойчивую, чем $ns^2(n-1)d^9$.

Подобно элементам IA-подгруппы, медь, серебро и золото имеют по одному электрону на s -подуровне внешнего уровня, но очень мало похожи на щелочные металлы. Они сходны с предшествующими элементами VIIIB-подгруппы. Например, серебро похоже на палладий.

Несмотря на то, что d -подуровень предпоследнего уровня в атомах меди, серебра и золота заполнен до конца, он еще не вполне стабилен. От него могут отрываться два электрона (помимо s -электрона внешнего уровня). Поэтому эти элементы могут проявлять степени окисления от +1 до +3, что не соответствует номеру группы в периодической системе. В действительности для меди наиболее характерна степень окисления +2 (+1 малохарактерна), для серебра +1 и для золота +3 (+1 — в комплексных соединениях).

Некоторые физические константы и свойства металлов представлены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Свойства металлов IV-подгруппы

Свойства	Cu	Ag	Au
Радиус атома, Å	1,28	1,44	1,44
Радиус иона Э^+ , Å	0,96	1,13	1,37
Ионизационный потенциал, В	7,72	7,57	9,22
Относительная электроотрицательность	1,75	1,42	1,42
Плотность, г/см ³	18,96	10,50	19,32
Температура плавления, °C	1083	960	1063
Температура кипения, °C	2740	2177	2947

Свойства	Cu	Ag	Au
Содержание в земной коре, % (мас.)	0,01	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-7}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{\text{e}}, \text{В}$	+0,52	+0,80	+1,68

15.1. Медь, серебро, золото

Распространение в природе и получение металлов. Важнейшими минералами, содержащими медь, являются: *халькозин* или *медный блеск* Cu_2S , *халькопирит* или *медный колчедан* CuFeS_2 , *малахит* $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Руду обогащают, затем подвергают обжигу, плавке, конвертированию и полученную черновую медь далее подвергают огневому, а затем электролитическому рафинированию. В табл. 15.2 приведены минералы, имеющие промышленное применение для получения меди и серебра.

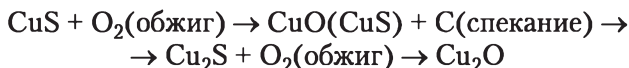
Таблица 15.2

Основные минералы меди и серебра

Состав	Название	Содержание металла, %
Медь		
CuS	Ковеллин	66,5
Cu_2S	Халькозин	79,8
$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2 \cdot \text{FeS}$	Борнит	63,3
CuFeS_2	Халькопирит (медный колчедан)	34,57
Cu_2O	Куприт	88,8
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Малахит	57,4
Серебро		
Ag_2S	Аргентит (серебряный блеск)	87,1
$3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}_3$	Прустит	65,4

В промышленности получение меди из сульфидных руд включает следующие стадии:

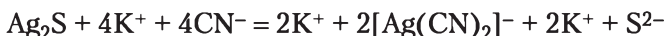
1) обжиг сульфидных руд с продувкой воздуха под давлением:



2) электролитическое рафинирование (электролиз раствора загрязненной меди с растворимым анодом — медью).

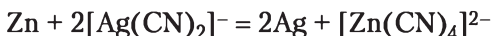
Серебро встречается в самородном состоянии, но большую часть получают из его соединений. Самой важной серебряной рудой является серебряный блеск или аргентит Ag_2S . Кроме того, примеси серебра находят в соединениях сульфидов других элементов — меди, свинца, мышьяка, сурьмы.

Существует несколько способов получения серебра из руд. В настоящее время применяют главным образом способ извлечения серебра растворами цианидов щелочных металлов:

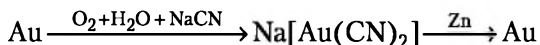


Чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, необходимо удалить ионы S^{2-} . Это достигается продуванием нагретого воздуха, при этом ионы S^{2-} окисляются в ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или SO_4^{2-} .

Серебро из полученного комплексного иона восстанавливают цинковой пылью:



Золото встречается исключительно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц или кварцевый песок. В небольших количествах оно встречается в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Золото вначале отмывается от измельченного песка, затем связывается цианидом натрия в комплексное соединение, из которого восстанавливается цинком с последующей отмывкой от примесей в разбавленной и концентрированной серной кислоте.



Губчатую массу металлического золота после промывки водой высушивают и сплавляют в тиглях. Этот метод был предложен П. Р. Багратионом в 1843 г.

Эта реакция нашла применение в технологии извлечения золота из отработанных карьеров, где золото могло остаться в виде пыли.

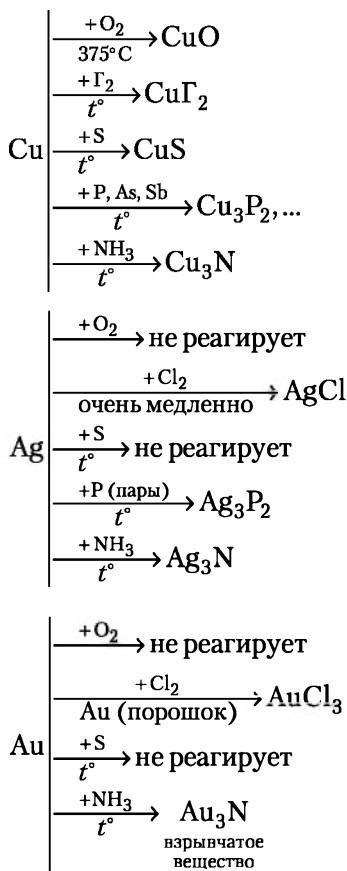
Физические и химические свойства. Чистая медь — тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатывается в тонкие листы, очень хорошо проводит тепло и электрический ток, уступая в этом отношении только серебру.

Чистое серебро — очень мягкий, пластичный металл, лучше всех проводит тепло и электрический ток. Из-за мягкости оно применяется преимущественно в виде сплавов с медью и используется

для изготовления ювелирных и бытовых изделий, монет, лабораторной посуды, для покрытий других металлов и радиодеталей в целях повышения электропроводности и устойчивости к коррозии, для изготовления серебряно-цинковых аккумуляторов.

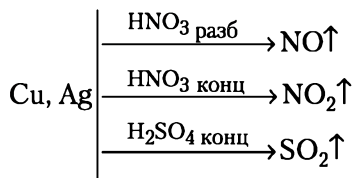
Золото — ярко-желтый блестящий металл. Оно ковко, пластично, прекрасный проводник тепла и электричества, уступающий в этом отношении только серебру и меди. Ввиду мягкости оно используется в сплавах с серебром и медью.

Уменьшение химической активности от меди к золоту (применяемом в виде порошка) видно на перечне взаимодействия этих металлов с простыми веществами:

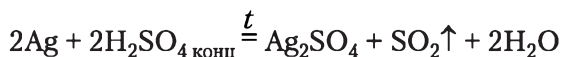
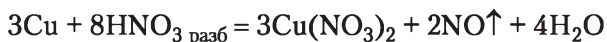


Отношение к кислотам. Медь и серебро не реагируют с разбавленными кислотами-неокислителями (HCl, H₂SO₄), так как в ряду напряжений стоят *после* водорода. С концентрированной серной и концентрированной и разбавленной азотной кислотами они вза-

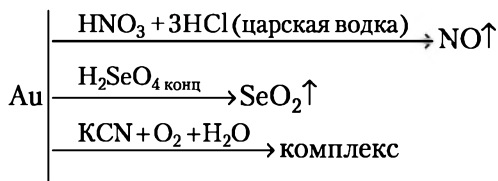
имедействуют, образуя соли соответствующих кислот и оксиды азота, представленные на схеме:



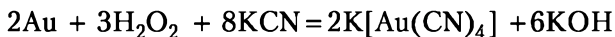
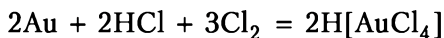
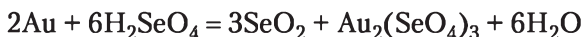
Например:



Золото по отношению к кислотам очень инертно. Оно растворяется в концентрированной селеновой кислоте с образованием селената золота(III) $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ и, за счет комплексообразования, в царской водке и в цианидах щелочных металлов в присутствии окислителей:



Золото образует прочные комплексы с галогенид-ионами и цианид-ионами, благодаря чему оно сравнительно легко растворяется в царской водке, в соляной кислоте, насыщенной хлором, в перексиде водорода в присутствии цианида калия и других комплексообразующих и окисляющих растворителях:



В технологии микроэлектроники при травлении золотых пленок не применяют такие агрессивные травители, как царская водка.

Пленку золота можно растворить в растворе иода с иодидом калия (в присутствии комплексного иона $[I(I_2)]^-$):



Свойства соединений элементов IV-подгруппы. Медь, серебро, золото, проявляя разные степени окисления (+1, +2, +3), образуют соответствующие оксиды и гидроксиды.

Сопоставление химического характера оксидов и гидроксидов металлов IV-подгруппы в различных степенях окисления приведено в табл. 15.3.

Таблица 15.3

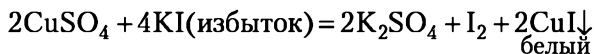
Оксиды и гидроксиды меди, серебра и золота

	Степень окисления		
	+1	+2	+3
Оксиды — гидроксиды	$\text{Э}_2\text{O} - \text{ЭОН}$	$\text{ЭO} - \text{Э(ОН)}_2$	$\text{Э}_2\text{O}_3 - \text{Э(ОН)}_3$
Медь	$\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuOH}\downarrow$	$\text{CuO} - \text{Cu(ОН)}_2$	—
Серебро	$\text{Ag}_2\text{O} - \text{Ag(ОН)}$	—	—
Золото	$\text{Au}_2\text{O} - \text{Au(ОН)}\downarrow$	—	$\text{Au}_2\text{O}_3 - \text{Au(ОН)}_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AuO}_3$
Химический характер	Слабоосновный	Амфотерный	Слабокислотный

Наиболее устойчивы соединения меди(II), серебра(I), золота(III).

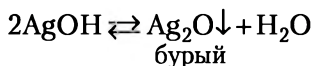
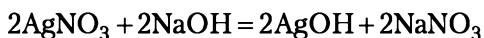
Свойства соединений в степени окисления (I). Оксид меди(I) встречается в природе в виде минерала куприта. Cu_2O — красный порошок, образуется при нагревании меди на воздухе. Соответствующий ему гидроксид CuOH нестойк и быстро окисляется, с аммиаком дает комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Существующие галогениды меди(I) — все осадки, но самым труднорастворимым является иодид меди(I), который получается по реакции:



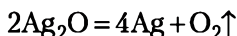
Кислород воздуха не окисляет серебро даже при нагревании

Оксид серебра(I) получается при действии щелочей на соли серебра(I). Вначале образуется гидроксид серебра, который тотчас разлагается:

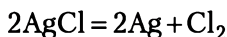


Оксид серебра (Ag_2O) незначительно растворяется в воде (0,017 г/л) с образованием гидроксида серебра AgOH — довольно сильного основания. Но поскольку оно тут же распадается, водные растворы солей серебра имеют нейтральную реакцию среды.

Оксид Ag_2O начинает разлагаться на O_2 и Ag уже при слабом нагревании (160°C):



Соединения Ag(I) , за исключением комплексных солей, очень неустойчивы. Под действием света или нагревания они разлагаются, подвергаясь внутримолекулярному окислению-восстановлению:

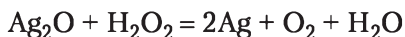
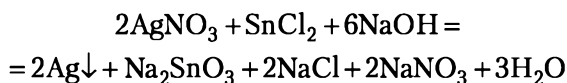


Галогениды серебра(I) отличаются низкой растворимостью в воде, за исключением хорошо растворимого фторида серебра, но легко растворяются за счет комплексообразования (в гидроксиде аммония, цианидах, тиосульфатах), например:

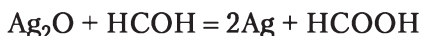


Координационное число серебра в комплексных соединениях равно двум.

Ион серебра Ag^+ является сильным окислителем даже в щелочных и нейтральных растворах:

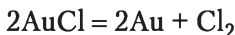
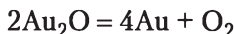


На окислительной способности серебра(I) основана реакция серебряного зеркала. При добавлении к аммиачному раствору Ag_2O восстановителя (формальдегида или глюкозы) выделяется металлическое серебро, образующее блестящий зеркальный слой:



Аналогичные реакции используются при изготовлении зеркал, термосов, серебряных пленок в микросхемах.

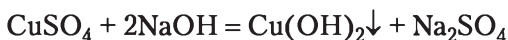
Соединения Au(I) — оксид, гидроксид, галогениды и др., представляют собою нестойкие соединения, разлагающиеся при нагревании по типу внутримолекулярного окисления-восстановления или диспропорционирования. Например:



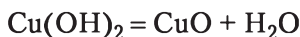
Комплексные соединения золота(I) очень устойчивы.

Свойства соединений элементов в степени окисления(II).

Оксид меди(II) CuO черного цвета получают при нагревании меди на воздухе выше 300°C. Этому оксиду соответствует гидроксид меди(II), осаждаемый действием щелочи на соли:



Сине-голубой осадок гидроксида меди(II) — нестойкое соединение, при нагревании легко разлагается:



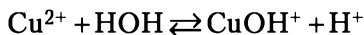
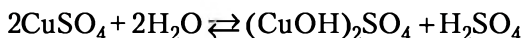
Это очень слабое основание. В концентрированных растворах щелочей оно растворяется с образованием купритов:



Куприты нестойки, и при разбавлении щелочных растворов водой гидролизуются с выделением осадка гидроксида меди(II):



Растворы солей меди(II) сильных кислот имеют кислую реакцию среды в результате гидролиза, при этом образуются основные соли:



Медь(II) охотно образует комплексные соединения, при этом для нее характерно координационное число, равное четырем.

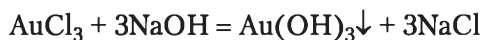
Например, при действии на раствор сульфата меди(II) гидроксидом аммония сначала получают зеленый осадок сульфата гидроксомеди:



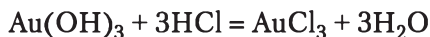
который под действием избытка гидроксида аммония растворяется с образованием комплексного соединения интенсивно-синего цвета:



Свойства соединений элементов в степени окисления(III). Устойчивые соединения в степени окисления(III) характерны лишь для золота. Оксид золота(III) Au_2O_3 — порошок темно-коричневого цвета, может быть получен осторожным нагреванием гидроксида золота:



Гидроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$, называемый также золотой кислотой, обладает амфотерными свойствами, однако кислотный характер выражен сильнее. Он растворяется в концентрированных кислотах:



и в щелочах при кипячении:



Ему соответствуют два ряда солей — простые и комплексные, примерами которых служат AuCl_3 и $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$. Соли золотой кислоты носят название «аураты» (например, $\text{KAuO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — метааурат калия).

Соединения Au(III) — очень сильные окислители. Восстановители выделяют металлическое золото из золотой кислоты и ауратов:



Склонность к комплексообразованию усиливается в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$.

Золото(III) образует прочные комплексы с координационным числом равным четырем, с галогенид-ионами $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, раство-

ряясь в царской водке, $K[AuI_4]$ и $K[AuBr_4]$ при взаимодействии с $KI + I_2$ и $KBr + Br_2$, с цианид-ионами в присутствии пероксида водорода образуется $K[Au(CN)_4]$.

Применение. Медь в настоящее время имеет широкое применение в технике для изготовления большого числа приборов и аппаратов. Из медной проволоки изготавливают электропровода.

Из меди выплавляют сплавы с другими металлами, носящие название бронзы (с оловом), латуни (с цинком), никелевый монетный сплав (75% Cu и 25% Ni).

Медь используется в неорганической и органической химии как катализатор.

Многие соединения меди широко применяются в составе красок, как средство борьбы с возбудителями болезней винограда и плодовых культур и т.п.

Чистое серебро вследствие его мягкости и тягучести почти не применяется. Из его сплавов с медью изготавливают монеты, ювелирные изделия, лабораторную посуду. Серебром как лучшим проводником электричества покрывают радиодетали. Пленки серебра служат проводниками в микросхемах. Серебро идет на изготовление серебряно-цинковых аккумуляторов. Серебро посылает в растворы свои ионы, оказывающие бактерицидное действие даже в ничтожно малых концентрациях ($\sim 2 \cdot 10^{-11}$ моль/л).

Большая часть всей ежегодной мировой добычи золота сосредотачивается в государственных хранилищах, в виде валютного запаса для международных платежей по торговле и другим валютным операциям. Сплавы золота с серебром и медью используют в электротехнике, микроэлектронике, зубоврачебном деле, при изготовлении ювелирных изделий.

Токсичность элементов. Медь присутствует в воде в виде катиона Cu^{2+} . Степень ее токсичности определяется между низкой и средней.

Накопление избытка меди в организме ведет к болезни Вильсона, нарушению функций печени.

Источниками поступления меди в воду могут служить рудные воды, сточные воды гальванического производства, продукты коррозии медьсодержащих сплавов и др. Предельно допустимая концентрация некоторых солей и органических производных меди составляет 1 мг/л.

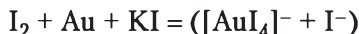
Серебро и золото токсичностью не обладают.

15.2. Образцы решения задач

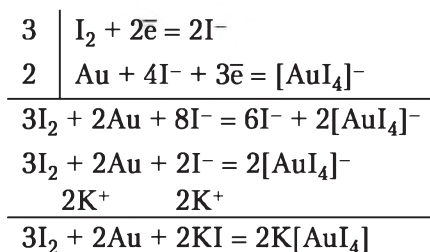
Пример 1. Рассчитайте количество иода (моль, г), необходимого для растворения 0,02 г золота в присутствии иодида калия.

Уравнение напишите методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что иод в присутствии иодид-иона растворяет золотую пленку с образованием комплексного иона $[\text{AuI}_4]^-$. I_2 , являясь окислителем, восстанавливается до иодид-иона



Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы и составим окончательное уравнение:



Тип ОВР — реакция межмолекулярного окисления-восстановления.

Согласно условию задачи нужно растворить 0,02 г золота. Найдем количество молей золота $n_{\text{Au}} = m/M = 0,02/197 = 1,015 \times 10^{-4}$ моль.

Из уравнения реакции следует, что если в реакцию вступает 2 моля золота, требуется 3 моля I_2 . Определим количество вещества иода, необходимое для реакции с $1,015 \cdot 10^{-4}$ молями золота.

$$n(\text{I}_2) = \frac{n_{\text{Au}} \cdot 3}{2} = \frac{1,015 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{2} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль,}$$

что составляет

$$m_{\text{в-ва}} = n \cdot M_{\text{в-ва}} = 1,52 \cdot 10^{-4} \cdot 253,8 = 0,039 \text{ г.}$$

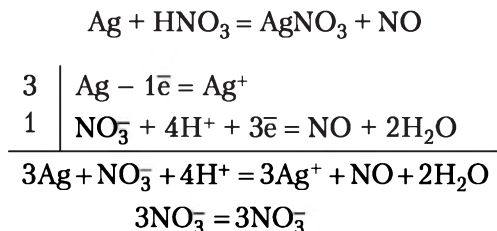
Ответ: $1,52 \cdot 10^{-4}$ молей, 0,039 г.

Пример 2. Рассчитайте объем газа (л, н.у.), выделившегося в результате растворения 1,08 г серебра в разбавленной азотной кислоте. Уравнение напишите методом ионно-электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель, тип ОВР.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что серебро при окислении кислотами переходит в наиболее устойчивую сте-

пень окисления +1, а нитрат-ион из разбавленных растворов восстанавливается неактивными металлами до NO.

Запишем полуреакции, просуммируем их, допишем недостающие ионы и составим окончательное уравнение:



Окончательное уравнение реакции:



Согласно условию задачи растворено 1,08 г серебра.

1. Находим количество молей серебра:

$$n_{\text{Ag}} = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{в-ва}} = 1,08 \text{ г} / 108 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль.}$$

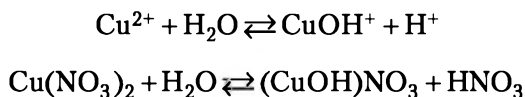
2. Исходя из коэффициентов в реакции и учитывая, что 1 моль газообразного вещества при н.у. занимает объем 22,4 л, найдем объем оксида азота:

$$V_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{Ag}} \cdot 22,4}{3} = \frac{0,01 \cdot 22,4}{3} = 0,075 \text{ л.}$$

Ответ: 0,075 л.

Пример 3. Объясните, почему раствор нитрата меди(II) имеет кислую реакцию среды, а нитрата серебра(I) — нейтральную. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Соль нитрат меди(II) образована сильной кислотой и слабым основанием. Происходит гидролиз соли по катиону. Форма гидролиза — «ступенчатая», протекает по первой ступени. Образуются основная соль и кислота:



Что касается нитрата серебра, то эта соль образована сильной кислотой и сильным основанием и гидролизу не подвергается.

Контрольные вопросы и задания¹

1. Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы меди?
2. Почему элементы подгруппы меди значительно отличаются по свойствам от щелочных металлов?
3. Какие химические процессы используются для получения меди?
- 4*. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение реакции взаимодействия серебра с пероксидом водорода в присутствии аммиака. Учитывая, что аммиак взят в избытке, а пероксид водорода в количестве, содержащемся в 500 мл 0,1 М раствора, рассчитайте количество (моль) растворившегося серебра.
- 5*. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение реакции взаимодействия меди с пероксидом водорода в присутствии цианида калия. Учитывая, что цианид калия взят в избытке, а пероксид водорода в количестве, содержащемся в 100 мл 0,5 М раствора, рассчитайте массу (г) растворившейся меди.
6. Хлор окисляет золото в присутствии соляной кислоты. Какое соединение при этом получается? Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции.
7. Почему соединения меди(II) могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения реакций, подтверждающих это положение.
8. Селеновая кислота окисляет золото. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции.
9. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения реакций растворения серебра:
 - а) в разбавленной азотной кислоте;
 - б) в концентрированной азотной кислоте.
10. Медь получают электролизом раствора сульфата меди. Составьте уравнения соответствующих катодного и анодного процессов.
11. При действии нитрата серебра на раствор хлорида олова(II) в щелочной среде образуется осадок черного цвета. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение соответствующей реакции, учитывая, что двухвалентное олово в щелочной среде окисляется до четырехвалентного с образованием станнат-иона SnO_3^{2-} .

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», находятся в конце учебника.

12. Какие степени окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Приведите формулы соответствующих соединений. Охарактеризуйте их окислительно-восстановительные возможности. Приведите примеры реакций.

13. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой — избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительные реакции составьте методом ионно-электронного баланса.

14*. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в азотной разбавленной и концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Напишите уравнения соответствующих реакций методом ионно-электронного баланса. Рассчитайте объем газа (н.у.), выделившегося при растворении 1,08 г серебра в 2 н. HNO_3 .

15. Почему различаются рН растворов нитратов меди и серебра? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионной и молекулярной формах.

Тесты

1. Укажите электронную формулу атома меди:

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

2. Укажите координационное число золота(III) в комплексных соединениях:

- 1) 4; 2) 3; 3) 6; 4) 2.

3. Укажите продукты гидролиза соли CuSO_4 :

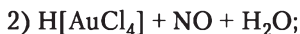
- 1) не подвергается гидролизу;
- 2) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 3) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$;
- 4) $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{SO}_4$.

4. Укажите, в каком из соединений растворяется хлорид серебра:

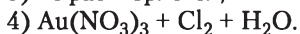
- 1) NH_4OH ; 2) NaOH ; 3) H_2O ; 4) HNO_3 .

5. Укажите продукты взаимодействия золота с царской водкой ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$):

- 1) $\text{AuNO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;



3) не растворяется;



6. Укажите металл, способный вытеснить медь из растворов ее солей:

1) Fe; 2) Hg; 3) Ag; 4) Au.

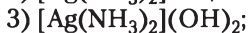
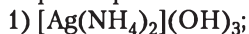
7. Укажите количество электронов, участвующих в процессе окисления меди разбавленной азотной кислотой:

1) 6; 2) 8; 3) 4; 4) 2.

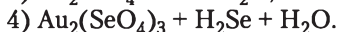
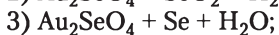
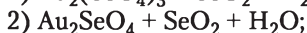
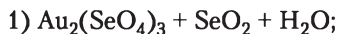
8. Укажите количество электронов, участвующих в процессе восстановления концентрированной серной кислоты серебром:

1) 4; 2) 2; 3) 6; 4) 8.

9. Укажите продукты реакции взаимодействия оксида серебра(I) с водным раствором аммиака:



10. Укажите продукты реакции взаимодействия золота с селеновой кислотой:



Глава 16

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIB

Общая характеристика элементов IIB-подгруппы. Цинк, кадмий и ртуть, образующие IIB-подгруппу, замыкают декады d -элементов четвертого — шестого периодов. Атомы элементов имеют конфигурацию валентных уровней $ns^2(n-1)d^{10}$. Сходство элементов IIB- и IIA-подгрупп состоит в том, что атомы тех и других имеют по два s -электрона на внешнем уровне.

Предпоследний электронный уровень атомов цинка, кадмия и ртути, в отличие от атомов IB-подгруппы, вполне стабилен и электронов не отдает. Поэтому в осуществлении химических связей участвуют только s -электроны внешнего уровня атомов этих элементов. Цинк, кадмий и ртуть в соединениях имеют степень окисления +2, но у ртути возможна и формальная степень окисления +1 (при образовании катиона Hg_2^{2+}).

На свойствах ртути, по-видимому, сказывается эффект лантаноидного сжатия; она сильнее отличается от кадмия, чем кадмий от цинка. Некоторые свойства элементов IIB-подгруппы изменяются нелинейно. Например, минимальная энергия ионизации наблюдается у кадмия, радиусы атомов кадмия и ртути практически одинаковы (табл. 16.1).

Таблица 16.1

Свойства металлов IIB-подгруппы

Свойства	Zn	Cd	Hg
Радиус атома, Å	1,33	1,49	1,50
Радиус иона E^{2+} , Å	0,83	0,99	1,12
Ионизационный потенциал, В	9,4	9,0	10,4
Относительная электроотрицательность	1,66	1,46	1,44
Плотность, г/см ³	7,13	8,64	13,6
Температура плавления, °С	419	321	–38,8
Температура кипения, °С	906	767	357

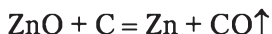
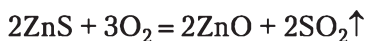
Свойства	Zn	Cd	Hg
Содержание в земной коре, % (мас.)	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + 2\text{е}, \text{В}$	-0,76	-0,40	+0,80

16.1. Цинк, кадмий, ртуть

Распространение в природе и получение металлов. В земной коре содержится достаточно цинка и кадмия. Наиболее распространены руды цинка, кадмий сопутствует цинку в полиметаллических сульфидных рудах и редко образует самостоятельное месторождение. *Киноварь* HgS является главной рудой ртути.

Существуют и другие минералы, имеющие промышленное значение. Для получения цинка используют минералы: ZnS — *сфалерит* (цинковая обманка), ZnCO_3 — *благородный галмей*, ZnO — *цинкит*; для получения кадмия — CdS — *гринокит* (сопутствует цинковым рудам); для получения ртути — HgS — *киноварь* (сопутствует цинковой обманке).

В промышленности цинк получают путем обогащения руды с последующим обжигом и восстановлением коксом:

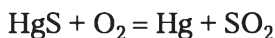


Другой метод заключается в электролитическом выделении из сульфата, получаемого обработкой обожженных концентратов серной кислотой.

Кадмий получают из отходов цинкового производства путем обработки их серной кислотой с последующим вытеснением металлического кадмия цинком. Полученный продукт растворяют в серной кислоте и подвергают электролизу.

Ртуть встречается не только в минералах, но и в самородном состоянии в виде вкраплений в породу. В незначительных количествах встречается в цинковых обманках.

Ртуть получают обжигом руды:



Физические и химические свойства. Цинк — голубовато-белый металл с сильным металлическим блеском, пластичный и тягучий,

но при нагревании выше 200°С становится хрупким. По тепло- и электропроводности он сильно уступает серебру.

Кадмий — мягкий, белый, блестящий металл. Его легко прокатывать в листы и вытягивать в проволоку.

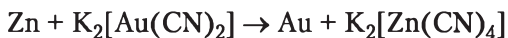
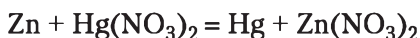
Ртуть — единственный жидкий при обычной температуре металл серебристо-белого цвета. Пары ртути очень ядовиты. Вдыхание воздуха, содержащего пары ртути, приводит к отравлению.

Ртуть способна растворять металлы. Такие растворы называются амальгамами. Особенно легко получаются амальгамы с металлами: литием, калием, натрием, серебром (45%), золотом (16,7%), цинком, кадмием, оловом и свинцом. Не образуют амальгамы железо, никель, кобальт и марганец. Особенно затруднено образование амальгам с металлами, поверхность которых покрыта оксидной пленкой.

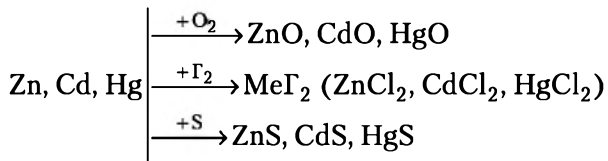
Химическая активность сверху вниз по подгруппе снижается. В ряду напряжений цинк и кадмий находятся левее, а ртуть — значительно правее водорода. На воздухе цинк и кадмий покрыты тонким слоем оксида (или гидроксида), предохраняющим их от дальнейшей коррозии. Поэтому, несмотря на то, что эти элементы находятся в ряду напряжений левее водорода, они практически не вытесняют его из воды. Однако если с них удалить оксидную пленку, то они взаимодействуют с водой, выделяя водород:



Цинк вытесняет менее активные металлы из растворов их солей:



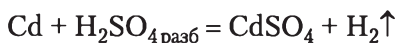
Взаимодействие с простыми веществами этих металлов можно представить схемой:



Они реагируют с кислородом, со всеми галогенами (F₂, Cl₂, Br₂, I₂), серой.

При нагревании ртути в атмосфере Cl₂ образуется соль HgCl₂ (сулема).

Отношение к кислотам и щелочам. В разбавленных растворах соляной и серной кислот цинк растворяется легко, кадмий медленно, а ртуть нерастворима.



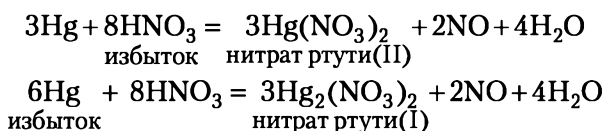
Азотная кислота легко растворяет все три металла. Например, цинк и кадмий, являющиеся активными металлами и сильными восстановителями, выделяют из $\text{HNO}_{3\text{ конц}}$ оксид азота(II) (с примесью оксида азота(IV), который в реакции не указывается):



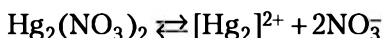
Из $\text{HNO}_{3\text{ разб}}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}}$ эти металлы выделяют одновременно несколько продуктов: из $\text{HNO}_{3\text{ разб}}$ — NO , N_2 , NH_3 ; из $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}}$ — SO_2 , S , H_2S .

Ртуть, стоящая в ряду напряжений после водорода, может растворяться лишь в кислотах-окислителях: HNO_3 (разбавленной и концентрированной) и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}}$, причем из разбавленной HNO_3 выделяется NO , а из концентрированной — NO_2 .

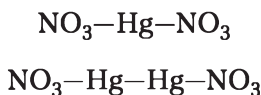
Особенность взаимодействия ртути с азотной кислотой состоит в том, что, в зависимости от соотношения кислоты и металла, могут получаться как соли Hg^{2+} (при избытке кислоты), так и формально одновалентной ртути $[\text{Hg}_2]^{2+}$ (при избытке ртути). При этом выделяется в зависимости от концентрации HNO_3 NO или NO_2 , например с $\text{HNO}_{3\text{ разб}}$:



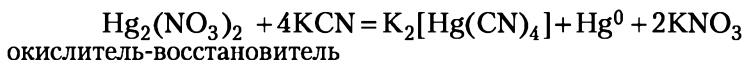
Соли ртути(I) в водных растворах диссоциируют с образованием ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$:



Валентность ртути в этих соединениях одинакова и равна двум:

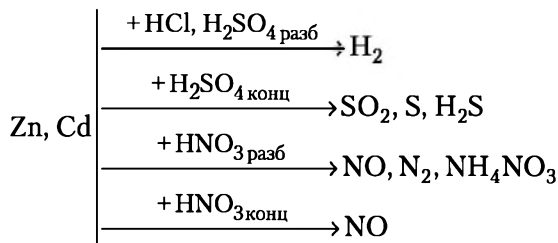


Hg^+ (ион $[\text{Hg}_2]^{2+}$) обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Например:

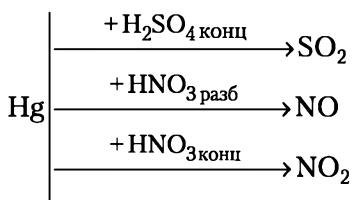


Суммарно отношение Zn и Cd к кислотам можно представить следующими схемами.

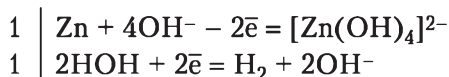
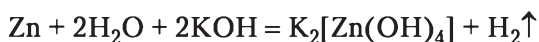
Цинк и кадмий реагируют с кислотами с образованием солей и выделяя из кислот:



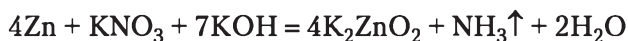
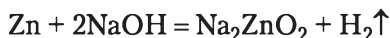
Как уже было сказано, ртуть реагирует только с концентрированными кислотами-окислителями и выделяет из них:



Отношение к щелочам. Цинк амфотерен, окисляется водой и другими окислителями (нитратами, хлоратами, гипохлоритами и др.) в щелочной среде:



В расплавах реакции протекают с образованием *цинкатов*:



Кадмий и ртуть обладают слабоосновными свойствами и со щелочами непосредственно не реагируют.

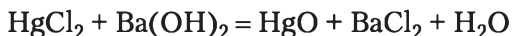
Свойства соединений элементов ПВ-подгруппы. Оксиды и гидроксиды. Оксиды цинка и кадмия встречаются в природе. Получить оксиды можно несколькими способами: сжиганием

металла в кислороде или на воздухе, разложением при нагревании карбонатов или гидроксидов металлов.

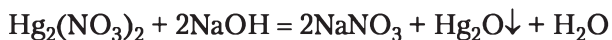
Оксид ртути(II) можно получить нагреванием (около 340°C) сухого нитрата ртути:



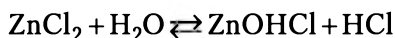
или действием щелочи на растворимую соль ртути (образующийся гидроксид ртути тотчас распадается на HgO и H₂O):



Оксиды и гидроксиды имеют различный характер: ZnO и Zn(OH)₂ — амфотерны, CdO, Cd(OH)₂ и оксиды ртути обладают основными свойствами, гидроксиды ртути(I) и (II) неустойчивы и разлагаются на воду и оксиды:



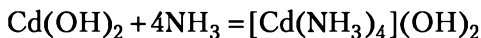
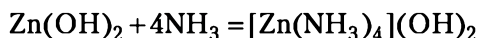
Гидролиз солей цинка и его аналогов протекает ступенчато с образованием основных солей:



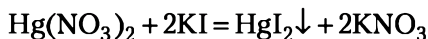
Поскольку гидроксид ртути неустойчив, основные соли ртути, образующиеся при гидролизе, содержат не группу OH⁻, а ион кислорода:

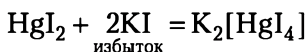


Для ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ и Hg⁺ характерна *склонность к комплексообразованию*. Для Zn(II) наиболее характерно координационное число 4 (форма тетраэдра), для Cd(II) — 4 и 6 (формы тетраэдра и октаэдра). Для Hg(II) примерно одинаково встречаются координационные числа 2, 4 и 6. Большинство нерастворимых в воде соединений цинка и кадмия растворяется в аммиачном растворе. Например:

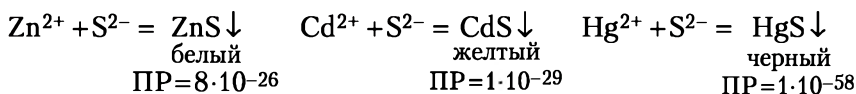


Для ртути характерно образование ацидокомплексов с ионами I⁻, CNS⁻ и др. в качестве лигандов. Например:

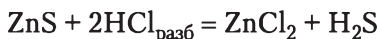




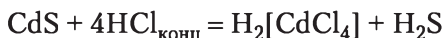
Сульфиды цинка, кадмия и ртути — осадки, обладающие характерной окраской и различной растворимостью:



Растворение сульфидов. Сульфид цинка легко растворяется в любой разбавленной кислоте:



CdS и HgS в разбавленных HCl и H₂SO₄ не растворяются, но растворяются в концентрированной соляной кислоте с образованием комплексной соли:



или в концентрированной азотной кислоте:

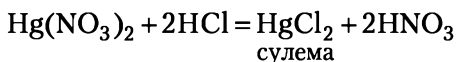


Сульфид ртути можно растворить в царской водке или за счет комплексообразования:



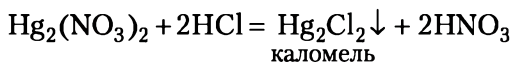
Галогениды элементов. Галогениды цинка, кадмия, ртути можно получить непосредственным взаимодействием металлов с галогенами (при нагревании) или растворением металлов (цинка и кадмия), их оксидов и гидроксидов в кислотах (HCl, HF, HI).

Особыми свойствами обладают *хлориды ртути*. Хлорид ртути(II) получают по реакции



HgCl₂ плохо растворяется в холодной воде (0,3 моль/л), с повышением температуры растворимость резко увеличивается. Несмотря на то, что хлорид ртути(II) является солью, он — слабый электролит. Подобных солей очень мало. HgCl₂ употребляется как дезинфицирующее и антисептическое средство. Сулема сильно ядовита, доза 0,2—0,4 г смертельна для человека.

Хлорид ртути(І) получают из солей Hg_2^{2+} :



Хлорид ртути(І) в воде не растворим. Он растворяется в органических растворителях и в горячих концентрированных серной, азотной, соляной кислотах, в щелочах и NH_4Cl . Каломель не ядовита.

Применение. Большое количество металлического цинка расходуется на изготовление оцинкованного железа и сплавов (мельхиора, латуни). Кроме того, цинк применяют при изготовлении цинково-угольных, марганцово-цинковых гальванических элементов. В цветной металлургии его используют в цианидном способе извлечения золота и серебра. Находят разнообразное применение и соединения цинка (краски — цинковые белила и др., хлорид и сульфат цинка — в медицине как антисептики).

Металлический кадмий применяется в больших количествах для приготовления легкоплавких сплавов, а также для изготовления нормальных элементов Вестона. Применяют кадмий в ядерной технике. Из него делают регулирующие стержни для атомных реакторов, так как один из изотопов его с массовым числом 113 сильно захватывает нейтроны.

Ртуть имеет чрезвычайно широкое и разнообразное применение. Чистая металлическая ртуть употребляется для изготовления барометров, термометров, вакуум-насосов и т.п. Амальгамы щелочных и щелочноземельных металлов используются в качестве восстановителей.

Сульфиды и селениды цинка и кадмия ZnS , CdS , ZnSe , CdSe — сложные полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$.

Металлические пленки цинка и кадмия применяются в технологии микроэлектроники.

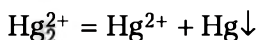
Токсичность элементов. Цинк относится к элементам со сравнительно низкой токсичностью, однако его избыток может привести к острым кишечным заболеваниям и рвоте. Источниками поступления цинка в природную воду являются отходы металлургической промышленности, продукты коррозии сплавов и цинковых покрытий, рудные воды. Предельно допустимая концентрация цинка в природной воде составляет 5 мг/л.

Кадмий относится к наиболее токсичным элементам. Он накапливается в организме и очень медленно выводится из него. Период, за который концентрация адсорбированного организмом кадмия уменьшится вдвое, превышает 10 лет.

Накопление в организме кадмия приводит к образованию камней в почках, гипертонии, уменьшению содержания гемоглобина в крови, разрушению нервной системы.

Основными источниками поступления кадмия в окружающую среду являются кадмиевые покрытия, аккумуляторы, сигаретный дым. Достаточно сказать, что кровь курильщиков содержит приблизительно в 7 раз больше кадмия, чем кровь некурящих. Предельно допустимая концентрация кадмия в природной воде составляет 0,001 мг/л.

Ртуть может находиться в растворе в виде ионов Hg^+ и Hg_2^{2+} . Последний при определенных условиях способен диспропорционировать по реакции



Пары ртути, вдыхаемые человеком, разрушают легкие, а сама ртуть активно накапливается в головном мозге, почках и других жизненно важных органах. Еще более токсичны органические производные ртути, например хлорид метилртути CH_3HgCl , который легко образуется в природе под действием микроорганизмов из неорганических производных или металлической ртути.

Другой особенностью ртути является способность накапливаться в цепях питания. Так, ее содержание в рыбе может в 1000 раз превышать ее концентрацию в морских водорослях и планктоне, которыми эта рыба питается. В частности, в Японии в 1956 г. произошло массовое отравление ртутью вследствие употребления в пищу рыбы, выловленной в заливе, в который сбрасывались без должной очистки сточные ртутьсодержащие воды химического предприятия. Отравление вызывало общий паралич конечностей, затруднение дыхания и смерть.

В Ираке в 1971 г. снабжение населения в течение двух — трех месяцев хлебом из зерна, обработанного фунгицидами, содержащими монометилртуть, привело к тому, что с признаками отравления ртутью было госпитализировано 6 тыс. человек, причем 500 из них умерло.

Источниками поступления ртути в окружающую среду являются ртутные батареи и электроды, вышедшие из эксплуатации лампы дневного света, краски, фунгициды и пестициды, отходы химических производств, связанных с ртутью, и др. Предельно допустимая концентрация ртути в природной воде составляет 0,0005 мг/л.

16.2. Образцы решения задач

Пример 1. Рассчитайте объем газа (н.у.), выделившегося по реакции 0,2 г ртути с избытком концентрированного раствора азотной кислоты.

Решение. Напишем уравнение реакции, учитывая, что ртуть, являясь восстановителем, окислится избытком концентрированного раствора азотной кислоты до Hg^{2+} , а нитрат-ион восстановится до газообразного диоксида NO_2 :



Согласно условию задачи израсходовано 0,2 г ртути, количество вещества

$$n(\text{Hg}) = m(\text{г Hg}) / M(\text{Hg}) = 0,2 / 200,5 = 0,001 \text{ моль};$$

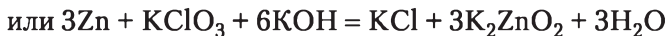
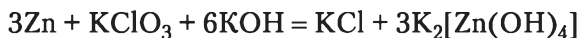
$$n(\text{NO}_2) = 2n(\text{Hg}) = 0,002 \text{ моль}.$$

$$\text{Отсюда } V_{\text{газа}} = 22,4 \cdot 0,002 = 0,0448 \text{ л}.$$

Ответ: 0,0448 л.

Пример 2. Объясните, почему цинк может растворяться и в кислотных, и в щелочных средах. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Поскольку цинк образует оксид и гидроксид амфотерного характера, его можно растворить и в кислотах, и в щелочах. Реакции протекают энергичнее в присутствии аммиака или ионов, образующих с ионами цинка комплексные ионы (CN^-). Напишем уравнения реакций взаимодействия цинка с серной кислотой и с хлоратом калия в щелочной среде. В кислой среде образуются катионы Zn^{2+} , а в щелочной среде (в растворе) — комплексный ион $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и цинкат-ионы ZnO_2^{2-} (при сплавлении):



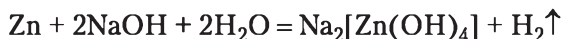
Пример 3. Смесь меди и цинка массой 40 г обработали концентрированным раствором щелочи. При этом выделился газ объемом 8,96 л (н.у.). Рассчитайте массовую долю цинка в смеси.

Решение.

1. Вычислим количество вещества образовавшегося газа (водорода):

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{8,96}{22,4} = 0,4 \text{ моль}.$$

2. Из двух компонентов смеси (медь и цинк) с раствором щелочи реагирует только цинк:



Из уравнения реакции следует, что

$$n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = 0,4 \text{ моль.}$$

3. Вычислим массу цинка в смеси:

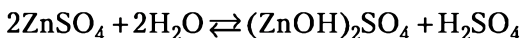
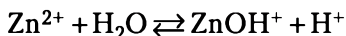
$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 0,4 \cdot 65 = 26 \text{ г.}$$

4. Рассчитываем массовую долю цинка в смеси металлов:

$$\omega\%(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m(\text{смеси})} \cdot 100 = \frac{26}{40} \cdot 100 = 65\%.$$

Пример 4. Объясните, почему раствор сульфата цинка имеет кислую реакцию среды. Напишите уравнения соответствующих реакций. Укажите способы предотвращения процесса.

Решение. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Происходит гидролиз соли по катиону. Форма гидролиза — ступенчатый, образуются основные соли и кислота:



Чтобы сместить равновесие влево, необходимо раствор подкислить.

Контрольные вопросы и задания¹

1. На гидроксиды цинка и кадмия действовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

2. Охарактеризуйте особенности взаимодействия ртути с азотной кислотой при условиях: а) избытка кислоты; б) избытка ртути. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения следующих реакций растворения цинка:

а) в разбавленной азотной кислоте;

¹ Ответы на задания, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

- б) в щелочи;
в) в щелочи в присутствии хлората калия.

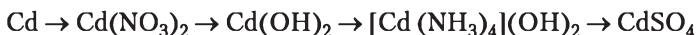
4. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения реакций взаимодействия цинка:

- а) с раствором пероксида водорода в присутствии аммиака;
б) с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до H_2S .

5. При прибавлении раствора KOH к растворам $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образуются осадки. Какие соединения при этом получаются? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

6. При постепенном прибавлении раствора KI к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:

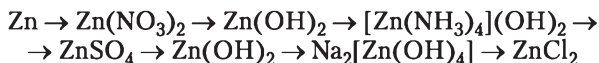


8. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы нитратов цинка, кадмия, ртути(I), (II)? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

9. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образовались в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

10. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой — избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образовались при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

11. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



12*. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнение реакции взаимодействия пероксида водорода в присутствии избытка аммиака с цинком. Учитывая, что аммиак взят в избытке, рассчитайте объем (мл) 0,5 М раствора пероксида водорода, необходимого для растворения 6,54 г цинка.

13. Гидроксид цинка растворяется в аммиаке и щелочи. О каких свойствах гидроксида свидетельствуют эти реакции? Напишите уравнения соответствующих реакций.

14. Почему нитрат ртути(II) может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения реакций, подтверждающих это положение.

15. Методом ионно-электронного баланса составьте уравнения реакций растворения кадмия:

- а) в разбавленном растворе серной кислоты;
- б) в концентрированном растворе серной кислоты;
- в) в перексиде водорода в присутствии избытка аммиака.

Тесты

1. Какая из электронных формул (окончание) соответствует атому ртути?

- 1) $1s^2 \dots 6s^2 4f^{14} 5d^8$;
- 2) $1s^2 \dots 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$;
- 3) $1s^2 \dots 6s^0 4f^{14} 5d^{10}$;
- 4) $1s^2 \dots 6s^1 4f^{13} 5d^{10}$.

2. Укажите, в каких из кислот не растворяется ртуть:

- 1) HNO_3 разб;
- 2) H_2SO_4 разб;
- 3) HNO_3 конц;
- 4) H_2SO_4 конц.

3. Какие продукты образуются при взаимодействии ZnBr_2 с водой?

- 1) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{HBr}$;
- 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2$;
- 3) реакция не идет;
- 4) $\text{ZnOHBr} + \text{HBr}$.

4. Укажите формулу комплексного соединения, имеющего название «дибромотетрамминкадмий»:

- 1) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$;
- 2) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$;
- 3) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$;
- 4) $(\text{NH}_4)_2[\text{CdBr}_4]$.

5. Укажите, с помощью каких соединений можно ослабить гидролиз CdCl_2 :

- 1) NaOH ;
- 2) KCl ;
- 3) HCl ;
- 4) CdS .

6. Укажите продукты реакции: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow$:

- 1) $\text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{NaNO}_3$;
- 2) $\text{HgO} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4] + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Hg} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

7. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$:

- 1) $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 2) $\text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$;
3) реакция не идет; 4) $\text{HgO} + \text{HNO}_3$.

8. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии ZnI_2 с водой:

- 1) реакция не идет; 2) $\text{ZnOH} + \text{HI}$;
3) $\text{ZnOH} + \text{HI}$; 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{I}_2$.

9. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии ртути с KOH :

- 1) $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{OH})_4]$;
2) $\text{K}[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2]$;
3) $\text{K}_2\text{HgO}_2 + \text{H}_2$;
4) реакция не идет.

10. Укажите, какие продукты образуются при взаимодействии кадмия с концентрированной H_2SO_4 :

- 1) $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{S}$;
2) $\text{CdSO}_4 + \text{SO}_2$;
3) $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
4) $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2$.

Лабораторные работы «Химические свойства d-элементов и их соединений»

Работа № 9. Медь. Серебро

Приборы и реактивы: пробирки, штатив и держатель для пробирок; водяная баня, спиртовка, стакан с горячей водой, промывалка. Лакмусовая бумага. Крахмальный клейстер. Сульфит натрия (сухой).

Металлы: медь (стружка), цинк (гранулы).

Растворы: соляной кислоты (2 н. и конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), азотной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), гидроксида натрия (2 н), солей CuSO_4 (0,5 н.), иодида калия (0,5 н.), гидроксида аммония (2 н. и конц. 25%-ный), карбоната натрия (2 н.), сульфита натрия (0,5 н.), тиосульфата натрия (0,5 н.), пероксида водорода (3%-ный), глюкозы (10%-ный).

Опыт 1. Получение меди восстановлением ее из растворов

Внести в пробирку 5–6 капель раствора CuSO_4 и опустить в него гранулу цинка. Встряхивая осторожно пробирку, наблюдать, как на поверхности цинка появляется красный налет меди. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с цинком. Пользуясь рядом напряжений, указать, какие еще металлы могут вытеснять медь из растворов ее солей.

Опыт 2. Взаимодействие меди с разбавленными и концентрированными кислотами

В три пробирки поместить по кусочку стружки меди и прибавить по 5–6 капель 2 н. растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной, в третью — азотной.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными кислотами: серной и азотной. Написать уравнения реакций методом электронноионного баланса, учитывая, что образуются продукты, указанные в табл. 16.2.

Таблица 16.2

Me	HCl _{разб}	H ₂ SO _{4разб}	H ₂ SO _{4конц}	HNO _{3разб}	HNO _{3конц}
Cu	—	—	Cu ²⁺ + SO ₂	Cu ²⁺ + NO	Cu ²⁺ + NO ₂

Почему медь не реагирует с разбавленными HCl и H₂SO₄? Как изменился цвет растворов? Какой ион обуславливает эту окраску?

Опыт 3. Получение гидроксида меди(II) и исследование его свойств

а) Получение и разложение гидроксида меди(II) при нагревании.

Внести в пробирку 3–4 капли раствора CuSO₄ и столько же 2 н. NaOH. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди(II). Осторожно нагреть на спиртовке пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка при превращении гидроксида меди(II) в оксид меди(II)? Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций.

б) Отношение гидроксида меди(II) к кислотам и щелочам

В двух пробирках получить гидроксид меди(II). К полученным осадкам прибавить в одну пробирку 5–6 капель 2 н. раствора H₂SO₄, в другую — столько же 2 н. раствора NaOH. Написать уравнения реакций. В каком случае происходит растворение гидроксида меди(II)?

Опыт 4. Гидролиз солей меди(II)

В пробирку поместите 2–3 капли раствора сульфата меди CuSO₄ и с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги определить pH раствора. Затем в пробирку прибавить такое же количество раствора карбоната натрия Na₂CO₃. Отметьте образование зеленого осадка карбоната гидроксомеди(II) (CuOH)₂CO₃ и выделение из раствора пузырьков CO₂. Из-за гидролиза карбоната натрия в растворе создается избыток ионов OH⁻ (щелочная среда), проверьте это с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Почему при взаимодействии солей меди с раствором соды не выпадает в осадок карбонат меди(II)?

Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза сульфата меди(II) CuSO₄ и карбоната натрия Na₂CO₃. Объясните причину смещения равновесия при совместном гидролизе этих солей.

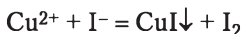
Опыт 5. Получение и свойства иодида меди(I)

Внесите в пробирку по 2 капли растворов сульфата меди CuSO₄ и иодида калия KI. Отметьте образование осадка и окрашивание содержимого про-

бирки в желтый цвет. Доказать с помощью раствора крахмала, что желтая окраска обусловлена выделением свободного иода. Для этого прикоснуться концом стеклянной палочки к полученному раствору, опустить палочку в другую пробирку с 5–6 каплями крахмального клейстера и наблюдать посинение последнего.

Для определения цвета выпавшего осадка CuI необходимо свободный иод, маскирующий своей окраской цвет осадка, перевести в бесцветный ион. Для этого прибавьте в пробирку несколько кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 до исчезновения желтой окраски. **Осадок сохранить для следующего опыта.**

Каков цвет осадка CuI ? Составьте электронно-ионный баланс для реакции:



Написать уравнение реакции взаимодействия иода с сульфитом натрия в присутствии воды.

Опыт 6. Получение комплексного соединения меди(I)

К осадку CuI , полученному в предыдущем опыте, прибавить несколько капель раствора тиосульфата натрия, наблюдать полное растворение осадка, происходящего вследствие образования хорошо растворимого комплексного тиосульфата меди(I). Написать уравнение реакции образования комплекса, учитывая, что координационное число меди(I) равно двум, а тиосульфат-ион является монодентатным лигандом.

Опыт 7. Качественная реакция на ион меди(II)

В пробирку с раствором сульфата меди CuSO_4 (2–3 капли) прибавьте по каплям 2 н. раствор аммиака до полного растворения основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, выпавшего при добавлении первых капель NH_4OH .

Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора получившегося аммиачного комплекса меди. Эта реакция является характерной на ион меди(II). Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия сульфата меди с NH_4OH с образованием основной соли;

б) растворения основной соли в избытке аммиака с образованием комплексной соли и комплексного основания меди, учитывая, что координационное число меди(II) равно четырем;

в) диссоциации полученного комплексного соединения меди. Какое основание сильнее: гидроксид меди или комплексное основание меди? Ответ обоснуйте.

Опыт 8. Получение оксида серебра

В пробирку с раствором нитрата серебра (3–4 капли) прибавить несколько капель 2 н. раствора NaOH до выпадения осадка Ag_2O .

Какое заключение о прочности гидроксида серебра можно сделать из этого опыта? Напишите уравнение реакции образования гидроксида серебра и его разложения.

Опыт 9. Окислительные свойства катиона Ag^+

В пробирку внести 2–3 капли раствора AgNO_3 , 3–5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 и 2–4 капли 2 н. раствора NaOH . Наблюдайте образование мелкодисперсного металлического серебра.

Напишите уравнение реакции, составьте электронно-ионный баланс.

Опыт 10. Получение серебряного зеркала

В маленьком стаканчике нагреть 30–50 мл воды до кипения. В пробирку внести 4–5 капель раствора нитрата серебра и прибавить 2–5 капель 2 н. раствора NaOH , встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего вначале осадка Ag_2O (избегать избытка NaOH). К полученному прозрачному раствору прибавить 10%-ный раствор глюкозы $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{CHO}$ в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и гидроксида натрия, находящихся в пробирке. Перемешать раствор и поместить пробирку в заранее подготовленный стаканчик с горячей водой. Через 2–3 мин вынуть пробирку из стаканчика и, вылив раствор, сполоснуть ее водой из промывалки. На стенках пробирки образовалось зеркало (из какого элемента?).

Написать уравнение реакции, считая, что глюкоза переходит в глюконовую кислоту $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COOH}$.

Индивидуальные задания

У преподавателя получить одно из следующих заданий¹, выполнить его и сдать ответ.

Задание 1. Какими реакциями можно различить изделия из меди (или ее сплавов) и золота? Привести уравнения реакций.

Задание 2. Серебряная деталь покрылась черным налетом. Объяснить, что это за соединение. Как снять налет химическим способом, не повредив детали? Привести уравнения реакций.

Задание 3. Даны растворы солей меди(II), ртути(II), никеля(II). Пользуясь лишь реагентом KI (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов.

Задание 4. Даны растворы солей меди(II), цинка(II), алюминия. Пользуясь лишь реагентом NH_4OH (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов.

Проделать опыты, написать уравнения реакций.

Работа № 10. Цинк. Кадмий. Ртуть

Приборы и реактивы: пробирки, штатив и держатель для пробирок, водяная баня. Лакмусовая бумага. Предметные стекла. Сульфит натрия (сухой).

¹ Для экспериментального выполнения задания надо взять три чистые пробирки (А, В, С) и в каждую пробирку поместить по 3–5 капель анализируемого раствора из пробирок № 1–3. Затем в каждую пробирку (А, В, С) добавить 2–3 капли указанного реагента. Сделать наблюдения. Если надо, прибавить избыток реагента. Чтобы не было сомнения в наблюдаемом эффекте, можно поместить в чистую пробирку 3–5 капель раствора заведомо известного иона, провести реакцию с предложенным реагентом и сопоставить полученный эффект с контрольным анализом (пробирки А, В, С). Не забудьте обратить внимание на исходную окраску ионов в контрольных растворах (№ 1–3)!

Металл: цинк (порошок и гранулы).

Растворы: соляной кислоты (2 н. и конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной кислоты (2 н. и конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), азотной кислоты (2 н. и конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), гидроксида натрия (2 н. и конц.), солей CuSO_4 (0,5 н.), нитрата калия (0,5 н.), гидроксида аммония (2 н.), карбоната натрия (0,5 н.), сульфита натрия (2 н.), сульфата цинка (2 н.), сульфата кадмия (2 н.), нитрата ртути(II) и (I) (0,5 н.), сульфида натрия (2 н.), хлорида натрия (0,5 н.).

Опыт 1. Взаимодействие цинка с разбавленными и концентрированными кислотами

В три пробирки поместить по микрошпателью пыли цинка и прибавить по 5–6 капель 2 н. растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной, в третью — концентрированной серной кислоты. Пробирки слегка подогреть.

Почему разбавленная и концентрированная H_2SO_4 по-разному реагируют с цинком? Какие ионы являются окислителями в этих двух случаях?

Написать уравнения реакций методом ионно-электронного баланса, учитывая, что образуются продукты, указанные в табл. 16.3 (обратите внимание, что при реакции с концентрированной H_2SO_4 выделяются одновременно три продукта, баланс написать с H_2S).

Таблица 16.3

Me	$\text{HCl}_{\text{разб}}$	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{разб}}$	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}}$
Zn	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$	$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_2, \text{S}, \text{H}_2\text{S}$

Опыт 2. Вытеснение кадмия и ртути из их солей цинком

В две пробирки поместить по 3 капли раствора солей кадмия и ртути и в каждую поместить по грануле цинка. Наблюдать потемнение поверхности гранул цинка в обеих пробирках вследствие выделения на их поверхности кадмия и амальгамы цинка. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какие металлы могут вытеснять кадмий и ртуть из растворов их солей?

Опыт 3. Получение гидроксидов цинка, кадмия и ртути и исследование их свойств

а) Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия.

Налить в две пробирки по 3–4 капли растворов солей, содержащих ионы Zn^{2+} , в две другие пробирки — солей, содержащих ионы Cd^{2+} . В каждую пробирку добавить по каплям 2 н. раствор NaOH до появления осадков гидроксидов. Отметить их окраску. Испытать отношение полученных гидроксидов к кислотам и щелочам, добавив в каждую пробирку избыток 2 н. раствора NaOH . Отметить, какой из осадков растворился в избытке NaOH и обладает амфотерными свойствами.

Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакции растворения гидроксида цинка в избытке NaOH , учитывая, что в реакции участвует вода и образуется гидроксокомплексное соединение цинка.

б) Взаимодействие солей ртути со щелочью.

Два предметных стекла поместить на лист белой бумаги. На одно стекло нанести 1 каплю раствора нитрата ртути(II), на другое — нитрата ртути(I).

Прибавить к каждой соли по 1 капле 2 н. раствора NaOH. Наблюдать выпадение осадков оксида ртути(II) и (I). Написать уравнения диссоциации исходных солей, структурную формулу нитрата ртути(II), а также уравнения реакций разложения нестойких гидроксидов ртути(II) и (I).

Опыт 4. Получение сульфидов металлов

Опыт выполнять под тягой!

В три пробирки поместить по 2—3 капли растворов солей, содержащих ионы металлов: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , и прибавить такое же количество 2 н. раствора Na_2S .

Отметить цвет выпавших осадков, записать их формулы. HgS является самым труднорастворимым осадком, его $\text{PР} = 10^{-52}$.

Опыт 5. Получение хлоридов ртути(II) и (I)

На два предметных стекла нанести по 1 капле растворов нитрата ртути(II) и (I). К ним добавить по одной капле 0,5 н. раствора хлорида натрия. Наблюдать выпадение осадков сулемы HgCl_2 и каломели Hg_2Cl_2 . Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Получение комплексных соединений цинка, кадмия и ртути(II) и (I)

а) Получение аммиачных комплексов цинка и кадмия.

Налить в две пробирки по 1—2 капли растворов, содержащих ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , и добавить в каждую пробирку по 2 капли 2 н. раствора NH_4OH . Какие осадки при этом образуются? К осадкам прибавлять по каплям концентрированный раствор NH_4OH до их растворения. Написать уравнения соответствующих реакций.

б) Взаимодействие солей ртути с раствором аммиака.

В одну пробирку поместить 2 капли раствора нитрата ртути(II), в другую — столько же нитрата ртути(I). В каждую пробирку добавить по 1—2 капли 2 н. раствора аммиака. Наблюдать в первой пробирке выпадение белого осадка нитрата меркураммония $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3$, во второй пробирке — черный осадок ртути, которая образуется наряду с нитратом меркураммония по уравнению



Разложение $[\text{Hg}_2]^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ в присутствии аммиака так ускоряется, что происходит практически мгновенно.

В чем отличие реакций взаимодействия с аммиаком солей ртути и солей других d-элементов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})?

в) Получение иодидного комплекса ртути(II).

В пробирку с 2—3 каплями раствора нитрата ртути(II) прибавить 2 капли раствора иодида калия до выпадения осадка иодида ртути. Прибавить избыток иодида калия (10—12 капель) до растворения осадка.

Написать уравнения реакций, учитывая, что ион ртути(II) имеет координационное число 4.

Индивидуальные задания

У преподавателя получить одно из следующих заданий, выполнить его и сдать ответ.

Задание 1¹. Получить три пробирки (№ 1—3), содержащие бесцветные растворы солей цинка, кадмия и ртути. Пользуясь лишь реагентом NaOH (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов. Прodelать опыты, написать уравнения реакций.

Задание 2. Получить три пробирки (№ 1—3), содержащие бесцветные растворы солей цинка, кадмия и ртути. Пользуясь лишь реагентом Na₂S (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов. Прodelать опыты, написать уравнения реакций.

Задание 3. Получить три пробирки (№ 1—3), содержащие растворы солей цинка, кадмия, ртути(II). Пользуясь лишь реагентом KI (2 н.), определить, в какой пробирке находится ртуть.

Задание 4. Получить три пробирки (№ 1—3), содержащие растворы солей меди(II), цинка(II), алюминия. Пользуясь лишь реагентом NH₄OH (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов. Прodelать опыты, написать уравнения реакций.

Работа № 11. Хром

Приборы и реактивы: пробирки; водяная баня. Бихромат аммония, пленки хрома на стеклянной и металлических подложках, молибденовая фольга, стальная пластина, сульфат хрома(III), крахмальный клейстер, сероводородная вода, лакмусовая бумага, амиловый спирт или диэтиловый эфир.

Растворы: сульфата хрома(III) или хромовых квасцов (0,5 н.), хромата калия (0,5 н.), бихромата калия (0,5 н.), персульфата аммония (0,5 н.), серной кислоты (2 н.), азотной кислоты (6 н.; конц., $\rho = 1,2$ г/см³), соляной кислоты (6 н., конц., $\rho = 1,19$ г/см³), гидроксида натрия (2 н.), карбоната натрия (0,5 н.), сульфата натрия (0,5 н.), нитрата свинца (0,5 н.), нитрата серебра (0,5 н.), пероксида водорода (3%-ного и 30%-ного), молибдата аммония (насыщ.), хлорида олова (10%-ного), роданида аммония (20%-ного), вольфрамата натрия (насыщ.), пероксида натрия (30%-ного), бензидина (насыщ. в 30%-ной уксусной кислоте).

Опыт 1. Получение оксида хрома(III) разложением бихромата аммония

Под тягой насыпать на керамическую плитку 1/2 чайной ложки бихромата аммония (NH₄)₂Cr₂O₇ маленькой горкой. Поджечь в центре горящей спичкой.

¹ Для экспериментального выполнения задания надо взять три чистые пробирки (А, В, С) и в каждую пробирку поместить по 3—5 капель анализируемого раствора из пробирок № 1—3. Затем в каждую пробирку (А, В, С) добавить 2—3 капли указанного реагента. Сделать наблюдения. Если надо, прибавить избыток реагента. Чтобы не было сомнения в наблюдаемом эффекте, можно поместить в чистую пробирку 3—5 капель раствора заведомо известного иона, провести реакцию с предложенным реагентом и сопоставить полученный эффект с контрольным анализом (пробирки А, В, С). Не забудьте обратить внимание на исходную окраску ионов в контрольных растворах (№ 1—3)!

Наблюдать ярко выраженную экзотермическую реакцию, называемую «извержением вулкана», отметить изменение цвета вещества. Написать уравнение реакции разложения бихромата аммония, учитывая, что наряду с оксидом хрома(III) выделяются азот и вода. Указать окислитель и восстановитель в этой реакции.

Опыт 2. Получение гидроксида хрома(III) и исследование его свойств

Получить в двух пробирках гидроксид хрома(III) взаимодействием раствора соли Cr^{3+} (3—4 капли) с 2 н. раствором щелочи (1—2 капли). Испытать отношение гидроксида хрома(III) к кислоте и избытку щелочи, для чего добавить в одну пробирку по каплям 2 н. раствор соляной или серной кислоты, в другую — 2 н. раствор щелочи до растворения осадка. Полученный хромит сохранить для опыта 3б. Отметить цвет осадка и окраску обоих растворов. Привести названия полученных веществ. Сделать вывод о химическом характере гидроксида хрома(III).

Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций:

- получения гидроксида хрома(III);
- двойственной диссоциации гидроксида хрома(III);
- взаимодействия гидроксида хрома(III) с кислотой и со щелочью.

Опыт 3. Гидролиз солей хрома

а) Гидролиз сульфата хрома.

В пробирку с несколькими каплями дистиллированной воды добавить несколько крупинок сухой соли сульфата хрома, перемешать стеклянной палочкой до их полного растворения. Нанести этой же стеклянной палочкой каплю полученного раствора на лакмусовую бумагу. В какой цвет окрасился лакмус?

Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции гидролиза. Какие вещества при этом получаются? Привести их названия. Как можно подавить гидролиз данной соли? Как усилить его?

б) Гидролиз хромита натрия.

Пробирку с раствором хромита щелочного металла (из опыта 2) нагреть на водяной бане до выпадения осадка гидроксида хрома(III).

Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции гидролиза хромита натрия (или калия). Указать, какое значение в этом опыте имеет нагревание.

в) Гидролиз солей хрома в присутствии соды и сульфида натрия.

В две пробирки поместить по 2—3 капли раствора соли трехвалентного хрома. Прибавлять по каплям в одну пробирку раствор карбоната натрия, в другую — сульфида натрия до образования осадков. Каков состав осадков? Какие газы выделяются в первой и второй пробирках?

Написать молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций. Указать форму гидролиза.

Опыт 4. Окисление хрома(III) до хрома(VI)

а) Окисление пероксидом водорода в щелочной среде.

Получить хромит щелочного металла, как указано в опыте 2. Отметить окраску полученного раствора. К полученному раствору хромита добавить

1—2 капли раствора щелочи и 3—5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Нагреть смесь на водяной бане до перехода зеленой окраски в желтую, указывающую на образование в растворе хромат-иона. Пероксид водорода можно заменить бромной (либо хлорной) водой.

Написать уравнение соответствующей реакции. Составить электронно-ионный баланс.

б) Окисление персульфатом аммония в слабокислой среде.

В пробирку с 5—6 каплями раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавить по 1 капле растворов H_2SO_4 и AgNO_3 (в качестве катализатора). В полученную окислительную смесь ввести 2—3 капли раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (но не CrCl_3) и нагреть. Отметить изменение окраски. Персульфат аммония можно заменить KMnO_4 . В слабокислой среде наряду с бихромат-ионом образуется MnO_2 .

Написать уравнение реакции, учитывая, что в результате образуется бихромат-ион. Составить электронно-ионный баланс.

Опыт 5. Хроматы и бихроматы

а) Переход хромата калия в бихромат.

К раствору хромата калия (3—4 капли) прибавить по каплям 2 н. раствор серной кислоты. Отметить изменение окраски.

Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции.

б) Переход бихромата калия в хромат.

К раствору бихромата калия (3—4 капли) прибавлять по каплям раствор щелочи до изменения окраски. Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции. Объяснить смещение равновесия в изучаемой системе при добавлении: а) кислоты; б) щелочи.

Опыт 6. Получение малорастворимых хроматов бария, свинца, серебра

В три пробирки с раствором хромата калия (2—3 капли) прибавить по 2—3 капли растворов: в первую — хлорида бария, во вторую — нитрата свинца, в третью — нитрата серебра. Отметить цвета осадков. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций.

Опыт 7. Окислительные свойства хрома(VI) в кислой среде

а) Окисление сульфид-иона.

В раствор бихромата калия (4—5 капель), подкисленного 2 н. раствором серной кислоты (2—3 капли), прибавлять по каплям раствор сульфида натрия до изменения окраски раствора. Отметить помутнение раствора. Написать уравнение реакции.

б) Окисление иодида калия.

В раствор бихромата калия (4—5 капель), подкисленного 2 н. раствором серной кислоты (2—3 капли), добавить 3—4 капли раствора иодида калия. Отметить изменение окраски. Доказать с помощью крахмального клейстера выделение свободного иода, для чего в пробирку с 5—6 каплями крахмального клейстера внести 1 каплю полученного в опыте раствора. Написать уравнение реакции.

в) *Окисление соляной кислоты.*

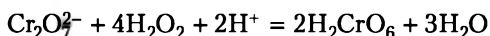
К раствору бихромата калия (2–3 капли) прибавить 5–6 капель концентрированной соляной кислоты. Смесь нагреть до перехода оранжевой окраски в зеленую. Отметить выделение газа.

Написать уравнение реакции.

В опытах 7а – 7в при составлении уравнений реакций необходимо учесть, что бихромат в кислой среде переходит в ион хрома(III) Cr^{3+} . Составить электронно-ионные балансы.

Опыт 8. Образование надхромовой кислоты H_2CrO_6

К раствору бихромата калия (1–2 капли) прибавить 8–10 капель амилового спирта и несколько капель 30%-ного раствора пероксида водорода. Раствор взболтать, при этом бихромат-ионы образуют надхромовую кислоту, которая переходит в амиловый спирт и окрашивает его в синий цвет:



Работа № 12. Марганец

Приборы и реактивы: пробирки тугоплавкие, штатив и держатель для пробирок, стеклянные палочки, фарфоровые тигельки, наждачная бумага, фильтровальная бумага, стальные пластинки. Оксид марганца(IV), персульфат аммония, селитра KNO_3 , гидроксид натрия, сульфит натрия, оксид свинца(IV), висмутат натрия, бромная вода.

Растворы: нитрата (сульфата) марганца(II) (0,5 н.), гидроксида натрия (2 н.), азотной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), соляной кислоты (конц. $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной кислоты (2 н.), уксусной кислоты (2 н.), сульфида натрия (0,5 н.), перманганата калия (0,5 н.), пероксида водорода (10%-ный), нитрата серебра (0,5 н.).

Опыт 1. Получение гидроксида марганца(II) и изучение его свойств

В пробирку поместить 3–4 капли 0,5 н. раствора соли марганца(II), добавить 2–3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия. Отметить цвет полученного осадка. Размешать стеклянной палочкой содержимое пробирки и оставить ее в штативе на 5–10 мин. Наблюдать изменение цвета осадка, обусловленное переходом гидроксида марганца(II) в гидроксид марганца(IV).

Написать уравнения реакций получения гидроксида марганца(II) и окисления его кислородом воздуха в присутствии воды.

Опыт 2. Восстановительные свойства соединений марганца(II)

Заполнить водой микроколбочку на 1/3 ее объема, добавить 3–4 кристалла персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и по 2–3 капли 2 н. растворов азотной кислоты и нитрата серебра. Нагреть смесь почти до кипения и добавить 1 каплю раствора сульфата марганца(II). Наблюдать изменение окраски раствора.

Написать уравнение реакции окисления иона Mn^{2+} персульфатом аммония в марганцовую кислоту, учитывая, что азотная кислота и нитрат серебра играют роль катализатора.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства оксида марганца(IV)

а) Окислительные свойства оксида марганца(IV).

Внести в пробирку 1 микрошпатель оксида марганца(IV) и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Определить цвет и запах выделяющегося газа. Если реакция идет недостаточно энергично, пробирку слегка подогреть.

Написать уравнение соответствующей реакции. Какой газ выделяется?

б) Восстановительные свойства оксида марганца(IV).

В фарфоровый тигелек поместить небольшой кусочек твердого гидроксида натрия (брать пинцетом!) и примерно столько же селитры KNO_3 . Нагреть тигель на электроплитке до расплавления смеси. Не прекращая нагревания, добавить в расплав несколько крупинок оксида марганца(IV). Отметить изменение окраски расплава. Расплав сохранить для опыта 4.

Написать уравнение реакции окисления оксида марганца(IV) нитратом калия в щелочной среде.

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства манганатов (реакция диспропорционирования)

К расплаву, полученному в опыте 3б (после охлаждения), добавить воды, выдержать в течение 3–4 мин. Отметить выпадение осадка и изменение цвета раствора.

Написать уравнение реакции, учитывая, что происходит диспропорционирование манганата калия в водном растворе с образованием перманганата калия и оксида марганца(IV). В каком направлении сместится равновесие, если раствор подкислить уксусной кислотой?

Опыт 5. Окислительные свойства перманганатов

а) Окисление пероксида водорода.

В пробирку внести 3–5 капель раствора перманганата калия и 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Добавить 3–4 капли 10%-ного раствора пероксида водорода. Отметить выделение газа и изменение окраски раствора. Какой газ выделяется? Как это можно доказать? Написать уравнение реакции.

б) Окисление сульфата марганца(II).

В пробирку внести 3–4 капли раствора перманганата калия и столько же раствора сульфата марганца(II). Определить реакцию среды синей лакмусовой бумажкой. Отметить внешние признаки реакции.

Написать уравнение реакции, учитывая, что в результате образуется оксид марганца(IV).

Опыт 6. Влияние среды на окислительные свойства перманганата

В три пробирки внести по 3–4 капли раствора перманганата калия. В первую пробирку добавить 5–6 капель 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — 3–4 капли 2 н. раствора щелочи, в третью — 5–6 капель воды. В каждую пробирку добавить по 2–4 капли раствора иодида калия. Раствор в третьей пробирке слегка подогреть. Отметить изменение окраски растворов.

Чем обусловлено изменение окраски растворов? Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в щелочной среде иодид калия

окисляется до иодата калия KIO_3 , а в кислой и нейтральной — до свободного иода.

Опыт 7. Качественные реакции на ион Mn^{2+}

а) *Окисление Mn^{2+} диоксидом свинца.*

Поместить в пробирку 2–3 кристаллика оксида свинца(IV), добавить 4–5 капель концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Нагреть содержимое пробирки пламенем спиртовки. К полученной окислительной смеси добавить 1 каплю 1 н. раствора сульфата марганца(II). Все перемешать и снова нагреть. Отметить изменение окраски раствора, обусловленное образованием марганцовой кислоты.

Написать уравнение соответствующей реакции.

б) *Окисление Mn^{2+} висмутатом натрия.*

Внести в пробирку 1–2 капли 1 н. раствора сульфата марганца, добавить 2–3 капли концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и 1/2 микрошпателя висмутата натрия. Содержимое пробирки тщательно перемешать стеклянной палочкой. Отметить изменение окраски раствора, обусловленное образованием марганцовой кислоты.

Написать уравнение реакции.

Работа № 13. Железо, кобальт, никель

Приборы и реактивы: пробирки, штатив и держатель для пробирок; водяная баня.

Металлы (стружка): железо, кобальт, никель; бромная вода, универсальная индикаторная бумага.

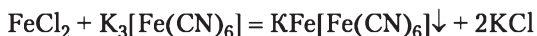
Растворы: соляной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), азотной кислоты (2 н. и конц. $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), ортофосфорной кислоты (2 н.), плавиковой кислоты HF (2 н.), гидроксида натрия (2 н.); растворы солей (0,5 н.): Fe^{2+} — соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (свежеприготовленный), Fe^{3+} — хлорида железа(III) FeCl_3 , Co^{2+} — хлорида кобальта(II), CoCl_2 , Ni^{2+} — хлорида никеля(II) NiCl_2 , перманганата калия KMnO_4 (0,05 н.), иодида калия (2 н.), роданида аммония (0,01 н. и насыщенный), бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.), гидроксида аммония NH_4OH (2 н.).

Опыт 1. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

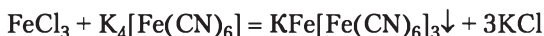
Различить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} можно следующими качественными реакциями:

а) при действии на ион Fe^{2+} раствора соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли) образуется синий осадок «турнбулевой сини» предполагаемого состава $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

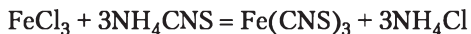
Условное уравнение реакции имеет вид:



б) при действии на ион Fe^{3+} раствора соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтой кровяной соли) образуется синий осадок «берлинской лазури» (как предполагают, аналогичный по составу «турнбулевой сини»):



в) при действии на ион Fe^{3+} раствора соли NH_4CNS образуется кроваво-красная окраска:



Внести последовательно в первую пробирку 2–3 капли раствора соли Мора (Fe^{2+}), во вторую и третью — хлорида железа(III). В первую пробирку прибавить 2–3 капли раствора гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, во вторую — 2–3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в третью — 2–3 капли раствора роданида аммония NH_4CNS . Убедиться, что окраска с CNS^- -ионом характерна только для Fe^{3+} . Для этого такой же опыт проделать с раствором соли Мора (Fe^{2+}) (в уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа(II), FeSO_4 , так как двойная соль Мора практически полностью диссоциирует в воде на все составляющие ее ионы). Отметить внешние эффекты реакций и написать уравнения реакций в ионном виде, дать химические названия полученным соединениям.

Опыт 2. Растворение металлов в кислотах и щелочах

Внести последовательно в пять пробирок по 4–5 капель различных кислот выбранной концентрации (см. форму таблицы), а в шестую — раствора NaOH . Сначала в каждую пробирку добавить по 1 микрошпателью стружки железа, слегка подогреть и прибавить по 1 капле раствора роданида аммония $\text{NH}_4(\text{CNS})$, который с ионами Fe^{3+} дает характерную красную окраску. Убедиться в том, что в разбавленных соляной и серной кислотах образуются ионы двухвалентного, а в азотной — ионы трехвалентного железа. Наблюдения за появлением окраски следует производить быстро, так как через 1–2 мин в кислой среде роданид железа разлагается.

Вывымыть пробирки, провести опыты для металлов Co и Ni с различными кислотами. В какой цвет окрашиваются растворы при растворении Co и Ni в кислотах?

Результаты наблюдений внести в форму таблицы (табл. 16.4), в каждую графу вписать только продукты реакции.

Таблица 16.4

Пример формы записи результатов наблюдений

Металл	HCl раз- бавл.	H_2SO_4 раз- бавл.	H_2SO_4 кон- центр.	HNO_3 раз- бавл.	HNO_3 кон- центр.	NaOH раз- бавл.	Ион металла
Fe							
Co							
Ni							

Данные для металлов, отсутствующих в эксперименте, вносятся на основе теоретических сведений.

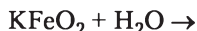
Опыт 3. Получение гидроксидов металлов и исследование их свойств

а) Получение гидроксида железа(II) и исследование его свойств.

В пробирку с 3—4 каплями раствора соли Мора добавить по каплям 2 н. раствор NaOH до появления зеленого осадка гидроксида железа(II). Перемешать полученный осадок стеклянной палочкой и наблюдать через 1—2 мин побурение осадка вследствие окисления гидроксида железа(II) до гидроксида железа(III). Проверить опытным путем, как взаимодействует свежееосажденный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с 2 н. раствором HCl. На какие свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$ указывает эта реакция? Написать уравнения реакций.

б) Получение гидроксида железа(III) и исследование его кислотно-основных свойств.

В пробирку с 4—5 каплями раствора FeCl_3 добавить 3—4 капли 2 н. раствора NaOH. Поделив осадок на две пробирки, проверить растворимость осадка в 2 н. растворе HCl и в избытке 2 н. раствора NaOH. Несмотря на отсутствие взаимодействия со щелочью при условиях опыта, гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ амфотерен. Кислотные свойства он проявляет только при сплавлении со щелочами или содой. При этом образуются соли железистой кислоты — ферриты. Водой они полностью гидролизуются с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Написать уравнения проделанных реакций, а также реакции образования ферритов при сплавлении и гидролизе феррита калия:



в) Получение гидроксидов кобальта и никеля(II) и (III) и исследование их свойств.

В две пробирки с 3—4 каплями раствора CoCl_2 добавить по каплям 2 н. раствор NaOH. Сначала образуется синий осадок основной соли, который затем становится розовым — образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$. Осадок в первой пробирке тщательно перемешать стеклянной палочкой и оставить стоять на воздухе. В другую пробирку прибавить 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . В какой из пробирок наблюдается окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$?

Взять новые три пробирки, поместить в каждую по 3—4 капли раствора NiCl_2 и прибавлять по каплям 2 н. раствор NaOH до выпадения осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Первую пробирку с осадком после его перемешивания оставить стоять на воздухе, во вторую пробирку добавить 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 , в третью — 1 каплю бромной воды. В какой из пробирок происходит окисление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}(\text{OH})_3$? Сделать вывод об изменении восстановительной способности ионов $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$.

Данные опыта записать в приведенную выше форму таблицы (см. табл. Л13.1).

Опыт 4. Гидролиз солей металлов семейства железа

а) Гидролиз хлорида железа(III).

В две пробирки добавить по 2 микрошпателя сухого FeCl_3 и прилить 5—6 капель воды. Определить с помощью универсальной индикаторной

бумаги pH раствора. Вторую пробирку нагреть, и тоже определить pH раствора. Почему при нагревании меняется интенсивность окраски индикатора? Написать уравнение реакции гидролиза FeCl_3 . Как можно подавить и усилить гидролиз этой соли? Какая соль в большей степени подвергается гидролизу — FeCl_3 или FeCl_2 ?

Соли кобальта и никеля также подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием кислых солей. Написать уравнения реакции гидролиза CoCl_2 и NiSO_4 .

б) Полный гидролиз солей железа(III) в присутствии соды Na_2CO_3 .

В пробирку внести 2–3 капли раствора — соли железа(III) и прибавлять по каплям раствор соды. Какой осадок выпадает? Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Получение некоторых комплексных соединений железа(III)

Все многообразие комплексных солей, образуемых элементами семейства железа, было рассмотрено в лабораторной работе «Получение и изучение свойств комплексных соединений». Здесь мы остановимся на очень важном применении комплексных соединений железа(III).

При химических экспериментах, особенно в аналитической химии, мешающие анализу элементы маскируют, связывая их в прочные комплексные соединения. Так, ионы Fe^{3+} во многих методиках анализа связывают во фторидные или фосфатные комплексы, из которых ионы Fe^{3+} не поступают в раствор при диссоциации, так как прочно удерживаются во внутренней сфере комплекса.

а) Получение фосфатного и фторидного комплексов железа(III).

В две пробирки с 3–4 каплями раствора FeCl_3 добавить по 1 капле 0,01 н. раствора роданида аммония NH_4CNS и затем в первую пробирку — 2 капли 2 н. раствора ортофосфорной кислоты, а во вторую — 2 капли 2 н. раствора плавиковой кислоты. Учитывая, что устойчивые комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ и $[\text{FeF}_6]^{3-}$ бесцветны, объяснить, почему нет красной окраски иона железа с роданидом аммония. Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Окислительные и восстановительные свойства ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}

а) Окислительные свойства ионов железа(III). Взаимодействие с KI.

В пробирку с 2–3 каплями раствора соли $\text{Fe}(\text{III})$ добавить 1–2 капли раствора иодида калия. Наблюдать изменение окраски раствора. Чем она вызвана? Написать уравнение реакции.

б) Восстановительные свойства железа(II). Взаимодействие с KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

В две пробирки поместить по 2–3 капли растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Прибавить по 5 капель подкисленного раствора соли Мора (FeSO_4). Наблюдать изменение окраски растворов. В первой пробирке происходит обесцвечивание раствора вследствие восстановления в кислой среде красно-фиолетового иона MnO_4^- в практически бесцветный ион Mn^{2+} . Во второй

пробирке оранжевый ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходит в сульфат трехвалентного хрома (Cr^{3+}) зеленого цвета.

Написать уравнения соответствующих реакций и составить электронно-ионный баланс.

Индивидуальные задания

У преподавателя получить одно из следующих заданий, выполнить его и сдать ответ.

Получить три пробирки (№ 1—3), содержащие¹:

Задание 1. Растворы солей железа(II), алюминия(III), кобальта(II). Пользуясь лишь реагентами KMnO_4 (0,05 н.) и H_2SO_4 (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов.

Задание 2. Растворы солей железа(III), алюминия(III), никеля(II). Пользуясь лишь реагентом NaOH (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов.

Задание 3. Растворы солей меди(II), ртути(II), никеля(II). Пользуясь лишь реагентом KI (2 н.), определить, в какой пробирке находится каждый из ионов.

¹ Не забудьте обратить внимание на исходную окраску ионов в контрольных растворах (№ 1—3)!

Ответы к контрольным вопросам и заданиям

Гл. 3: 12 — 2,04 г, 26,47% Al, 73,5% Al_2S_3 ; 13 — 23 г.

Гл. 4: 10 — 56%; 14 — 131,15 мл; 15 — 5,63 г; 3,05 л.

Гл. 5: 14 — 41,2%.

Гл. 7: 13 — 152,7 л; 496,5 мл; 15 — 2,5%.

Гл. 12: 12 — 2,88%; 14 — 13,44 л; 15 — 13,44 л.

Гл. 13: 12 — 0,56 л O_2 ; 13 — 1,19 г K_2SO_3 ; 14 — 0,05 моль MnO_2 .

Гл. 14, вопросы по элементам семейства железа: 13 — Fe_2O_3 ; 14 — Fe_3O_4 ; 15 — 11,5%.

Гл. 14, вопросы по платиновым металлам: 16 — 242 мл, 60 мл.

Гл. 15: 4 — 0,1 моль; 5 — 3,175 г; 14 — 74,7 мл.

Гл. 16: 12 — 200 мл.

Ответы к тестам

Глава	Номер вопроса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3	3	3	2	3	2	4	3	4	2
2	3	2	3	4	4	2	4	3	3	4
3	2	3	3	3	2	4	2	4	2	2
4	2	3	1	3	4	4	3	4	1	4
5	2	2	1	3	4	3	4	2	4	2
6	4	3	2	1	1	2	2	1	1	1
7	2	4	4	3	1	2	2	4	4	2
8	1	2	4	1	4	2	3	4	2	4
9	1	1	3	1	2	1	1	2	4	2
10	1	4	1	2	3	1	2	4	2	1
11	2	3	3	2	4	3	2	3	2	2
12	3	2	3	5	2	3	4	1	2	4
13	2	1	4	2	2	1	2	4	1	1
14, семейство Fe	3	3	1	2	1	3	2	4	2	4
14, семейство Pt	4	3	2	2	1	1	2	4	1	2
15	4	1	2	1	2	1	1	2	2	1
16	2	2	4	1	3	2	1	3	4	1

Дополнительная литература

1. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия. В 3 т. : учебник для вузов / Ю. Д. Третьяков, М. Е. Тамм. — М. : Академия, 2012.
3. *Ахметов, Н. С.* Общая неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2001, СПб. : Лань, 2014.
4. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Либроком, 2015.
5. *Михайленко, Я. И.* Курс общей и неорганической химии : учебник для вузов / Я. И. Михайленко. — М. : Высшая школа, 1996.
6. *Росин И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016 .
7. *Шрайвер, Д.,* Неорганическая химия. В 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004.
8. *Угай, Я. А.* Неорганическая химия : учебник для химических специальностей вузов / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 1989, 2012.
9. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник / О. С. Зайцев — М. : Издательство Юрайт, 2015.
10. *Никитина, Н. Г.* Лабораторный практикум по курсу «Неорганическая химия»/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Изд-во МИЭТ, 2013.
11. *Васильева, З. Г.* Лабораторный практикум по общей и неорганической химии для вузов / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таирова. — Л. : Химия, 1986.
12. Методические указания к решению задач по курсу «Химия» / под ред. В. И. Гребеньковой — М. : Изд-во МИЭТ, 2009.
13. *Гольбрайх, З. Е.* Сборник задач и упражнений по химии : учеб. пособие для химико-технологических вузов/ З. Е. Гольбрайх. — М. : Высшая школа, 2015.

Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия»

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
2. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
3. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
4. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
5. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
6. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
7. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
8. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
9. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
10. *Менделеев, Д. И.* Основы химии : в 4 т. / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
11. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

12. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

13. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

14. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

15. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Том 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

16. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Том 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

17. Смарыгин, С. Н. Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие для академического бакалавриата / С. Н. Смарыгин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова ; под ред. С. Н. Смарыгина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

18. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

19. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

21. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

22. Химия элементов : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

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

**Никитина Нина Георгиевна,
Гребенькова Валентина Иосифовна**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебник и практикум для вузов

Формат 60×90 1/16.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 20,13

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

<http://chemistry-chemists.com>