Министерство науки и высшего образования РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

Е.В. Школьников, доктор химических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы РФ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

для подготовки бакалавров по направлениям

18.03.01 «Химическая технология»,

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,

20.03.02 «Техносферная безопасность»,
35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств»

всех форм обучения

Санкт-Петербург
2024

Рассмотрено и рекомендовано к изданию
учебно-методической комиссией Ученого совета
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета
имени С.М. Кирова

Р е ц е н з е н т ы :
кафедра физической и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета
(зав.кафедрой кандидат химических наук,доцент **М.А. Радин,**
доктор химических наук, профессор **А.В.Москвин)**

кандидат химических наук, доцент **О.Л. Лобачева**
(Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II)

УДК 546.063(076.5)

Школьников, Е.В.
Общая и неорганическая химия. Практикум по неорганической химии: учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям18.03.01 «Химическая технология»,18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.02 «Техносферная безопасность», 35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» всех форм обучения/ Е.В.Школьников.− Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2024. – 104 с.

ISBN
Представлено кафедрой химии.
Пособие содержит теоретическое введение к практическим занятиям и экспериментальные задания к 9 лабораторным работам по неорганической химии важнейших элементов в учебных дисциплинах «Общая и неорганическая химия», «Неорганическая химия» «Общая химия» и «Химия», изучаемых студентами химико-технологических и технических вузов. Представлены вопросы и задания к практическим занятиям с примерами решения. На основе термодинамических расчетов дана количественная характеристика амфотерности твердых оксидов и гидроксидов в водных средах и детально рассмотрены окислительные свойства основных неорганических кислот-окислителей.

Целью настоящего учебного пособия является оказание помощи студентам при выполнении лабораторных работ, а также при подготовке к практическим занятиям, экзамену или зачету.

Табл.7 . Ил. 13 . . Библиогр. 18 назв. Прилож.6 табл.

Темплан 2024 г. Изд. № 137.

ISBN
© СПбГЛТУ, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Техника безопасности является основным и необходимым условием работы в химической лаборатории

Общие правила выполнения лабораторных работ

1. Работать в лаборатории можно только под наблюдением преподавателя или лаборанта.
2. Опыты должны быть выполнены *строго в соответствии с методическими указаниями* к лабораторной работе.
3. В химической лаборатории рекомендуется работать в халате
4. Студент обязан поддерживать свое *рабочее место в чистоте и порядке* **.**
5. Все опыты проводятся в чистой посуде. Жидкие растворы добавляются к исходному раствору по каплям. Кристаллические вещества берутся шпателем, ложечкой или сухой чистой пробиркой.
6. После каждого опыта содержимое пробирки следует вылить в раковину или в специальный сосуд для отходов. Запрещается выбрасывать в раковину твердые вещества, в том числе кусочки металлов.
7. Пробирку после выполнения опыта надо тщательно вымыть с использованием ёршика.
8. Для отбора жидкости в пипетки обязательно использовать резиновую(силиконовую) грушу. *Категорически запрещается набирать растворы в пипетки, засасывая их ртом*.
9. Склянки с реактивами нужно закрывать пробками и ставить на место.
10. *Избыток реактивов нельзя высыпать или сливать обратно в склянку.Нельзя пользоваться реактивами, если на склянках нет этикеток.*
11. Все опыты с кислотами, щелочами, едкими, ядовитыми, дурно пахнущими веществами следует проводить *в вытяжном шкафу.*
12. Для приготовления водных растворов использовать *только дистиллированную воду*. При этом жидкость большей плотности всегда вливается в жидкость с меньшей плотностью; кислоты всегда вливаются в воду.
13. Запрещается пробовать реактивы на вкус, а также пить воду из химической посуды. Запрещается употреблять любые продукты питания в химической лаборатории.
14. При проведении опытов с возможным самовозгоранием необходимо иметь в доступности огнетушитель, речной песок или другие средства тушения огня.

1.ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

1.1.Положение водорода в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Водород (лат. hydrogenium − рождающий воду), химический элемент с атомным номером 1, атомная масса 1,00794 г/моль. Индивидуальность водорода как химического элемента была доказана в 1766 году Г. Кавендишем. Атом легкого изотопа водорода Н состоит из одного протона и электрона. Для *водорода* характерны следующие *степени окисления: -1, 0, +1.*

Водород занимает особое положение в периодической системе Д. И. Менделеева(в IA группе как *s* – элемент, а также в VIIA группе с галогенами). Электронная конфигурация атома водорода $1s^1$ подобна электронной конфигурации атомов щелочных металлов. *Как и щелочные металлы, водород является восстановителем, проявляя степень окисления +1.* Спектры испускания и поглощения атома водорода состоят из небольшого набора линий. Однако водород нельзя считать электронным аналогом щелочных металлов из-за отсутствия у водорода промежуточного электронного слоя. Значение первого потенциала ионизации атома водорода намного больше значений первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов(I_1(H) = 1312 кДж/моль, I_1(Na) = 496 кДж/моль). Соединения водорода даже с фтором и кислородом ковалентные и не могут быть ионными из-за исключительно высокого поляризующего действия ионов H^+ · По этим же причинам ионы водорода H^+(протоны) не могут существовать в свободном состоянии при обычных химических явлениях. Специфика строения атома водорода обусловливает особый, присущий только соединениям водорода вид химической связи − водородную связь. Только водород проявляет наибольшее разнообразие химических связей.

Атому водорода, как и галогенам, для завершения внешнего слоя недостает одного электрона, чем и обусловлено существование гидрид-иона H^-. Процесс образования H^- из атома экзотермический (сродство к электрону 72,8 кДж/моль), поэтому для водорода в степени окисления –1 возможны ионные соединения. Водород нельзя считать полным аналогом галогенов, так как атом водорода имеет наполовину заполненный энергетический уровень и значения сродства к электрону атома водорода и атомов галогенов сильно различаются. Таким образом, *водород занимает особое положение в периодической таблице Д. И. Менделеева*.

1.2.Нахождение водорода в природе

Основная часть находящегося на земле водорода связана в воду. Водород самый легкий из элементов, поэтому его атомы легче других преодолевают гравитационное поле и покидают атмосферу земли. Водород входит в состав звезд и межгалактического газа. На солнце и других звездах водород находится в атомарном состоянии. В межзвездной среде − в виде

частично ионизованных двухатомных молекул. По числу атомов в земной коре водород занимает третье место, уступая кислороду и кремнию. Массовая доля водорода в земной коре составляет 0,15 %, в атмосфере − $5{,}3\cdot10^{-5}$ об.%. Водород − составная часть большинства органических соединений, входит в состав природного газа, нефти, в состав ДНК.

Изотопы водорода. Водород образует три изотопа. Водород H с массовым числом 1 называют легким водородом, или *протием*; с массовым числом 2 − тяжелым водородом, или *дейтерием* D; изотоп с массовым числом 3 − сверхтяжелым водородом, или *тритием* T. В природе преобладает протий.. Тритий ($4\cdot10^{-15}$ мол. % в атмосферном водороде) бета-радиоактивен..

Тяжелая вода D_2O − бесцветная жидкость без вкуса и запаха. Физико-химические свойства D_2O: температура кипения тяжелой воды +101 °C, температура замерзания +3,8 °C, ее плотность равна 1,106 г/см^3. Тяжелую воду используют в ядерной технике в качестве замедлителя быстрых электронов, а также в качестве изотопного индикатора в химии и биологии. D_2O токсична в слабой степени, химические реакции в её среде происходят медленнее, чем в обычной воде. Водоросли и бактерии способны жить даже в чистой тяжёлой воде.

1.3.Физические свойства водорода

Водород при обычных условиях − газ без цвета и запаха, малорастворимый в воде (2,1 объема водорода в 100 объемах воды при н. у.) и в органических растворителях. Молекулы водорода малы и способны медленно диффундировать через резину, стекло, металлы . На этом свойстве основаны способы очистки водорода от других газов (смесь пропускают через металлические мембраны, например, из палладия). При высоких давлениях(304 ГПа) и низких температурах (до 4,2К) водород приобретает свойства металла с падением электросопротивлениэ в ~1 млн раз.

1.4.Химические свойства водорода

Связь H−H одна из самых прочных связей (E = 436 кДж/моль), поэтому термическая диссоциация H_2 начинается при температуре выше 2000 °C. Водород как восстановитель ($H_2 - e^- \leftrightarrow 2H^+$):

1) при комнатной температуре взаимодействует с фтором: $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$,
2) под действием УФ-света реагирует с Cl_2 и I_2 : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$,
3) при нагревании вступает в реакции с O_2, S, Se, N_2, C, I_2.

Реакция водорода с O_2 начинается при температуре выше 400 °C, в присутствии катализатора Pt – при комнатной температуре. Взрыв гремучего газа (водороднокислородной смеси) − пример цепного процесса: $H_2 \rightarrow 2H\cdot$, $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH\cdot$, $H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + \cdot O\cdot$, $O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$, $OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$. Взрывного протекания процесса удается избежать, если работать с чистым водородом. Такой водород сгорает на воздухе, давая бесцветное пламя с высокой температурой порядка 2800 °C. *Зажигать*

водород можно только лишь после проверки на чистоту, иначе может произойти взрыв.

При нагревании водород восстанавливает металлы из их оксидов:

$$Bi_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Bi + 3H_2O$$

оксиды (галогениды) – до оксидов (галогенидов) в низших степенях окисления:

$$Mn_3O_4 + H_2 \rightarrow 3MnO + H_2O,$$
$$2FeCl_3 + H_2 \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl.$$

Активность H_2 увеличивается при нагреве, при 2000 ^oC водород восстанавливает сульфаты до сульфидов:

$$BaSO_4 + 4H_2 \rightarrow BaS + 4H_2O.$$

Более сильным восстановителем является атомарный водород. Атомарный водород образуется из молекулярного H_2 при электрическом разряде в условиях низкого давления (время жизни 1/3÷1/2 с). За доли секунды атомы водорода рекомбинируют в молекулы с выделением энергии, в видимом диапазоне водород «светится». Атомарный водород при комнатной температуре взаимодействует с простыми и сложными веществами:

$$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O, \qquad CuO + 2H \rightarrow Cu + H_2O.$$

Высокой восстановительной активностью обладает водород (в момент выделения), образующийся при взаимодействии металла с кислотой. Такая реакция протекает на поверхности цинка, а образующийся при восстановлении ионов H^+ водород в первый момент содержит некоторую долю атомов H, адсорбированных поверхностным слоем металла. Такой водород восстанавливает $CrCl_3$ в $CrCl_2$ по реакции:

$$2CrCl_3 + 2HCl + 2Zn \rightarrow 2CrCl_2 + 2ZnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Как окислитель ($H_2 + 2e^- \leftrightarrow 2H^-$) водород взаимодействует с активными металлами, образуя гидриды: $Na + H_2 \rightarrow 2NaH$.

1.5.Получение водорода

В лаборатории водород получают при взаимодействии 20%-й серной кислоты (или соляной кислоты) с чистым цинком с катализатором $CuSO_4$. Медь, выделяющаяся на поверхности цинка, образует гальваническую пару Cu–Zn, и реакция значительно ускоряется:

$$Zn + H_2SO_4\,(p) \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Более чистый водород получают при действии щёлочи на кремний или алюминий, реакция протекает при нагревании и её трудно регулировать:

$$2Al + 2KOH + 10H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2\uparrow,$$
$$Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

Водород можно получить при взаимодействии щелочных (щелочно-земельных) металлов с водой:

$$2H_2O + 2Na \rightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow.$$

Промышленные способы получения: 1) электролиз воды; 2) электролиз водного раствора NaCl: $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$;

3) газификация твердого топлива (антрацита) перегретым водяным паром (при 1000 °С): $C + H_2O \rightarrow CO + H_2\uparrow$;
4) конверсия природного газа (метана) перегретым водяным паром (1100 °С): $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2\uparrow$.

Жидкий водород используют в качестве ракетного топлива. Водородное топливо является экологически безопасным и более энергоемким, чем бензин. Поэтому в будущем оно может заменить нефтепродукты. Однако водород трудно хранить и транспортировать. Водород хорошо растворим во многих металлах (в одном объёме Pd растворяется 850 объёмов водорода). Это свойство позволяет рассматривать систему водород – металл в технике хранения и транспортировки водорода.

1.6. Соединения водорода со степенью окисления +1

Степень окисления +1 водород имеет в многочисленных соединениях с преимущественно ковалентной связью. При обычных условиях это газы(HCl, H_2S, H_3N), жидкости(H_2O, HF, HNO_3) и твердые вещества(H_3PO_4, H_3BO_3, NaOH). Свойства бинарных водородных соединений сильно зависят от природы более электроотрицательного элемента. Атомы водорода(+1) входят в состав *гидросолей* NaHS, $NaHCO_3$ и др. Как неметаллический элемент водород способен к образованию анионных комплексов – *гидрогенатов* типа $[HF_2]^-$ в соединении $K[HF_2]$с линейным строением и прочной водородной связью $[F\ldots H\ldots F]^-$.

Водородная связь характерна для соединений HF, H_2O, NH_3, H_2S и образуется между атомами связанного водорода и наиболее электроотрицательными атомами с неподеленной электронной парой. Наиболее сильные водородные связи образуются с участием атомов фтора. В симметричном анионе $[F\cdot\cdot H\cdot\cdot F]^-$ энергия водородной связи равна 155 кДж/моль и сопоставима с энергией ковалентной связи. Энергия водородных связей между молекулами воды уже существенно меньше (25 кДж/моль). Вследствие образования водородных связей соединения HF, H_2O и H_3N имеют аномально высокие температуры плавления и кипения по сравнению с другими *p*-элементами V, VI, VII групп[1–8] .

1.7. Соединения водорода со степенью окисления –1

Водород в качестве окислителя ведет себя как галоген, образуя *гидриды* –соединения с металлами и неметаллами, имеющими меньшую электроотрицательность, чем водород. В зависимости от характера связи гидриды классифицируют на: *ионные (*солеобразные); *ковалентные* с молекулярным или полимерным строением); *металлические.* Ионные гидриды, образованные щелочными и щелочно-земельными металлами, получают нагреванием металла в атмосфере водорода: $2Li + H_2 \rightarrow 2LiH$. Ионные гидриды при растирании на воздухе воспламеняются: $CaH_2 + O_2 \rightarrow CaO + H_2O$. Они легко разлагаются водой (гидролизуются), в результате образуются основания и выделяется водород. Ионные гидриды могут быть

использованы для получения водорода в небольших количествах, а также для удаления следов воды:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Гидриды щелочных металлов имеют кристаллческую структуру типа NaCl и проявляют основные свойства.

Ковалентные гидриды состоят из молекул(газы CH_4, SiH_4, BH_3) или имеют полимерное строение. Соединения водорода с неметаллами летучи, потому что между молекулами действуют слабые ван-дер-ваальсовые силы или водородная связь.

По химической природе ковалентные гидриды неметаллов являются кислотными соединениями, гидролизуются с образованием кислоты и водорода: $SiH_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$.

Ионные и ковалентные гидриды при взаимодействии образуют комплексные гидриды, например: $NaH + BH_3 \rightarrow Na[BH_4]$. Наибольшее значение имеют литийалюмогидрид $Li[AlH_4]$ и натрийборгидрид $Na[BH_4]$ как сильные восстановители. Полимерное строение имеют гидриды бериллия, магния, алюминия и цинка.. В отличие от ионных гидридов полимерные гидриды невозможно получить прямым синтезом. Так, гидрид магния $(MgH_2)_n$ получают при взаимодействии магния с водородом лишь при высоких давлениях.

Металлические гидриды образуют переходные *d*- и ***f***- элементы. По некоторым свойствам(электропроводности, теплопроводности, магнитным, механическим) металлические гидриды напоминают металлы. Химическая связь в них обычно прочная, что объясняется сильным перекрыванием *1s*-орбиталей гидрид-иона с *s*- и *d*- орбиталями металла.

Вопросы и задачи к практическому занятию

1.В периодической системе Д. И. Менделеева водород помещён в главные подгруппы I и VII групп. Чем это обосновано?

2. Почему водород существует не в атомарном, а в молекулярном состоянии? Объясните химическую связь в молекуле водорода методом валентных связей и методом молекулярных орбиталей.

3. Возможно ли для атома водорода образование ионных связей? К образованию какой вторичной связи способен атом водорода в соединениях HF и H_2O?

4. Покажите на примерах донорные и акцепторные свойства ионов водорода H^+ и H^-.

5. Чем дейтерий и тритий отличаются от обычного водорода и какое их применение?

6. Каким ярко выраженным свойством обладает водород в момент своего выделения ? Приведите примеры реакций.

8. Какой объём (при н.у.) водорода потребуются для получения гидрида кальция из 1,0 кг металла? Какой объем будет занимать водород при условиях проведения реакции (700 ^oC, 101325 Па)?

9.Какая функция водорода при его взаимодействии с оксидами металлов? Вычислите объём водорода (при н.у.), необходимый для получения 1 кг вольфрама из WO_3. Какой объем будет занимать водород при условиях проведения реакции (800 °С, 101325 Па)?

10. Можно ли осушить водород концентрированной серной кислотой ?

11. Можно ли для электролизного получения водорода использовать в качестве электролита водные растворы H_2SO_4, Na_2SO_4, KCl, $CuSO_4$, NaOH? Ответ объясните и составьте уравнения электродных процессов.

2. *p*-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

Теоретическая часть

2.1. Общая характеристика галогенов

Элементы VIIA группы (фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At) образуют подгруппу галогенов (от греч. halos – соль и genes – рождающие). Основные физико-химические свойства галогенов представлены в табл.2. 1.

Т а б л и ц а 2.1

Физические свойства галогенов[9]

Элемент	$_{9}$F	$_{17}$Cl	$_{35}$Br	$_{53}$I	$_{85}$At
Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Атомная масса	18,998	35,453	79,904	126,905	[210]
Атомный радиус, нм	0,064	0,099	0,119	0,136	0,144
Радиус иона $Э^-$, нм	0,119	0,167	0,182	0,216	0,232
Сродство к электрону, эВ	–3,45	–3,61	–3,37	–3,08	–
Энергия ионизации, $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	17,42	13,01	11,84	10,45	9,2
Электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5	2,3
Энергия диссоциации молекулы $Э_2$, кДж / моль	159	242	190	149	≈114
Электродный потенциал E^0_{298}, В $0{,}5\ Э_2 + e^-(р) \rightleftarrows Э^-(р)$	2,866	1,358	1,065	0,536	0,2
Длина связи Э–Э, в молекуле $Э_2$, нм	0,141	0,198	0,228	0,266	–
$t_{пл}$, ^{0}C	–219,7	–101	–7,3	113,6	244
$t_{кип}$, ^{0}C	–188,2	–34,1	59,2	185,5	309
Содержание в земной коре, моль %	0,028	0,026	0,085	$4 \cdot 10^{-6}$	следы

Из данных табл. 2.1 следует, что в подгруппе галогенов от фтора к радиоактивному неустойчивому астату атомный и ионный радиусы увеличиваются, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. Это указывает на ослабление неметаллических свойств: фтор – самый электроотрицательный и наиболее ярко выраженный элемент – неметалл, астат проявляет уже некоторые признаки металла. Галогены имеют наибольшее среди всех элементов сродство к электрону, которое

возрастает от фтора к хлору, а затем уменьшается к йоду. Степени окисления галогенов: –1 (наиболее характерная); +1 ($Э_2O$, НОЭ и др.); +3 у Cl и Br ($НЭO_2$, $ЭF_3$); +4 у Cl, Br, I ($ЭO_2$); +5 ($НЭO_3$, $ЭF_5$ и другие) +6 у Cl (Cl_2O_6),+7 у Cl, Br, I ($НЭO_4$, $Э_2O_7$, IF_7 и др.

При стандартных условиях F_2 и Cl_2 – агрессивные газы; Br_2 – весьма ядовитая жидкость; I_2 и At_2 – токсичные возгоняющиеся кристаллы. С увеличением атомной массы окраска галогенов становится все более интенсивной (бледно-желтый фтор, желто-зеленый хлор, тёмно-красный бром и тёмно-фиолетовый йод). В твердом состоянии галогены образуют легкоплавкие молекулярные кристаллы.

Все галогены, кроме фтора, заметно растворяются в воде (хлорная вода, бромная вода). Фтор окисляет воду с образованием O_2:

$$H_2O\ (ж) + F_2(г) = 2HF(г) + 0{,}5O_2(г)\ ,\Delta G^o_{298} = –308кДж,\ \lg K = 54.$$

Растворимость Cl_2, Br_2 и I_2 в воде при 20°C равна соответственно 7,3, 35,8 и 0,34 г в 1 кг. В ряду $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ заметно уменьшается склонность к реакции диспропорционирования галогена $Э_2$ в воде:

$$Э^o_2 + HOH \leftrightarrow H^+ + Э^- + НОЭ^{+1}$$

(константы гидролиза соответственно $3 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-13}$ при 25°C). Растворимость брома и йода в воде значительно повышается в присутствии Br^- и I^-–ионов. Йодная вода представляет собой коричневый раствор I_2 в (H_2O + KI) с образованием непрочного комплекса I_3^-.

Галогены намного лучше растворяются в органических растворителях. Бром смешивается неограниченно с многими из них, растворимость йода (г/кг) ограничена (19 в CCl_4, 50 в $CHCl_3$, 197 в CS_2, 272 в C_2H_5OH).

2.2. Химические свойства галогенов

Невысокие энергии диссоциации диамагнитных молекул галогенов $Э_2$ и большое средство их атомов к электрону определяют высокую реакционную (окислительную) способность галогенов. Наиболее активен фтор («всёсъедающий»), который образует соединения со всеми химическими элементами, кроме He, Ne и Ar. Меньшая прочность молекулы F_2 с одинарной σ-связью F–F по сравнению с молекулами Cl_2 и Br_2 объясняется тем, что при образовании последних возникает дополнительное π-связывание по дативному механизму.

Окислительная способность свободных галогенов и стандартный электродный потенциал редокс-пары $Э_2$ / $2Э^-$ в водных растворах уменьшаются в ряду

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2 > At_2.$$

Исключительно активно реагирует фтор как самый сильный окислитель с большинством простых веществ (с серой и фосфором даже при

– 190°C.). В атмосфере F_2 горят такие устойчивые вещества как SiO_2 (стекловата) и вода. Фтор вызывает коррозию почти всех металлов, кроме никеля и его сплавов с защитной пленкой NiF_2. Активным окислителем является газообразный хлор:

$$0{,}5Cl_2(г) + e^- = Cl^-(г),\ \Delta G^o_{298} = -240кДж.$$

$$0{,}5Cl_2(г) + e^- = Cl^-(р),\ \Delta G^o_{298} = -131\ кДж.$$

Хлор и бром энергично реагируют с металлами и большинством неметаллов (кроме O_2, N_2 и благородных газов), окисляют многие сложные вещества. При отсутствии влаги хлор не действует на железо, что позволяет хранить и перевозить жидкий хлор в стальных цистернах и баллонах. Алюминий, медь, и никель корродируют или горят в среде хлора соответственно при 180, 290 и 540°C. Йод с водородом и многими металлами реагирует только при нагревании, легко реагирует с фосфором и мышьяком с образованием йодидов PI_3 и AsI_3. Некоторые металлы (Al, Ga, Mg) реагируют с I_2 (Br_2) лишь в присутствии воды, растворяющей защитную пленку галогенида.

Способность окисляться (свойство восстановителя) заметно усиливается в подгруппе галогенов от хлора к астату. Например, йод окисляется хлором, гипохлоритами и концентрированной азотной кислотой

$$3I_2^o + 10HNO_3(к) = 6HIO_3 + 10\ NO\uparrow + 2H_2O$$

с образованием йодноватой кислоты HIO_3.

Хлор проявляет восстановительные свойства лишь при взаимодействии с фтором, образуя малоустойчивые ClF, ClF_3 и ClF_5. Как окислитель хлор сильнее кислорода при высоких температурах, но уступает ему при средних и низких температурах. Например, направление реакции

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2.$$

в газовой фазе изменяется на обратное при высоких температурах, так как изменение энергии Гиббса ΔG^o становится положительным для прямой реакции.

Реакция галогенов с щелочными растворами протекает наиболее энергично в случае фтора:

$$2F_2 + 2NaOH\ (2\%\ раствор) = OF_2\uparrow + 2NaF + H_2O$$

Хлор, бром и йод диспропорционируют при нагревании в растворах щелочей по уравнению

$$3Э_2 + 6KOH = 5KЭ + KЭO_3 + 3H_2O.$$

Фтор вытесняет хлор из его соединений с водородом и металлами, хлор вытесняет бром и йод, а бром – йод. Однако йод может вытеснять бром и хлор из кислородсодержащих кислот и их солей, например:

$$0{,}5I_2(к) + ClO_3^-(р) \rightarrow IO_3^-(р) + 0{,}5\ Cl_2(г),\ \Delta G^o_{298} = -130\ кДж,\ \lg K = 22{,}8.$$

2.3. Получение галогенов

Галогены $Э_2$ получают окислением ионов $Э^-$ в природных соединениях (NaCl, KF, KCl, NaI, $MgBr_2$ и др.). Так как фтор имеет самый высокий окислительный потенциал E^o для редокс-пары F_2 / $2F^-$ (расчетное значение + 2,87В), то основным промышленным способом получения фтора является электролиз расплавов KHF_2 и KF-HF (анодное окисление F^--ионов). Хлор в промышленности получают также электролизом в основном водных растворов NaCl. Для промышленного получения брома в подземные рассолы или морскую воду пропускают газообразный хлор, окисляющий бромид-ионы: $2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$.

Йод получают в основном из вод нефтяных и газовых месторождений, подкисляя до pH = 3 и обрабатывая хлором или раствором $NaNO_2$:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O,\ \Delta G^o_{298} = -124\ кДж,\ \ \lg K = 21{,}7.$$

В лаборатории твердый йод можно получить, окисляя йодид-ионы (E^o = + 0,54В). В стандартных условиях протекают ионные реакции:

$$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+},\ \Delta G^o = -45\ кДж,\ \ \lg K = 8{,}0;$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O,\ \Delta G^o = -108\ кДж/моль\ I_2,\ \lg K = 18{,}9;$$

$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O,\ \Delta G^o = -164\ кДж/моль\ I_2,\ \lg K = 28{,}7.$$

Движущая сила $\left|\Delta G^o\right|$ и константа равновесия K представленных реакций с образованием 1 моль I_2 увеличиваются в ряду окислителей

$$Fe^{3+} < IO_3^- < NO_2^- < CrO_7^{2-}.$$

Хлорид-ионы окисляются с образованием хлора Cl_2 (E^o = 1,36В) в кислой среде только сильными окислителями. В стандартных условиях протекают реакции:

$$MnO_2(к) + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,\ \Delta G^o = -75\ кДж,\ \lg K = 13{,}1;$$

$$K_2Cr_2O_7(к) + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O,$$
$$\Delta G^o = -88\ кДж/моль Cl_2,\ \lg K = 15{,}3;$$

$$CaOCl_2(к) + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O,\ \Delta G^o = -116\ кДж,\ \ \lg K = 20{,}3.$$

$$KMnO_4(к) + 8HCl = MnCl_2 + 2{,}5Cl_2 + KCl + 4H_2O,$$
$$\Delta G^o = -125\ кДж\ /моль\ Cl_2,\ \lg K = 21{,}9;$$

$PbO_2(к) + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$, $\Delta G^o = -202$ кДж, $\lg K = 35{,}4$.

Движущая сила $\left|\Delta G^o\right|$ и константа равновесия приведенных реакций в расчете на 1 моль Cl_2 увеличиваются в ряду окислителей

$$MnO_2 < K_2Cr_2O_7 < CaOCl_2 < KMnO_4 < PbO_2.$$

Восстановительная активность галогенид-ионов возрастает с увеличением ионного радиуса в ряду

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-.$$

2.4. Галогениды водорода и других элементов

Термическая устойчивость и константа образования($\lg K^0_f$)галогенидов водорода

$$0{,}5H_2 + 0{,}5Э_2 = HЭ.$$

в стандартных условиях возрастает при переходе от HI к HF (табл. 2.2). Взаимодействие F_2 с H_2 происходит со взрывом даже на холоду, радикально-цепная реакция Cl_2 с H_2 инициируется ультрафиолетовым излучением или катализаторами и происходит со взрывом. Образование HBr из простых веществ H_2(г) и Br_2(ж) происходит лишь при достаточном нагревании, а образование нестабильного газа HI – при таком нагревании, что значительная часть его термически распадается (30% при 727°C).

Таблица 2.2

Термодинамические и физические свойства галогенидов **водорода[9]**

Свойство	Галогениды водорода			
	HF	HCl	HBr	HI
ΔH^o_f, кДж/моль	–271	–92	–34	+26,4
ΔG^o_f, кДж / моль	–273	–94	–54	1,7
$\lg K^o_f$	47,8	16,5	9,4	–0,3
E(H – Э), кДж/моль	566	428	363	295
d(H – Э), нм	0,092	0,127	0,141	0,161
$\Delta G^o_{i,298}$, кДж / моль	+18	–41	–51	–63
K_a	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$
$\mu_o \cdot 10^{29}$, Кл · м	0,640	0,347	0,263	0,127
$t_{кип}$, °C	19,5	–85	–66,7	–35,4

Молекулы HЭ полярны: в ряду HF → HCl → HBr →HI дипольный момент μ_o уменьшается, а поляризуемость молекул увеличивается. В твердом, жидком и даже газообразном состоянии молекулы HF ассоциированы водородными связями с аномальным повышением

температур плавления и кипения. Галогениды водорода очень хорошо растворяются в воде с образованием кислот. Раствор HF (плавиковая кислота) является кислотой средней силы (pK_a = 3,19), способной реагировать с диоксидом кремния

$$SiO_2\ (к) + 4HF\ (р) = SiF_4(г) + 2H_2O(ж)$$

и протравливать силикатные стекла.

Поэтому плавиковую кислоту хранят в сосудах из полиэтилена, каучука, парафина или свинца. Водный раствор HCl – сильная соляная кислота (pK_a = –7) находит широкое применение. Концентрированная соляная кислота ($w \approx 38{,}3$ масс. %, $\rho = 1{,}19$ г/мл) дымит на воздухе, токсична (ПДК = 5 мкг/л) и проявляет восстановительные свойства, (см. реакции). В ряду HF $\rightarrow$ HCl $\rightarrow$ HBr $\rightarrow$HI сила кислот увеличивается (растет константа ионизации K_a), что в основном определяется уменьшением прочности связи Н–Э (табл. 2.2). В этом же ряду возрастает восстановительная активность. Например, для реакции

$$2НЭ(г) + H_2SO_4(ж) = Э_2(г) + SO_2(г) + 2H_2O(ж),$$

стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^o_{298} равно 460, 105, 25 и –68 кДж/моль соответственно для HF, HCl, HBr и HI. Отсюда следует, что только HI способен окисляться 100%-ной H_2SO_4. Концентрированная ($w \approx 95$ масс. %, $\rho = 1{,}83$ г/мл) серная кислота восстанавливается действием HBr при нагревании до SO_2, а HI – до S и даже H_2S:

$$8HI(г) + H_2SO_4(ж) = 4I_2(к) + H_2S(г) + 4H_2O(ж),\ \Delta G^o_{298} = –307\ кДж.$$

Поэтому HBr и HI действием H_2SO_4 на галогениды не получают, а проводят для этого гидролиз ковалентных бромидов и йодидов фосфора:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_2[PO_3H] + 3HBr,$$

$$PI_3 + 3H_2O = H_2[PO_3H] + 3HI.$$

Фторид водорода обычно получают действием серной кислоты на флюорит

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Хлорид водорода можно получить, действуя концентрированной серной кислотой при нагревании на хлорид натрия:

$$NaCl + H_2SO_4(к) \xrightarrow{50\ ^oC} HCl\uparrow + NaHSO_4.$$

$$2NaCl + H_2SO_4(к) \xrightarrow{120\ ^oC} 2HCl\uparrow + Na_2SO_4.$$

Галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также многие моно- и дигалогениды других металлов М – типичные соли кислот НЭ с

преимущественно ионными связями М– Э, тугоплавки, малолетучи, хорошо растворяются в воде, почти полностью распадаясь на ионы. Водорастворимые фториды (NaF, KF, AgF, SnF_2) гидролизуются с образованием слабой кислоты HF. Ионные хлориды, бромиды и йодиды (NaCl, KBr, KI и др.) гидролизу не подвергаются, так как образованы сильными кислотами и сильными основаниями. Ионно-ковалентные галогениды неметаллов имеют кислотную природу, гидролизуясь необратимо и полно с образованием двух кислот:

$$BBr_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HBr,$$

$$SiCl_4 + 3HOH = H_2SiO_3\downarrow + 4HCl,$$

$$PCl_5 + 4HOH = H_3PO_4 + 5HCl.$$

2.5. Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли

Для хлора, брома и йода известны кислоты НОЭ, $НЭО_2$, (кроме HIO_2), $НЭО_3$ и $НЭО_4$. Кислоты НОЭ и $НОЭ_2$ – слабые электролиты, сильные окислители, неустойчивы, в свободном состоянии не выделены. Соединения $НЭО_3$ и $НЭО_4$ более устойчивы, сильные кислоты, но окислительная способность их меньше, чем у НОЭ и $НЭО_2$. Кислородсодержащие кислоты хлора изучены наиболее полно. Сила этих кислот (термодинамическая константа ионизации $К_a$, выраженная через активности) увеличивается в ряду

	$HOCl \rightarrow$	$HClO_2 \rightarrow$	$HClO_3 \rightarrow$	$HClO_4$
pK_a	7,53	1,97	–1	–10

Хлорная кислота $HClO_4$ – одна из самых сильных кислот. Окислительная способность кислот в этом ряду, напротив, уменьшается: стандартный потенциал редокс-пар с образованием Cl^- при pH = 0 соответственно равен 1,6; 1,56; 1,45 и 1,38В. Хлорноватистая HOCl и хлористая $HClO_2$ кислоты существуют только в разбавленных растворах. Концентрацию хлорноватой кислоты $HClO_3$, упаривая в вакууме, можно довести до 40 мас. %. Хлорная кислота $HClO_4$ известна в безводном состоянии ($\Delta H^o_{f\,298}$ = 36 кДж/моль) в виде бесцветной дымящей жидкости, способной взрываться при хранении (активная форма $HOClO_3$, сильный окислитель). Водные растворы $HClO_4$ (w < 77 масс. %), слабые окислители, вполне устойчивы и безопасны (аци-форма $H[ClO_4]$ с очень устойчивым тетраэдрическим ионом ClO_4^-). С увеличением степени окисления хлора устойчивость ионов возрастает в ряду

$$ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-.$$

Соответствующие кислотам соли (гипохлориты, хлориты, хлораты, перхлораты) обычно значительно устойчивее свободных кислот.

Гипохлориты NaOCl и $Ca(OCl)_2$ используются для отбеливания и дезинфекции.

Гипогалогениты МОЭ при нагревании легко диспропорционируют $3KOЭ = 2\ KЭ + KЭO_3$ или распадаются, выделяя кислород $2KOЭ = 2KЭ + O_2\uparrow$.

В ряду $HClO_3 \rightarrow HBrO_3 \rightarrow HIO_3$ кислотные свойства ослабевают, а устойчивость повышается. Хлорноватая кислота $HClO_3$ существует только в растворе, по свойствам напоминает азотную кислоту, ее смесь с соляной кислотой – сильный окислитель типа «царской водки». Кислоты $HЭO_3$ можно получить обменным взаимодействием их бариевых солей с разбавленной серной кислотой. Хлораты, броматы и йодаты проявляют окислительную активность только в кислой среде. При сильном нагревании или в присутствии катализатора галогенаты распадаются с выделением кислорода:

$$2KЭO_3 = 2KЭ + 3O_2\uparrow.$$

В отличие от хлора и йода степень окисления +7 для брома не характерна. Бромная кислота $HBrO_4$ существует только в растворе, по силе приближается к $HClO_4$, сильный окислитель. Йодная кислота HIO_4 известна в виде бесцветных кристаллов дигидрата H_5IO_6, при нагревании выше 122°C разлагается с выделением O_2; слабая кислота, образующая соли: метаперйодаты MIO_4, ортоперйодаты M_3IO_5, параперйодаты $M_3H_2IO_6$.

Лабораторная работа № 1

Галогены и их соединения

1. Получение свободных галогенов,их химические свойства

Опыт 1. Внесите в отдельные пробирки по одному микрошпателю диоксида марганца, диоксида свинца, дихромата калия и перманганата калия. В каждую из них добавьте по 2–4 капли концентрированной соляной кислоты. Если реакция протекает недостаточно энергично, содержимое пробирки следует осторожно нагреть. Отметьте цвет и запах образующегося газа и испытайте его действие на фильтровальную бумагу, смоченную раствором йодида калия. В пробирку с выделившимся газом добавьте 2–4 капли раствора тиосульфата натрия и пробирку сразу вымойте. Напишите уравнения реакций получения хлора, учитывая, что марганец и свинец переходят в состояние со степенью окисления (II), а хром – в состояние (III). Составьте ионно-молекулярные уравнения реакций, укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Поместите в одну пробирку 3–5 капель раствора бромида калия, а в другую – такой же объем раствора йодида калия. Добавьте в обе пробирки по 2–4 капли хлорной воды. Отметьте происходящие при этом

изменения окраски. К полученным растворам добавьте по 2–3 капли четыреххлористого углерода, энергично взболтайте содержимое пробирок и дайте ему отстояться. Напишите уравнение реакции. Объясните наблюдаемые изменения.

Опыт 3. Поместите в пробирку 1–2 небольших кристалла йода, прилейте 5–6 капель дистиллированной воды и энергично взболтайте. Отметьте окраску раствора, хорошо видимую на белом фоне. Слейте полученную йодную воду в другую пробирку и добавьте к ней несколько капель крахмала. Нагрейте пробирку, а затем охладите под краном струёй холодной воды. Объясните явления, которые при этом происходят.

К оставшимся в первой пробирке кристаллам йода добавьте 2-4 капли раствора йодида калия. Как и почему изменяется при этом растворимость йода?

2. Галогениды водорода,их получение и свойства

Опыт 1. **Получение хлороводорода**.Поместите в пробирку с газоотводной трубкой 2-3 микрошпателя хлорида натрия, прилейте 3-4 капли концентрированной серной кислоты и слабо подогрейте. Проверьте действие выделяющегося газа на влажную синюю лакмусовую бумагу, а также на полоску фильтровальной бумаги, смоченную розовым раствором перманганата калия.

Напишите уравнение реакции. Будет ли выделяться хлороводород при взаимодействии хлорида натрия с разбавленной (0,5–1 н.) серной кислотой?

Опыт 2. **Получение йодоводорода.** К 2–3 микрошпателям KI в пробирке с газоотводной трубкой добавьте 3-4 капли концентрированной ортофосфорной кислоты.Проверьте действие выделяющегося газа на влажную синюю лакмусовую бумажку.Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. **Взаимодействие KBr и KI с концентрированной серной кислотой.** Поместите в одну пробирку микрошпатель бромида калия, в другую столько же йодида калия, добавьте в каждую из них по 2–3 капли концентрированной серной кислоты и слабо нагрейте. Обратите внимание на цвет и запах продуктов обеих реакций и напишите их уравнения.

На основании этого опыта, а также опыта *1* сравните восстановительную активность хлоро-, бромо- и йодоводорода.

3.Кислородсодержащие соединения галогенов и их свойства

Опыт 1. К 2–3 микрошпателям хлорной извести Ca(OCl)Cl добавьте несколько капель разбавленной серной или соляной кислоты. Какой газ выделяется при этом и как его обнаружить? Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. К 2–4 каплям раствора хлората калия $KClO_3$ добавьте такой же объем раствора сульфата железа (II) или соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и подкислите несколькими каплями разбавленной серной кислоты. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Пробирку с небольшим количеством твердой смеси хлората калия и диоксида марганца укрепите вертикально в штативе и подогрейте её в пламени горелки. Испытайте выделяющийся газ с помощью тлеющей лучинки. Как ведет себя хлорат калия при прокаливании в отсутствии катализатора диоксида марганца?

Напишите уравнения реакции, учитывая преимущественное образование во втором случае мало растворимого в воде перхлората калия и хорошо растворимого хлорида калия. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждая из них?

3.ТИПИЧЕСКИЕ *p*-элементы VI группы

В главной подгруппе VI группы периодической системы находятся типические элементы кислород O, сера S и элементы подгруппы селена. В направлении от кислорода к полонию ослабляются неметаллические и окислительные свойства и усиливаются металлические и восстановительные свойства. Сера, селен и теллур образуют подгруппу халькогенов, являющихся вертикальными электронными аналогами (ns^2np^4). Свойства кислорода сильно отличаются от свойств остальных элементов VI А группы из-за отсутствия свободных орбиталей во внешнем электронном слое атома[1,10].

3.1.КИСЛОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

3.1.1.Общая характеристика кислорода

Электронная формула атома кислорода ${}_8O$ [$1s^22s^22p^4$]; характерные степени окисления −2(OH^-, H_2O, Na_2O, NaOH, Na_2SO_4) и 0 (O_2, O), реже −1 (H_2O_2, K_2O_2, KHO_2), +1 (O_2F_2), +2 (OF_2) и +4 (OO_2, или O_3). Кислород обладает высокой электроотрицательностью (3,5), уступая только фтору, и проявляет типичные неметаллические (диэлектрические) и окислительные свойства; образует соединения со всеми элементами, кроме He, Ne и Ar, в виде разнообразных оксидов, гидроксидов и солей. *Кислород – самый распространенный элемент в земной коре (58 мол.%) и природных водах*. В виде простого вещества кислород находится в земной атмосфере (23,1 мас.%) и состоит из устойчивых парамагнитных молекул O_2 с σπ–связью, образуя газ без цвета и запаха. Кислород малорастворим в воде (31 мл O_2/ л H_2O при 20 ^{0}C). Концентрацию кислорода в газах определяют газоанализаторами, например после поглощения O_2 растворами пирогаллола, $NaHSO_3$ и др. Для *получения кислорода в промышленности* проводят низкотемпературную ректификацию воздуха, который предварительно

сжижают под давлением. Газообразный кислород хранят в стальных баллонах под давлением 15 Мпа. *В лаборатории кислород получают* электролизом водных растворов Na_2SO_4, H_2SO_4 или NaOH, а также термолизом ряда твердых веществ:

$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$ (150-300 ^{0}C, катализатор MnO_2),

$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$ (200-240 ^{0}C),

$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$ (400-520 ^{0}C),

$2HgO = 2Hg + O_2\uparrow$ (450-500 ^{0}C).

Из-за прочной двойной связи в молекуле O_2 (494 кДж/моль) химическая активность кислорода при комнатной температуре невелика. При нагревании и/или в присутствии катализаторов, при действии излучения или электрического разряда кислород непосредственно реагирует с большинством простых веществ с образованием оксидов (реже пероксидов, надпероксидов), являясь окислителем, кроме реакции с фтором. В присутствии дисперсной платины смесь водорода с кислородом(гремучий газ $2H_2 + O_2$) воспламеняется при комнатной температуре. Кислород поддерживает горение многих неметаллов и металлов с уменьшением энтальпии ($\Delta H<0$) и энергии Гиббса($\Delta G<0$). Кислород влажного воздуха медленно окисляет железо и углеродистую сталь (ржавление). С золотом кислород непосредственно не реагирует ($\Delta G > 0$). Кислород окисляет большинство органических соединений.

Применение кислорода весьма многообразно: для интенсификации химических процессов в производстве чугуна и стали, серной и азотной кислот, при щелочной отбелке целлюлозы, для синтеза оксидов и получения высоких температур при сжигании водорода или ацетилена. Жидкий кислород и его соединения применяются в качестве окислителя ракетного топлива. Кислород используют в медицине для обогащения дыхательных смесей и улучшения обменных процессов. Кислород играет исключительно важную роль в природе. Большинство живых существ дышат кислородом воздуха. При участии кислорода протекают процессы тления и гниения погибших животных и растений. При этом сложные органические вещества превращаются в углекислый газ, воду и азот, участвующие в общем круговороте веществ в природе.

3.1.2. Оксиды

Кислород по электроотрицательности второй после фтора, поэтому к оксидам относятся почти все соединения химических элементов с кислородом, исключая O_2F_2 и OF_2. В *оксидах* степень окисления кислорода равна −2, а эффективный заряд атома кислорода меньше (по модулю) заряда электрона. Например, в высших оксидах элементов III периода:

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
$-\delta(O)$	0,81	0,42	0,31	0,23	0,13	0,06	0,01

При переходе от Na_2O к Cl_2O_7 постепенно изменяются свойства оксидов от сильно основных через амфотерные (Al_2O_3) к сильно кислотным (SO_3, Cl_2O_7). Различие химических свойств оксидов проявляется при их взаимодействии с водой (важнейшим оксидом) и количественно характеризуется движущей силой ΔG^0_{298} на 1 моль жидкой воды. Изменение ΔG^0_{298} (−148, −28, −6 кДж) при гидратации оксидов указывает на ослабление основных свойств в ряду $Na_2O \rightarrow MgO \rightarrow 1/3Al_2O_3$. Напротив, в ряду $1/3P_2O_5 \rightarrow SO_3 \rightarrow Cl_2O_7$ с усилением кислотных свойств величина ΔG^0_{298} становится более отрицательной (−53, −82, −147 кДж). Амфотерные оксиды мало или практически нерастворимы в воде, но реагируют с кислотами (свойства основания)

$$Al_2O_3 + 6HCl + 9\ H_2O = 2[Al(OH_2)_6]Cl_3$$

и с щелочами (свойства кислоты)

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O = 2\ Na[Al(OH)_4(OH_2)_2].$$

с образованием солей. Некоторые оксиды (CO, NO, N_2O) солей не образуют.

Кристаллические и аморфные оксиды широко применяются в производстве керамики и стекол, минеральных красок и эмалей, оксидных электродов и катализаторов, в металлургии, полупроводниковой электронике и медицине. Твердые оксиды могут быть получены при нагревании гидроксидов в инертной среде. Безводные оксиды получают сжиганием металлов в кислороде или пиролизом карбонатов, оксалатов и нитратов [10–12].

Оксиды как продукты реальной или условной дегидратации гидроксидов в основном сохраняют химические свойства последних. Оснóвные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой, образуя растворимые гидроксиды. Амфотерные оксиды (ZnO, BeO, SnO, PbO, Al_2O_3, Cr_2O_3 и др.) в воде практически нерастворимы, реагируют с кислотами и концентрированными щелочами, полностью или заметно растворяясь. Гетерогенное химическое равновесие растворимости твердых оксидов

$$MO_{m/2}\,(т) + \frac{m}{2}H_2O\,(ж) \rightleftarrows M^{m+}\,(р) + mOH^-\,(р) \qquad (3.1)$$

характеризуется константой $K^r_s = [M^{m+}]\,[OH^-]^m$, как и для гидроксидов.

Амфотерность оксидов исследована мало, а количественные сведения о растворимости их в водных средах весьма скудные и нередко противоречивые [11,14]. Расчет среднего лигандного числа $\bar{n}$ в гидроксокомплексах (функция Бьеррума) при pH 15 дает значения в интервале 2,5–4 для всех оксидов MO в табл. 3.1, что указывает на выполнение для них *условия амфотерности* $\bar{n} > 2$ [15] в отличие от оснóвных оксидов MgO, CaO, SrO и BaO ($\bar{n}$<2). Минимальная растворимость оксидов MO наблюдается при оптимальной концентрации OH^--ионов, когда молярная доля нейтральных

комплексов $M(OH)_2$ в щелочном растворе максимальна. Из этого условия найдены значения $pH_{опт}$ и затем $s_{мин}$. Значения $ps_{мин} = -lgs_{мин}$ при 25°C представлены в табл. 3.1. На рис. 3.1 видно сильное (в 85 и 500 раз) отрицательное влияние общих OH^--ионов на растворимость в щелочи оксидов соответственно FeO и CuO (кривые *4* и *7*). У SnO, как и у HgO и $Sn(OH)_2$, практически отсутствует эффект общих ионов OH^- (см. рис.3.1, кривая *5*). На рисунке представлены в логарифмическом масштабе зависимости отношения молярных растворимостей ряда оксидов в щелочной среде и в чистой воде от величины pH среды при 25° С.

Для сравнительной количественной оценки амфотерности оксидов использовали величину отношения ($A > 1$) их молярных растворимостей в щелочной среде с pH 14,7 (5 М раствор NaOH) и в чистой воде [14]. Как следует из данных табл.3.1, параметр амфотерности *A* стабильных кристаллических оксидов MO убывает при замене элемента M в ряду Be → Sn → Zn → Cu → Pb → Ni → Mn → Fe ≈ Co→Cd→Hg.

Таблица 3.1

Термодинамические параметры растворения аморфных и кристаллических оксидов типа MO в воде и щелочи при 25°C[14]

Состав	pK_S^o		H_2O			NaOH		$A = s(pH\ 14.7)/s°(H_2O)$
	расчет	[*]	pH°	$S°$	$[M(OH)_2]$	$pH_{опт}$	$pS_{мин}$	
				моль · л$^{-1}$				
α – BeO	20.37	–	8.12	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	8.9	5.87	$2.2 \cdot 10^5$
α – SnO	26.65	26.2	7.01	$2 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	7.1	5.71	$1.4 \cdot 10^5$
α – PbO	15.29	–	9.54	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	10.25	4.46	$3.4 \cdot 10^3$
β – PbO	15.12	–	9.62	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	10.25	4.28	$3.4 \cdot 10^3$
MnO	9.54	9.48	11.05	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	12.0	3.25	$2.8 \cdot 10^2$
FeO	15.38	15.4	8.99	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	10.8	7.18	55
α – CoO	14.74	14.73	9.22	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	10.95	5.32	48
α – NiO	15.51	15.53	8.94	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	10.2	6.40	$3.1 \cdot 10^2$
CuO	20.58	20.40	7.26	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	9.9	9.70	$1.5 \cdot 10^4$
ZnO	16.82	16.83	8.68	$6 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	10.2	5.64	$4 \cdot 10^4$
CdO	12.99	–	9.81	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	11.6	5.13	33
α –HgO	25.49	–	7.03	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	8.85	3.66	1.6
β – HgO	25.55	25.42	7.02	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	8.85	3.72	1.6

* Справочные данные в [14].

Параметр амфотерности и молярная растворимость стабильных оксидов MO, за исключением ZnO, α – SnO и CuO, существенно превышают соответствующие величины стабильных гидроксидов $M(OH)_2$ [15].

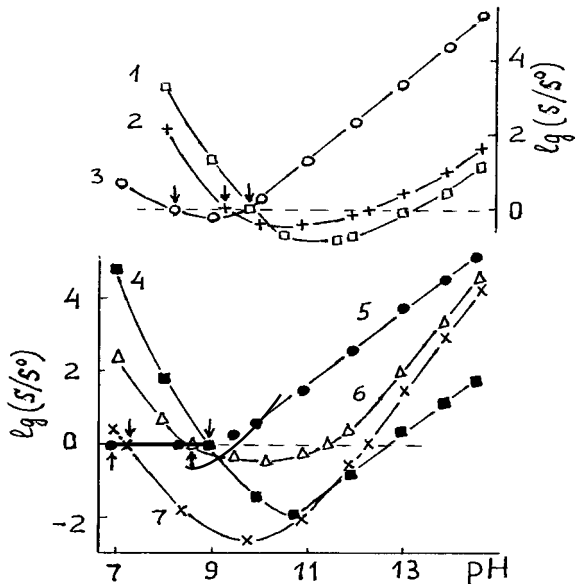

Рис.3.1. **Зависимости отношения молярных растворимостей в водно-щелочной среде *s* и в чистой воде s^0 от величины pH среды при 25 ^{0}C[14].**

Оксид: *1* – CdO, *2* – α – CoO, *3* – α – BeO, *4* – FeO, *5* – α – SnO, *6* – ZnO, *7* – CuO

Вертикальными стрелками указаны значения pH чисто водных насыщенных растворов.

3.1.3. Озон и озониды

Трикислород, или озон O_3 – неустойчивая форма кислорода, синий газ с резким раздражающим запахом, взрывоопасен и очень токсичен (ПДК = 0,1 мг/м^3 воздуха).Молекула озона диамагнитна, имеет угловую форму (рис. 3.2).

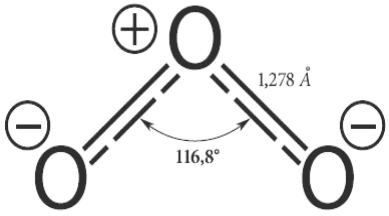

Рис.3.2. **Строение молекулы озона O_3**

и обладает некоторой полярностью ($\mu = 0{,}17\cdot10^{-29}$ Кл·м) Длина связи O–O ((0,128 нм) является промежуточной между длиной одинарной связи (0,149 нм) и тройной связи (0,120 нм). Поэтому можно считать, что в молекуле O_3 порядок связи 1,5. Жидкий и твердый озон ($t_{пл}$=193 °C, $t_{кип.}$=112° C) хорошо растворим в воде: при 0 °C в 100 объемах воды растворяется до 49 объемов озона. Озон образуется из атмосферного кислорода O_2 при грозовых разрядах, а на высоте 15−30 км под действием ультрафиолетовых лучей Солнца. Озоновый слой задерживает вредное для жизни космическое излучение и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя охлаждению планеты. *Озон получают* в озонаторах действием тихого электрического разряда на кислород воздуха. *Окислительная активность озона значительно выше, чем у кислорода:*

$$O_3(г) + H_2O(ж) + 2e^- = O_2(г) + 2OH^-(р), \quad E^0_{298}=1{,}24В;$$

$$O_2(г) + 2H_2O(ж) + 4e^- = 4OH^-(р), \qquad E^0_{298}=0{,}40В.$$

Здесь E^0_{298} – стандартный электродный потенциал редокспары.

Качественная реакция на озон – выделение йода из раствора KI при комнатной температуре:

$$2I^- + O_3 + H_2O = I_2(к) + 2OH^- + O_2\uparrow.$$

При обычных условиях озон окисляет многие малоактивные вещества, например серебро:

$$8Ag + 2O_3 = 4Ag_2O + O_2\uparrow.$$

Озон не реагирует с Au, Cu, Pt, Ni, Sn. Молекулы O_3 термически (ΔH^0_f = 142 кДж/моль) и термодинамически неустойчивы (ΔG^0_f = 162 кДж/моль) к распаду на молекулы O_2 в газах и растворах, особенно при нагревании выше 70^0C и в присутствии катализаторов (*d*-металлов и их оксидов).

Кислые водные растворы озона довольно устойчивы, а в щелочных растворах озон быстро разрушается. Озон окисляет сернистые соединения металлов до сульфатов, нитриты до нитратов. В водных растворах озон окисляет Mn(II) до MnO_2, Fe (II) до Fe (III), I_2 до HIO_3; в газовой фазе SO_2 до SO_3, NO до NO_2, а также твердый KOH:

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Красные парамагнитные *озониды* типа MO_3 образуются при действии озона на щелочные металлы. При хранении озониды заметно разлагаются:

$$2\ KO_3 = 2KO_2 + O_2, \qquad \Delta G^0_{298} = -86\ кДж,$$

а в воде с бурным выделением кислорода: $4KO_3 + 2H_2O = 4K^+ + 4OH^- + 5O_2\uparrow$.

Как экологически чистый сильный окислитель, *озон используется* для дезинфекции воздуха и воды, в органическом синтезе, при отбелке целлюлозы.

3.1.4. Вода

Вода – основное соединение кислорода с водородом, обладает уникальными свойствами и имеет очень важное значение(источник жизни на Земле). Молекула воды имеет угловую форму с углом HOH 104,5°, близким к тетраэдрическому. Поэтому согласно методу валентных связей атом кислорода рассматривают как находящийся приближённо в состоянии sp^3 -гибридизации (рис.3.3). Две из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании двух связей O–H, а на двух других размещаются неподеленные $2s^2$– и $2p^2$– пары электронов кислорода. Молекула воды полярна, дипольный момента μ = 1,84 D.

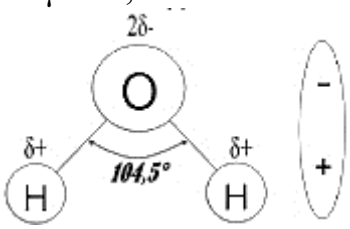

Рис. 3.3. **Строение молекулы воды**

Вода обладает многими уникальными свойствами. *Физические свойства воды аномальны.* Плотность обычной модификации льда на 9 % меньше плотности жидкой воды, что приводит к аномальному понижению темпепратуры плавления льда с увеличением давления(такая аномалия известна для висмута и некоторых сортов чугуна). Причиной высоких значений температур плавления и кипения, энтальпии и энтропии испарения, поверхностного натяжения является способность молекул воды к образованию ассоциатов $(H_2O)_n$ посредством межмолекулярных водородных связей. В конденсированных фазах каждая молекула H_2O образует четыре водородные связи: две как донор протонов и две как акцептор протонов(сродство к протону ~7,1 эВ) В температурном интервале от 0 до 100 °С концентрация отдельных мономерных молекул жидкой воды не превышает 1%. В гексагональной структуре льда каждая молекула воды, используя обе неподеленные пары электронов кислорода, связана с четырьмя соседними молекулами H_2O с образованием сравнительно прочного каркаса. Плавление льда приводит к разрушению этого каркаса. Часть молекул воды, образовавшихся при разрушении ассоциатов, попадает в пустоты внутри оставшихся фрагментов каркаса. Это приводит к аномальному росту плотности при температуре от 0 до 4 °С. Плотность воды при 4 °С достигает максимума. Дальнейшее нагревание приводит к распаду каркаса на более мелкие фрагменты ассоциатов в жидкой воде вплоть до температуры кипения. При температуре 374 °С и давлении 218 атм(22,06 МПа) вода переходит в *сверхкритическое состояние,* характеризующееся исчезновением поверхности раздела между равновесными жидкой и паровой фазами с образованием сверхкритического флюида с промежуточными свойствами.

Вода – *ионизирующий полярный растворитель*. Диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon = 78{,}3$ при 25 ^{0}С, в то время как большинства веществ значение диэлектрической проницаемости не превышает 10. Поэтому под действием молекул воды многие вещества диссоциируют на ионы. *В воде растворяется большинство неорганических кислот, оснований, солей.* Вода является *катализатором* ряда химических процессов. В её отсутствии многие вещества не взаимодействуют химически. Так, после долгого высушивания гремучая смесь $(2H_2 + O_2)$ не взрывает даже при высокой температуре, газ СО не горит в кислороде, хлор не действует на металлы, фторид водорода не разъедает стекло, натрий и фосфор не окисляются на воздухе и не реагируют с хлором. Следы воды катализируют некоторые реакции разложения. В то же время вода иногда затрудняет протекание реакций, а также может выступать как *каталитический яд.* Так, при синтезе аммиака из элементов на железном катализаторе присутствие в реакционной смеси следов водяного пара отравляет катализатор.

Химические свойства воды во многом определяются её строением, в частности наличием двух неподеленных электронных пар и значительной полярностью молекулы. *Вода может быть окислителем, восстановителем,* вступать в реакции без изменения степени окисления, функционировать в качестве лиганда в комплексных соединениях. Вода является *типичным амфолитом* (кислотой и основанием одновременно):

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-,\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}\ (25\ ^oC).$$

Вода реагирует со многими оксидами:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4,\quad 2CaO + 2H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_2.$$

Вода образует многочисленные соединения, в которых её молекулы полностью сохраняются. Это так называемые гидраты :

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O,\qquad NaOH + H_2O \rightarrow NaOH \cdot H_2O.$$

Соединения, связывающие воду в гидраты и кристаллогидраты, используют в качестве осушителей. С их помощью, например, удаляют водяные пары из влажного атмосферного воздуха. Вода – *гидролизующий агент*, взаимодействует с солями, образованными слабой кислотой и/или слабым основанием (гидролиз):

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow.$$

Вода в сверхкритических условиях обладает высокой химической активностью, в такой среде легко протекают реакции гидролиза и дегидратации.

Окислительно-восстановительная двойственность воды связана с возможностью протекания двух процессов:

1) окисления: $2H_2O - 4e^- \leftrightarrow O_2 + 4H^+$, (pH 7 , $E^0_{298} = -0{,}815$ В;
2) восстановления: $H_2O + e^- \leftrightarrow 1/2H_2 + OH^-$, (pH 7, $E^0_{298} = -0{,}410$ В.

Вода реагирует со многими металлами:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH \text{ (бурно)},$$

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + Fe_3O_4 \text{ (только при нагревании)}.$$

Не все, а только достаточно активные металлы могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях этого типа. Наиболее легко реагируют щелочные и щелочноземельные металлы. Окислительные свойства воды наиболее сильно проявляются в кислой среде, а восстановительные – в щелочной.

3.1.5. Соединения пероксидного типа

Сродство к электрону молекулы O_2 составляет 0,44 эВ, а её энергия ионизации 12,08 эВ. При химических превращениях молекула O_2 может присоединять или терять электроны с образованием молекулярных ионов. Удаление электрона из молекулы кислорода приводит к повышению порядка(кратности) связи, а присоединение электрона − к уменьшению порядка связи в молекулярных ионах . В соответствии с этим в ряду $O_2^+ \rightarrow$ $\rightarrow O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^{2-}$ расстояние между атомами кислорода увеличивается, а средняя энергия связи уменьшается. Присоединение одного электрона к молекуле O_2 приводит к образованию надпероксид-иона O_2^-. Производные

радикала O_2^- надпероксиды образуются при взаимодействии активных щелочных металлов (K, Rb, Cs) с кислородом: $K + O_2 \rightarrow KO_2$. Надпероксиды – сильные окислители, бурно реагируют с водой с выделением кислорода. Присоединяя два электрона, молекула кислорода превращается в пероксид-ион $[O–O]^{2–}$. Вещества, содержащие пероксогруппу –O–O–, называются пероксидами (пероксид водорода H_2O_2, пероксид натрия Na_2O_2). В пероксидах кислород имеет степень окисления –1. Пероксиды щелочных металлов реагируют с водой, образуя щёлочь и пероксид водорода:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2NaOH.$$

Пероксид H_2O_2 – бесцветная вязкая жидкость, плотность 1,45 г/см^3 , $t_{пл} = 0{,}4$ °C, $t_{кип} = 150$ °C, легко разлагается на воду и кислород. *Применяют H_2O_2 как окислитель, инициатор полимеризации, для отбеливания волос, меха, шелка, в медицине (антисептическое, кровоостанавливающее и дезодорирующее средство)*. Выпускается в виде 30 ÷ 90 %-ных водных растворов (30 %-ый раствор называют пергидролем). Строение пероксида водорода показано на рис. 3.4.

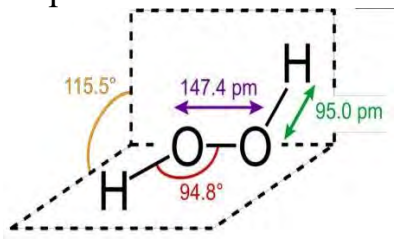

Рис.3.4 . **Строение молекулы H_2O_2.**

Энергия связи O–O (210 кДж/моль) значительно меньше энергии связи O–H (468 кДж/моль). Из-за несимметричного распределения связей H–O молекула H_2O_2 сильно полярна ($\mu = 0{,}7 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Между молекулами H_2O_2 возникает прочная водородная связь, приводящая к их ассоциации. Поэтому при обычных условиях пероксид водорода сиропообразная жидкость. В молекуле H_2O_2 оба атома кислорода находятся в промежуточной степени окисления –1, что и определяет способность H_2O_2 выступать как в роли окислителя, так и восстановителя, но наиболее *характерны окислительные свойства*:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O, \qquad E^0_{298} = 1{,}78 \text{ В}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2, \qquad E^0_{298} = 0{,}68 \text{ В}$$

Так, при действии концентрированных растворов H_2O_2 на бумагу, опилки или другие горючие вещества происходит их самовоспламенение. Пероксид водорода легко окисляет иодиды в свободный иод, нитриты в нитраты, хроматы в пероксохроматы и т. д. , например:

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O,$$

$$KNO_2 + H_2O_2 \rightarrow KNO_3 + H_2O.$$

При взаимодействии с сильными окислителями пероксид водорода выступает в роли восстановителя, окисляясь до кислорода:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

$$2AgNO_3 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2Ag + 2HNO_3.$$

Связь О–О непрочная, поэтому H_2O_2 неустойчивое соединение, легко разлагается. В разбавленных растворах пероксид водорода тоже неустойчив и *самопроизвольно диспропорционирует на* H_2O и O_2. Реакция диспропорционирования катализируется ионами переходных металлов, ферментами, некоторыми белками: $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$. Однако очень чистый пероксид водорода устойчив. Пероксид водорода проявляет слабые кислотные свойства ($K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$), и диссоциирует по двум ступеням:

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- \text{ , } HO_2^- \leftrightarrow H^+ + O_2^{2-} .$$

При действии концентрированного раствора H_2O_2 на некоторые гидроксиды в ряде случаев можно выделить пероксиды металлов (Li_2O_2, MgO_2, BaO_2 и т.д.), которые можно рассматривать как соли пероксида водорода:

$$H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O_2 + 2H_2O,$$
$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaO_2 + 2H_2O.$$

Пероксид водорода получают в промышленности с использованием антрахинона или каталитическим окислением изопропанола:

$$(CH_3)_2CHOH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O_2.$$

В лабораторных условиях пероксид водорода получают по реакции:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2.$$

Надкислоты и надоснования. Надкислоты – кислоты, в которых имеется остаток пероксида водорода –О–О–, например, динадсерная кислота $H_2S_2O_8$. Надоснования – соединения, получаемые при замене одного атома водорода в молекуле H_2O_2 на атом металла. Например, К–О–О–Н. Характерное свойство надкислот и надоснований – способность подвергаться гидролизу с образованием пероксида водорода, и разлагаться, выделяя кислород.

Вопросы и задачи к практическому занятию

1. Водородная связь между молекулами воды слабее, чем между молекулами HF, молекулярная масса H_2O также меньше, чем HF. Но температура плавления (273 К) и кипения (373 К) воды значительно выше, чем фтороводорода (190 К и 292 К). Почему?
2. Объясните, почему в молекуле воды угол Н–О–Н между валентными связями больше 90^o ?
3. При какой температуре вода характеризуется максимальной плотностью, какое значение имеет эта особенность воды для жизни на Земле?
4. При каких условиях из кислорода образуется озон? Какие свойства для него характерны?
5. Почему пероксид водорода является более сильным окислителем, чем кислород, но менее сильным, чем озон?

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O, \qquad E^0_{298} = 1{,}23 \text{ В}$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O, \qquad E^0_{298} = 1{,}78 \text{ В}$$
$$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O, \qquad E^0_{298} = 2{,}07 \text{ В}.$$

6. Какая масса $Fe(OH)_2$ окисляется до $Fe(OH)_3$ при взаимодействии с 100 мл 6%-го раствора H_2O_2 ($\rho = 1{,}020$ г/ мл)?

7. В какой реакции пероксид водорода одновременно проявляет окислительную и восстановительную функции? К какому типу относится эта реакция?
8. Какая масса воды окисляет 100 г кальция и какой объем водорода при 50º С и 110 кПа выделяется?
9. На окисление 2 г двухвалентного металла израсходовано 560 мл кислорода (н. у.). Какой металл был окислен?
10. Определите объем газа, который образуется при взаимодействии избытка пероксида водорода в кислой среде с перманганат-ионами, содержащимися в 120 мл 0,5 М раствора.

3.2.СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

3.2.1. Сера, сероводород, сульфиды

Электронная формула атома серы $_{16}S$ $[_{10}Ne]3s^2 3p^4$; характерны четные степени окисления −2 (S^{2-}, HS^-, H_2S, Na_2S), 0 (S_8, цепи -S_n-), +2 (SO, SCl_2, H_2SO_2), +4 (SO_2, SO_3^{2-}, HSO_3^-, $SO_2 \cdot nH_2O$, Na_2SO_3), +6 (SO_3, SO_4^{2-}, HSO_4^-, H_2SO_4, Na_2SO_4, SF_6), менее характерны соединения серы −1 (персульфиды FeS_2, Na_2S_2).Наиболее устойчивы высшая и низшая степени окисления серы.

Сера - важный элемент в жизни высших организмов, весьма распространенный на Земле (0,03 мол.%), находится в свободном (самородном) состоянии и в виде сульфидных и сульфатных минералов.

Сера существенно отличается от кислорода способностью к образованию довольно устойчивых гомоцепей –S_n– (аморфная пластическая сера). Однако наиболее стабильны кольцевые молекулы S_8 в форме короны (желтая сера ромбическая и отчасти моноклинная). Молекулы S_2 (при 800–1400 ^{0}C), как и O_2, парамагнитны. В воде при 20 ^{0}C сера практически нерастворима и не реагирует с ней. Ромбическая и моноклинная модификации серы хорошо (~ 40 мас.%) растворимы в сероуглероде CS_2.

Порошок серы химически активен, особенно при нагревании, реагирует как *окислитель,* понижая степень окисления от 0 до −2, с металлами (ртутью, натрием, алюминием соответственно при 25, 130 и 200 ^{0}C) и неметаллами (водородом, фосфором, графитом соответственно при 150, 400 и 700 ^{0}C).

Как *восстановитель* сера окисляется, реагируя с фтором и кислородом с образованием соответственно SF_6 и SO_2 (280 ^{0}C), а также при кипячении с кислотами:

$$S + 2H_2SO_4(конц.) = 3SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$S + 6HNO_3(конц.) = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

В кипящих растворах щелочей сера подвергается *дисмутации (диспропорционированию*) с образованием серы (−2) и (+4):

$$3S^0 + 6NaOH\ (конц.) = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Сера применяется в основном в производстве серной кислоты, целлюлозы,в химическом синтезе, при вулканизации каучука.

Сероводород – бесцветный газ с удушающим неприятным запахом, взрывоопасен, очень ядовит (ПДК=0,01 мг/л воздуха). Молекулы H_2S имеют угловую форму, полярны, но в отличие от H_2O мало способны к образованию межмолекулярных водородных связей и к самоионизации в жидком состоянии. Сероводород термически и термодинамически сравнительно устойчив к распаду на простые вещества ($\Delta H_f^0 = -20$, $\Delta G_f^0 = -34$ кДж/моль при 25 ^{0}C). Водный раствор H_2S – очень слабая летучая кислота ($K_{a,1}=1\cdot10^{-7}$, $K_{a,2} = 2{,}5\cdot10^{-13}$). Растворимость H_2S в воде мала (≈0,1 моль/л, или 0,38 мас.% при 20 ^{0}C), значительно выше в этаноле. При стоянии на воздухе сероводородная вода окисляется до серы и мутнеет (ингибитор – сахароза). *Получают H_2S в лаборатории* действием на FeS сильных кислот HCl, H_2SO_4 или полным гидролизом сульфидов Al_2S_3, Cr_2S_3 и SiS_2.

Сероводород нейтрализуется щелочами с образованием гидросульфид-(HS^-) и сульфид-ионов S^{2-}, вступает в реакции ионного обмена; *осаждает из растворов разноокрашенные сульфиды (белый ZnS, телесный MnS, желтые CdS, As_2S_3, оранжевый Sb_2S_3, коричневый Bi_2S_3, черные CuS, NiS, PbS, Ag_2S, HgS).*

Различие в окраске и растворимости сульфидов в разных средах используется для обнаружения и разделения катионов.

Сероводород с низшей степенью окисления серы (-2) проявляет только восстановительные свойства:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl,$$
$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (250–300\ ^0C),$$
$$H_2S(р) + I_2(р) = S\downarrow + 2HI,$$
$$H_2S + 3H_2SO_4(конц.) = 4SO_2\uparrow + 4H_2O \qquad (\approx100\ ^0C),$$
$$3H_2S(р) + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3S\downarrow + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Сероводород применяется в производстве серы, сульфидов, в органическом синтезе. *Сульфид натрия Na_2S применяется* в производстве целлюлозы и красителей, при дублении кож.

Сульфиды, как и оксиды, могут быть основными (Na_2S, MgS), амфотерными (Al_2S_3, Ga_2S_3) и кислотными (SiS_2, CS_2, P_2S_5). Сульфиды щелочных металлов гидролизуются во влажном воздухе и в воде с образованием щелочной среды $Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaSH + NaOH$.

Кислотные и амфотерные сульфиды обычно гидролизуются необратимо:

$$SiS_2 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2H_2S\uparrow,$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

3.2.2. Влияние pH на осаждение и растворимость сульфидов

Возможность осаждения и растворения сульфидов металлов сильно зависит от активности ионов водорода $a(H^+)$, или $pH = -\lg a(H^+) \approx -\lg[H^+]$, где $[H^+]$-равновесная молярная концентрация ионов H^+ в растворе. При

изменении pH смещается равновесие гидролиза (протонирования) анионов S^{2-} и HS^- $S^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow HS^- + H^+ \leftrightarrow H_2S$
с изменением соотношения химических форм серы (−2) в растворе в соответствии с диаграммой (рис. 3.5).

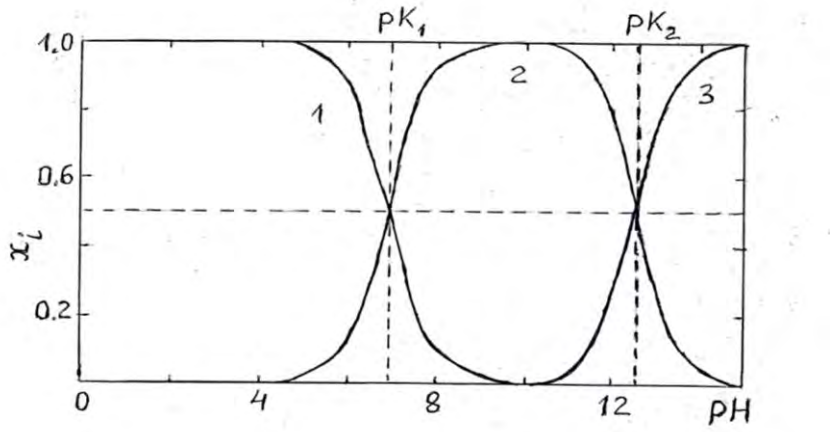

Рис.3.5 **Диаграмма кислотно-основных равновесий в системе H_2S−H_2O−NaOH при 25^{0}C**: *1* – H_2S, *2*− HS^-, *3* − S^{2-}

Расчет молярных долей проведен автором по формулам:

$x(H_2S) = [H^+]^2/A$, $x(HS^-) = [H^+]K_1/A$, $x(S^{2-}) = K_1K_2/A$,

где $A = [H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2$, $pK_1 = -\lg K_1 = 6{,}99$, $pK_2 = -\lg K_2 = 12{,}60$ для сероводородной кислоты при 25^{0}C. Молярная растворимость малорастворимых сульфидов MS в кислой среде (pH≤5) определяется приближенной формулой

$$S^2 \approx K_s [H^+]^2/K \ , \qquad (3.2)$$

где $K(H_2S) = K_1K_2 = 2{,}5\cdot10^{-20}$.

Величина pH сильно влияет на равновесную молярность анионов S^{2-} (осадителя) и выполнение условия образования осадка сульфида MS

$$[M^{2+}][S^{2-}] \geq K_s(MS), \qquad (3.3)$$

где K_s – константа растворимости, или произведение растворимости (ПР) сульфида MS.

Рассмотрим два примера решения задач на растворимость и осаждение сульфидов в воде и водных средах.

Пример 1. Вычислить растворимость FeS ($K_s^0 = 5\cdot10^{-18}$) в чистой воде и в 0,001 М соляной кислоте при 25^{0}C. Решать без учета ионной силы раствора.

Решение. В соответствии с гетерогенным равновесием

$$FeS(к) \leftrightarrow Fe^{2+}(р) + S^{2-}(р)$$
$$s^0 \qquad s^0 \qquad s^0$$

имеем $K_s^0 = [Fe^{2+}]\,[S^{2-}] = (s^0)^2$, откуда находим молярную растворимость FeS в чистой воде $s^0 = \sqrt{K_s^0} = 2{,}2\cdot10^{-9}$ моль/л. Так как $pH(HCl) < pK_1(H_2S)$, растворимость FeS в 10^{-3}М HCl можно вычислить по приближенной формуле (3.2): $s \approx 10^{-3}\sqrt{5\cdot10^{-18}/2{,}5\cdot10^{-20}} \approx 0{,}014$ моль/л, т.е в $6{,}5\cdot10^6$ раз больше, чем в чистой воде.

Другой способ определения *s* с расчетом молярной доли $x\ (S^{2-}) \approx \approx K(H_2S)/[H^+]^2 \approx 2{,}5\cdot10^{-14}$ и условной константы растворимости $K_s = K_s^0 / x(S^{2-}) = 2\cdot10^{-4}$ в 0,001 М HCl дает аналогичный результат.

Пример 2. При какой минимальной концентрации $[H^+]$ не будет выделяться осадок MnS ($K_s^0 = 2{,}5\cdot10^{-10}$) в растворе 0,1М по $MnCl_2$ и 0,01М по Na_2S?

Решение. Осадок MnS не будет выделяться при условии $[Mn^{2+}][S^{2-}] < K_s[MnS]$. Рассмотрим гетерогенное равновесие:

$$MnS(к) + 2H^+(р) \leftrightarrow Mn^{2+}(р) + H_2S(р).$$
$$K_s \qquad pH \qquad 0{,}1М \qquad K_1K_2$$

Без учета ионной силы раствора имеем:

$$[S^{2-}] < (K_s / [Mn^{2+}]).$$

Так как $[S^{2-}] = c(Na_2S)\cdot x(S^{2-}) < 2{,}5\cdot10^{-9}$ М и $x(S^{2-}) = 2{,}5\cdot10^{-7}$, то получаем уравнение $[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] - 10^{-13} = 0$.

Решая уравнение, находим $[H^+]_{мин} = 2{,}7\cdot10^{-7}$ М и pH=6,57.

Расчеты автора пособия с использованием формулы (3.2) показывают, что *растворимость сульфидов MS (M – Cd, Pb, Cu, Hg) возрастает в* $\approx 10^7$ *раз при понижении pH от 7 до* 3.

3.2.3. Диоксид серы и сульфиты

Из соединений серы (IV) наибольшее значение имеет диоксид SO_2 (сернистый газ). Строение молекулы SO_2 (sp^2-гибридизация) аналогично строению молекулы озона O_3, но сернистый газ отличается высокой термической устойчивостью ($\Delta H_f^0 = -297$ кДж/моль), содержит прочные σπ-связи. Кислотный оксид SO_2 – бесцветный газ с резким запахом горящей серы, легко сжижается, хорошо растворим в воде (40л/1л H_2O, или 9,6 мас.% при 20 ^{0}C; 2,1 мас.% при 80 ^{0}C). Водный раствор SO_2 называется сернистой кислотой (гидрат $SO_2\cdot nH_2O$). Небольшая часть растворенных в воде молекул SO_2 превращается по схеме:

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow SO_2\cdot H_2O \leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + SO_3^{2-}.$$

В присутствии щелочи равновесие легко смещается в сторону образования гидросульфит-ионов HSO_3^- и отчасти дисульфит-ионов $S_2O_5^{2-}$ (pH=2–7) и сульфит-ионов SO_3^{2-} (pH>7). В воде растворяются лишь сульфиты *s*-элементов I группы и гидросульфиты типа $M(HSO_3)_2$. *Качественная реакция на* SO_2 – обесцвечивание желто-коричневой «йодной воды»:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI.$$

В лаборатории диоксид серы получают вытеснением крепкой серной кислотой из сульфитов натрия или бария. **Диоксид серы – типичный окислитель и слабый восстановитель.**

Влажный SO_2 реагирует с H_2S при обычной температуре с образованием серы S^0 в результате *конмутации* S(+4) и S(−2):

$$SO_2(г,р) + 2H_2S(г) = 3S(т) + 2H_2O.$$
$$Ox \qquad Red$$

Сильные окислители (O_3, H_2O_2, HNO_3, NO_2, $KClO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) окисляют SO_2 до SO_3 или H_2SO_4, например:

$$SO_2 + 2HNO_3(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow.$$

Однако при окислении избытка SO_2 йодом или MnO_2, кроме серной кислоты образуется дитионовая кислота $H_2S_2O_6$ и дитионаты. Если к избытку раствора йода добавлять раствор Na_2SO_3, окисление происходит с образованием сульфатов:

$$I_2(р) + SO_3^{2-} + H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Кислород окисляет SO_2 до SO_3 при нагревании (450 ^{0}C) в присутствии катализаторов (V_2O_5, Fe_2O_3, Pt или NO).

Ещё легче окисляются SO_3^{2-}− ионы кислородом или хлором с образованием SO_4^{2-} или HSO_4^- −ионов.

В щелочной среде восстановительные свойства серы (IV) проявляются сильнее, чем в кислой среде:

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O, \quad E^0 = -0{,}93\text{В};$$

$$SO_2 + 2H_2O - 2e^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+, \quad E^0 = +0{,}17\text{В}.$$

При нагревании сульфиты диспропорционируют, например:

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Диоксид серы – промежуточный продукт в производстве серной кислоты и сульфитов, *применяется* также в производстве целлюлозы, для мягкого отбеливания шерсти, шелка и соломы, как антиоксидант и хладагент, ядовит (ПДК=0,01 мг/л воздуха).

3.2.4. Серная кислота, сульфаты и тиосульфаты

Наиболее важным соединением серы (VI) является серная кислота H_2SO_4, бесцветная маслянистая и весьма гигроскопичная жидкость. В водных растворах H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота ($K_{a,1}=10^3$, $K_{a,2} = 1{,}2\cdot10^{-2}$), нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака с образованием сульфатов и гидросульфатов.

Триоксид серы SO_3 и серная кислота неограниченно смешиваются с водой с сильным экзотермическим эффектом. Поэтому безводную и концентрированную H_2SO_4 получают, растворяя газ SO_3 в разбавленной серной кислоте. *Разбавляют концентрированную серную кислоту ($w=93{,}6-95{,}7$ мас.%, $\rho=1{,}830-1{,}835$ г/мл), осторожно вливая кислоту в воду.* Серная кислота обладает малой летучестью (пар над 80%-ной кислотой содержит менее 1% молекул H_2SO_4). В технической (неочищенной) серной кислоте содержатся *токсичные примеси* (H_2SeO_4, H_3AsO_4, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, F^-)., способные переходить в продукты гидролиза растительной биомассы.

Разбавленная серная кислота реагирует с основными оксидами и гидроксидами с образованием сульфатов, разлагает соли слабых кислот, переводит активные металлы в сульфаты с выделением водорода, являясь слабым окислителем (за счет ионов H^+).

Концентрированная серная кислота - сильный окислитель. Так как восстанавливается SO_4^{2-} – ион, то *водород не выделяется*, *а образуются SO_2 (S, H_2S), H_2O, сульфат металла, оксид или кислородосодержащая кислота неметалла.* Глубина восстановления серы (VI) зависит в основном от химической активности восстановителя (E^0_{Red}), концентрации серной кислоты и температуры. При избытке H_2SO_4(конц.) образуются растворимые гидросульфаты. Металлы Cr, Fe, Co, Be, Bi, Nb на холоду не реагируют с H_2SO_4(конц.). *Хром, железо, никель в присутствии I^- - ионов пассивируются концентрированной серной кислотой*, покрываясь защитной пленкой. Металлы средней активности (Mn, Zn, In) образуют с H_2SO_4(разб.) сульфат металла и водород, с H_2SO_4(конц.) на холоду – соль, SO_2 и H_2O, а при нагревании – S, H_2S, соль и воду, например:

$$Zn + H_2SO_4(р) = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2\uparrow, \qquad \Delta G^0 = -149\text{кДж};$$

$$Zn + 2H_2SO_4(ж)^* = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O, \qquad \Delta G^0 = -288\text{кДж};$$

$$3Zn + 4H_2SO_4(ж) = 3Zn^{2+} + 3SO_4^{2-} + S\downarrow + 4H_2O, \qquad \Delta G^0 = -290\text{кДж/моль Zn};$$

$$4Zn + 5H_2SO_4(ж) = 4Zn^{2+} + 4SO_4^{2-} + H_2S\uparrow + 4H_2O, \qquad \Delta G^0 = -275\text{кДж/моль Zn}.$$

Малоактивные металлы и неметаллы ($E^0>0$) с H_2SO_4 (разб.) не реагируют ($\Delta G^0>0$), а с H_2SO_4 (конц.) взаимодействуют, особенно при нагревании:

$$Cu + 2H_2SO_4(ж)^* = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O, \qquad \Delta G^0 = -75\text{кДж};$$

$$Hg + 2H_2SO_4(ж) = Hg^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O, \qquad \Delta G^0 = +24\text{кДж};$$

$$S + 2H_2SO_4\ (ж) = 3SO_2\uparrow + 2H_2O, \qquad \Delta G^0 = +5\ \text{кДж};$$

$$C + 2H_2SO_4\ (ж) = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O, \qquad \Delta G^0 = -89\ \text{кДж}.$$

---

*Расчет ΔG^0 реакций сделан для жидкой 100%-ной H_2SO_4.

Золото, платина, ниобий, тантал, вольфрам и кремний устойчивы в серной кислоте любой концентрации. Титан, цирконий, гафний, ванадий и палладий реагируют с H_2SO_4 (конц.) при нагревании, например:

$$Ti + 4H_2SO_4(\text{конц.}) = Ti(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Концентрированная серная кислота восстанавливается действием HBr (KBr) при нагревании до SO_2, а HI (KI) – до S и даже H_2S:

$$3H_2SO_4(\text{конц.}) + 2KBr(к) = SO_2\uparrow + Br_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O,$$

$$4H_2SO_4(конц.) + 6KI(к) = S\downarrow + 3I_2 + 3K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Качественная реакция на ион SO_4^{2-} − образование белого осадка $BaSO_4$, не растворимого в соляной и азотной кислоте.

При кипячении раствора Na_2SO_3 с порошком серы образуется тиосульфат натрия Na_2SO_3S. Свойства тиосульфатов обусловлены присутствием атомов серы в разных степенях окисления (+4 и −2). Наличие атома серы (−2) определяет *восстановительные свойства тиосульфатов:*

$$Na_2SO_3S + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + S\downarrow + 2HCl.$$

Тиосерная кислота H_2SO_3S неустойчива и при получении распадается на S, SO_2, и H_2O. Тиосульфат $Na_2S_2O_3$ используется в йодометрии:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6,$$

обесцвечивая (восстанавливая) йод и образуя тетратионат натрия.

Серная кислота, сульфиды, сульфиты, сульфаты и диоксид серы используются при химической переработке древесины, для защиты древесины от синевы, плесени, насекомых-древоточцев.

Вопросы и задачи к практическому занятию

1. Объясните изменение восстановительной способности веществ в ряду: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.
2. Что называется константой(произведением) растворимости? Что надо сделать для достижения более полного осаждения катиона Zn^{2+} в виде ZnS?
3. Пользуясь справочными данными по ПР, объяснить, почему FeS растворяется, а CuS не растворяется в разбавленной соляной кислоте?
4. Перечислите соединения серы, в которых она является:
   а) только восстановителем;
   б) только окислителем;
   в) проявляет окислительно-восстановительную двойственность.
5. Какой объем сероводорода при нормальных условиях надо растворить в 600 мл воды, чтобы получить 1,5 об. %−й раствор?
6. Произведение растворимости $PbSO_4$ равно $2{,}2\cdot10^{-8}$. Вычислить:
   а) концентрацию ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном водном растворе;
   б) растворимость сульфата свинца (моль/л, г/л).
7. Может ли образоваться осадок при смешении равных объемов 0,001н. растворов сульфата натрия и хлорида кальция?
8. При взаимодействии 16 г раствора серной кислоты с раствором хлорида бария выделилось 5,7 г осадка. Определить процентную концентрацию раствора серной кислоты.
9. Пользуясь электронно-ионным методом, составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, протекающих по схемам:

а) $IO_3^- + SO_3^{2-} \rightarrow I_2 + SO_4^{2-}$;

б) $FeS_2 + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + NO$.

10. При растворении меди в концентрированной серной кислоте при нагревании выделилось 10 мл газа SO_2 при нормальных условиях. Вычислить массу растворившейся меди.

Лабораторная работа № 2

Сера и её соединения

1.Сероводород и сульфиды

Опыт 1. Прибавляйте по каплям раствор сульфида натрия до полного изменения цвета:

а) к 2-4 каплям йодной воды;

б) к 1-2 каплям раствора дихромата калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной серной кислоты;

в) к 3-4 каплям сульфата или хлорида железа (III).

Для каждой реакции отметьте изменение окраски окислителя, а также степень помутнения раствора. Напишите электронно-ионные уравнения полуреакций (процессов окисления и восстановления) и молекулярные уравнения реакций

Опыт 2. Проверьте с помощью фенолфталеина реакцию раствора сульфида натрия. Напишите уравнения гидролиза сульфида натрия в молекулярно-ионной и в молекулярной форме.

Опыт 3. В конические пробирки поместите по 2-3 капли растворов NaCl, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$. К каждому раствору прибавьте под тягой (в вытяжном шкафу) по 1−2 капли раствора сульфида аммония. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. В каком растворе не выпал осадок и почему? Определите и запишите цвет осадков. Отцентрифугируйте осадки, промойте их дистиллированной водой и добавьте к каждому осадку по 2−3 капли 2н. раствора соляной кислоты. Запишите наблюдения. Объясните растворимость или нерастворимость сульфидов металлов в кислоте, используя справочные значения K_s (ПР).

2.Кислород-содержащие соединения серы

Получение оксида серы (IV), ионизация сернистой кислоты, реакции растворов сульфита и гидросульфита натрия

Опыт 1. К 2-3 микрошпателям сульфита натрия, помещенным в пробирку с газоотводной трубкой, добавьте 8-10 капель разбавленной соляной кислоты. Пробирку слегка нагрейте и пропустите выделяющийся газ в другую пробирку, наполненную на четверть водой. Осторожно определите запах полученного раствора.

Опыт 2. К полученному раствору прибавьте универсальный индикатор и отметьте наблюдения. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации сернистой кислоты, выражения для K_1 и K_2, а также численные значения констант ионизации.

Опыт 3. К 3-4 каплям раствора сульфита натрия прибавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина и отметьте наблюдения. Напишите уравнения гидролиза сульфита натрия в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Вычислите константу гидролиза.

Опыт 4. К 2-3 каплям раствора дихромата калия, подкисленного 1-2 каплями 1М раствора серной кислоты, добавляйте по каплям сернистую

кислоту до изменения окраски растворов. Напишите ионное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Опыт 5. К 2-3 каплям свежеприготовленного раствора сульфита натрия прибавьте 2-3 капли раствора сульфида натрия. Смесь подкислите 1-2 каплями раствора серной или соляной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора (коллоидная сера). Составьте уравнение реакции.

Свойства тиосульфата натрия

Опыт 1. К 2-3 каплям раствора тиосульфата натрия прибавьте такой же объем разбавленной серной кислоты и отметьте наблюдения. Напишите уравнение реакции. Можно ли на основании опыта сделать вывод о сравнительной силе серной и тиосерной кислот? Повторите опыт, взяв вместо серной кислоты 2М раствор уксусной кислоты. Сделайте вывод из последнего опыта.

Опыт 2. К 2-3 каплям спиртового раствора йода добавьте раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода. Напишите уравнение реакции.

Свойства серной кислоты

Опыт 1. В коническую пробирку поместите несколько небольших кусочков медной стружки и добавьте разбавленной(1М) серной кислоты. Почему не происходит реакция? В другую пробирку с медной стружкой добавьте в *вытяжном шкафу 6-8 капель концентрированной* серной *кислоты.* Укрепите пробирку в штативе согласно правилам техники безопасности и осторожно нагрейте пробирку .Какого цвета образующийся раствор? Поднесите к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную раствором перманганата калия. Какой газ образуется при взаимодействии меди и концентрированной серной кислоты?

Опыт 2. Повторите *опыт 1*, взяв вместо меди цинк (грану-лы, пыль).Почему цинк реагирует с разбавленной серной кислотой и какой газ выделяется? В пробирке с концентрированной серной кислотой (под тягой) определите выделяющийся газ с помощью фильтровальной бумажки, смоченной раствором перманганата калия. Какой запах у выделяющегося газа? Как объяснить возможное образование серы на стенках пробирки? Напишите уравнения реакций. Объясните различие в поведении металлов исходя из значений стандартных электродных потенциалов E^0_{298} сопряженных пар Cu^{2+}/Cu, $2H^+/H_2$ и Zn^{2+}/Zn (соответственно 0,337, 0,00 и – 0,763 В).

Опыт 3. В две пробирки с несколькими кристаллами бромида и йодида калия добавьте по 3-4 капли концентрированной серной кислоты. Что наблюдаете? Составьте уравнения реакций, используя ионно-электронный способ полуреакций.

4.ТИПИЧЕСКИЕ *p*–ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

4.1.АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

К *p*–элементам V группы относятся типические элементы (азот и фосфор), элементы подгрупп мышьяка (мышьяк, сурьма и висмут). В ряду N – Bi происходит увеличение размеров атомов, уменьшение энергии ионизации, уменьшение относительной электроотрицательности. В подгруппе проявляется вторичная периодичность, которая в основном отмечается в свойствах элементов в высшей степени окисления (+5). Так, при переходе от N к P устойчивость соединений в высшей степени окисления +5 увеличивается, а при переходе к As, Sb, Bi уменьшается.

4.1.1. Общая характеристика азота

Азот является одним их самых распространённых элементов на Земле. Азот обнаружен в газовых туманностях, солнечной атмосфере, на Уране, Нептуне, Титане, в межзвёздном пространстве. Азот – четвёртый по распространённости элемент Солнечной системы (после водорода, гелия и кислорода). На нашей планете основная масса азота сосредоточена в земной атмосфере, в которой азот находится в виде простого вещества. Воздух содержит ~ 78 объёмных процентов(об. %) азота N_2 , 21 об. % кислорода O_2, 1 об. % аргона Ar и других благородных газов. Содержание азота в земной коре составляет $(0,7...1,5)\cdot10^{15}$ т, причём в гумусе ~ $6\cdot10^{10}$ т. В природе находятся сравнительно небольшие залежи селитры – чилийской $NaNO_3$ и индийской KNO_3. Азот содержится во всех живых организмах в составе белков и нуклеиновых кислот[3].

Молекулярный азот существует в виде двухатомной молекулы N_2 с тройной межатомной связью, которая обеспечивает очень высокую энергию связи(940 кДж/моль) и высокую термическую устойчивость. Молекула азота неполярна и слабо поляризуется, поэтому молекулярный азот имеет очень низкие температуры плавления (–210 ºС) и кипения (–196 ºС), плохо растворяется в воде и органических растворителях.

В обычных условиях азот химически малоактивен и взаимодействует только с литием: $6Li + N_2 \leftrightarrows 2Li_3N$. При активации азот в большинстве случаев проявляет окислительные свойства: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$. Восстановительные свойства азота проявляются только в реакциях с кислородом и фтором: $N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO$.

Азот имеет следующие отрицательные степени окисления:–3, –2, –1.

К основным водородным соединениям азота относятся аммиак, соли аммония, гидразин, гидроксиламин, азотистоводородная кислота и азиды.

4.1.2. Аммиак и соли аммония.

Аммиак – важнейший ковалентный нитрид, бесцветный газ с характерным резким запахом «нашатырного спирта», почти в два раза легче воздуха, $t_{пл}$ = –78 ºС, $t_{кип}$ = –33 ºС. Водные растворы аммиака обладают

уникальным среди всех щелочей свойством: их плотность снижается с увеличением концентрации раствора. Даже слабые водные растворы аммиака имеют характерный запах, а при хранении в неплотно закупоренной посуде они довольно быстро «выдыхаются». Кипячением можно полностью удалить аммиак из воды.

Впервые аммиак в чистом виде был получен Дж. Пристли в 1774 г., нагреванием хлорида аммония с гидроксидом кальция. К началу XIX в. аммиачную воду получали из угля уже в значительных количествах в качестве побочного продукта при производстве светильного газа. Уголь содержит заметные количества сложных органических соединений, в состав которых входят азот и водород. Эти элементы и образуют аммиак при пиролизе угля. На газовых заводах при нагревании без доступа воздуха из одной тонны каменного угля получали до 700 кг кокса и 40 кг аммиачной воды. Однако получаемого таким способом аммиака явно не хватало, поэтому были разработаны химические методы, например, синтез аммиака цианамидным методом (1905 г.), основанным на способности азота при ~1000 °С взаимодействовать с карбидом кальция CaC_2 с образованием цианамида кальция $CaCN_2$. При действии на $CaCN_2$ водяного пара образуются аммиак и карбонат кальция: $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$. Разложение цианамида кальция водой медленно происходит и при обычных температурах. Поэтому им можно пользоваться как азотно-кальциевым удобрением. Тем не менее и этот способ получения аммиака в промышленных масштабах не удовлетворял растущих потребностей в этом соединении. В настоящее время промышленным способом получения аммиака является его прямой синтез из азота и водорода:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2\,NH_3 + 92{,}4\ \text{кДж}.$$

Прямая реакция идёт с выделением энергии и уменьшением объёма. Следовательно, исходя из принципа Ле Шателье, реакцию синтеза NH_3 следует проводить при возможно низких температурах и при высоких давлениях – тогда равновесие будет смещено вправо. Однако скорость реакции при низких температурах ничтожно мала, а при нагревании увеличивается скорость обратной реакции разложения аммиака. Равновесие реакции даже при 700 °С устанавливается слишком медленно для практического её использования. Преодолеть эти затруднения можно путём применения катализатора(порошок железа с активирующими добавками Al_2O_3, K_2O и др.). Промышленное получение аммиака проводят при следующих условиях: температура 500 °С, давление 350 атмосфер (~ 35 МПа), катализатор, выход аммиака ~ 30 % (метод Габера–Боша).

В лабораторных условиях небольшие количества аммиака получают обычно взаимодействием солей аммония со щелочами. Газ собирают в перевернутый кверху дном сосуд, а распознают по запаху или по посинению универсальной индикаторной бумажки, или по белому дыму

NH_4Cl(к), который образуется при поднесении к пробирке с аммиаком стеклянной палочки, смоченной соляной кислотой: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

Молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды с углом H–N–H, равным 107°. Согласно методу валентных связей(ВС), атом азота в молекуле аммиака находится в состоянии sp^3 -гибридизации, причём из четырёх гибридных орбиталей азота три участвуют в образовании трёх σ-связей N–H, а четвёртую орбиталь занимает неподелённая электронная $2s^2$ –пара. Поскольку эта пара электронов находится на сильно вытянутой sp^3 -гибридной орбитали, молекула NH_3 является активным донором неподелённой электронной пары и обладает высокой полярностью (дипольный момент равен 1,46 D, или $0{,}49 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, рис. 4.1).

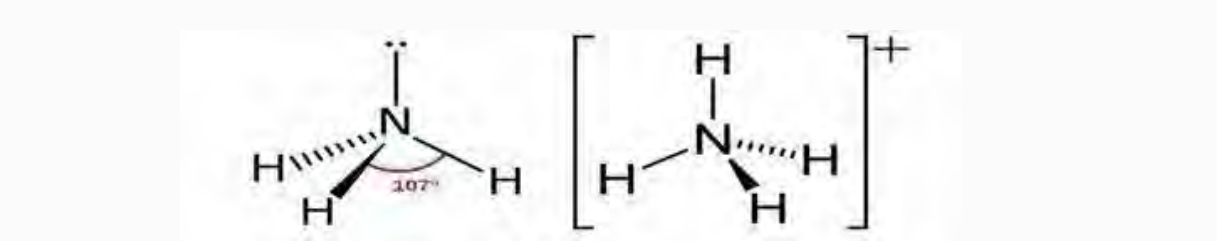

Рис. 4.1 . **Строение молекулы аммиака NH_3 и катиона аммония NH_4^+**

Сравнительно высокая полярность связи N–H приводит к образованию в жидком безводном аммиаке большого количества водородных связей, из-за чего жидкий аммиак, подобно воде и фтороводороду, является сильно ассоциированной жидкостью с довольно высокими температурами плавления и кипения. Жидкий аммиак, как и вода, – хороший ионизирующий растворитель. Собственная ионизация жидкого аммиака ничтожно мала: $2NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$. Константа автопротолиза(ионное произведение) аммиака $[NH_4^+]\cdot[NH_2^-] = 2\cdot10^{-33}$ при –50 °С. Вещества, содержащие в своём составе ионы NH_4^+ (подобно ионам H_3O^+ в воде), ведут себя как кислоты (аммонокислоты), а содержащие ионы NH_2^- (подобно OH^- в воде) – как основания (аммонооснования). Поэтому в жидком аммиаке протекает реакция

$$NH_4Cl + KNH_2 = KCl + 2NH_3$$
кислота основание соль растворитель

подобно тому, как это имеет место в воде: $H_3OCl + KOH = KCl + 2H_2O$.

Аммиак очень хорошо растворим в воде (при обычных условиях в 1 л воды растворяется около 700 л аммиака). Концентрированный водный раствор аммиака (25%-й по массе) называется водным аммиаком или аммиачной водой, а 10%-й раствор аммиака, используемый в медицине, известен как «нашатырный спирт». Столь высокая растворимость обусловлена химическим взаимодействием аммиака с водой: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_3\cdot H_2O$. Образование гидрата аммиака обусловлено возникновением водородной связи за счёт неподелённой $2s^{2-}$ – электронной пары атома азота и положительно поляризованного атома водорода

молекулы воды. Щелочную среду раствора рассматривают как результат ионизации гидрата аммиака с образованием OH^-–ионов. Так как молекула NH_3 сильнее, чем H_2O, акцептирует протон, то происходит ионизация:

$$NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrows [NH_4]^+ + OH^-, \; K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, гидроксид аммония NH_4OH как индивидуальное соединение при обычных условиях не существует. Образование катиона аммония более эффективно происходит при взаимодействии с лучшими, чем вода, донорами протонов – кислотами, например $NH_3 + HCl \leftrightarrows NH_4Cl$

Вследствие слабости аммиака как основания соли аммония в водном растворе подвергаются гидролизу:

$$NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCl$$

или в ионном виде $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$, и среда в растворе соли оказывается кислой. Определить наличие иона аммония NH_4^+ в растворе можно несколькими способами. Очень чувствительной реакцией на ион аммония является реактив Несслера, т.е. раствор комплексной соли $K_2[HgI_4]$ в KOH, который образует с растворами солей аммония краснобурый осадок.

Соли аммония термически неустойчивы. Характер термического разложения аммониевых солей зависит от свойств кислоты, образующей соль. Если кислота нелетуча, то разложение приводит к образованию газообразного аммиака и кислоты: $(NH_4)_3PO_4 \leftrightarrows 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$.

Если же кислота – летучее вещество, то термическое разложение соли

$$NH_4Cl(к) \leftrightarrows NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

сопровождается её синтезом в газовой фазе с образованием белого дыма.

Чем сильнее кислоты, тем устойчивее их аммонийные соли к нагреванию. Так, в ряду $NH_4F \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4Br \rightarrow NH_4I$ термическая устойчивость солей возрастает, а соли аммония очень слабой угольной кислоты в значительной степени разлагаются уже при обычных условиях. Если анион соли является окислителем, то её термическое разложение представляет собой окислительно-восстановительный процесс, например:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2\uparrow + Cr_2O_3\downarrow + 4H_2O\uparrow$$

(опыт «вулкан»). В качестве восстановителя выступает азот N (–3) иона аммония. Эту же низшую степень окисления (–3) имеет азот и в молекуле аммиака, в связи с чем NH_3 проявляет восстановительные свойства. Так, он горит в кислороде $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$.

В присутствии платинового катализатора аммиак окисляется кислородом воздуха, но реакция протекает иначе

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Аммиак реагирует с хлором $2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$ и другими типичными окислителями, например:

$$2NH_3 + 2KMnO_4 = N_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O.$$

Значительно реже аммиак выступает в роли окислителя за счёт атомов Н (+I). Так, жидкий безводный аммиак взаимодействует со щелочными металлами, например $2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$.

Электронно–донорные свойства аммиака определяют его способность выступать в качестве лиганда, образуя широкий круг амминокомплексов с большинством *d*–металлов:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \leftrightarrow Cu(NH_3)_4]SO_4,$$

$$Ni(NO_3)_2 + 6NH_3 \leftrightarrow [Ni(NH_3)_6] (NO_3)_2.$$

Кислородные соединения азота

В кислородных соединениях азот проявляет следующие степени окисления: +1, +2, +3, +4, +5. Рассмотрим некоторые из них. Известны следующие оксиды азота: N_2O, NO, N_2O_2, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5.
За исключением N_2O, все они ядовиты.

4.1.3. Оксид азота (II)

Оксид азота (II) – бесцветный газ, единственный из всех оксидов азота, который можно получить прямым синтезом из простых веществ при температуре 3000 –4000 °С: $½N_2 + ½O_2 = NO$.
Оксид азота (II) образуется во многих реакциях восстановлением разбавленной HNO_3 и растворов нитратов и нитритов:

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow,$$

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NO\uparrow .$$

В промышленности NO получают каталитическим окислением аммиака

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Кратность связи в молекуле NO равна 2,5, и NO термически достаточно устойчивое соединение. Наличие одного непарного электрона в молекуле обеспечивает парамагнетизм оксида азота (II).

С сильными восстановителями оксид азота (II) проявляет окислительные свойства:

$$3CrCl_2 + 3HCl + NO = 3CrCl_3 + NH_2OH,$$

$$SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$$

NO – несолеобразующий оксид, плохо растворимый в воде. Известен *диоксид азота* N_2O_2 Ковалентная модель связей O=N–N=O; нециклический димер оксида азота NO – наиболее стабильный изомер, полученный экспериментально. В кристаллах N_2O_2 молекулы имеют симметрию *C*2*v* : вся структура плоская, с двумя атомами кислорода в цис-положении по отношению к связи N–N.

4.1.4.Оксид азота(III), азотистая кислота, нитриты

Кислота HNO_2 известна только в водных растворах, где она проявляет свойства кислоты средней силы: $HNO_2 \leftrightarrows H^+ + NO_2^-$, $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$. Для

HNO_2 вероятны две таутомерные структуры (рис.4.2) с sp^2 – гибридизацией NO_2^- –аниона.

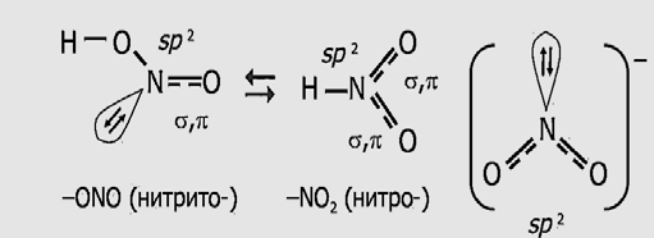

Рис. 4.2 . **Нитрито- и нитротаутомеры азотистой кислоты HNO_2**

Азотистой кислоте соответствует оксид азота (III): $N_2O_3 + H_2O \leftrightarrows 2\,HNO_2$. Кислотный оксид N_2O_3 подвержен термической диссоциации: $N_2O_3 \leftrightarrows NO + NO_2$ ($\Delta G^0 = -14$ кДж). При 25 °С содержание N_2O_3 в смеси газов составляет~10,5 %. При взаимодействии N_2O_3 с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты.

Оксид азота N_2O_3 в больших количествах *высокотоксичен*, сильный окислитель, вызывает тяжелые ожоги кожи. Оксид N_2O_3 — жидкость синего цвета (при н.у.), замерзает при –102 ^{0}С, бесцветный ядовитый газ (при стандартных условиях), в твёрдом виде — светло-синего цвета. Устойчив только при температурах ниже −4 °С. Без примесей NO_2 и NO азотистый ангидрид существует только в твёрдом виде, образуется при охлаждении до −36 °С смеси оксидов азота(II) и (IV). Кристаллы N_2O_3 состоят из стабильной модификации $ONNO_2$ и нестабильной ONONO.

Кислота HNO_2 и ее соли (нитриты) характеризуются *окислительно–восстановительной двойственностью*:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NO,$$

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O,$$

а также подвергаются *диспропорционированию (дисмутации)*:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

4.1.5. Оксид азота (IV)

Оксид азота (IV) – токсичный газ ($t_{пл} = -11{,}2$ °С, $t_{кип} = 21$ °С) бурого цвета, сильный окислитель. Молекула NO_2 парамагнитна, имеет угловую структуру.

Наличие непарного электрона определяет эффективность реакции диспропорционирования NO_2 в водных растворах:

$$NO_2 + NO_2 + H_2O \leftrightarrows HNO_3 + HNO_2,$$

$$NO_2 + NO_2 + 2OH^- \leftrightarrows NO_3^- + NO_2^- + H_2O.$$

В газовой фазе NO_2 проявляет окислительные свойства – в его атмосфере горят сера, фосфор и уголь:

$$C + NO_2 \rightarrow CO_2 + N_2.$$

В лаборатории NO_2 обычно получают по реакции

$$4HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow.$$

Наличие непарного электрона в молекуле NO_2 определяет также димеризацию: $2NO_2 \leftrightarrows N_2O_4$ +55 кДж. *Тетраоксид диазота* , или амил преобладает в жидкости, полученной охлаждением NO_2 .Это летучая ядовитая жидкость с едким запахом окрашена в жёлто-коричневый цвет из-за примеси бурого NO_2. В кристаллическом состоянии при температурах ниже −12 °C чистый N_2O_4 бесцветен и диамагнитен.

В жидкой и газообразной фазах тетраоксид азота N_2O_4 находится в равновесии с NO_2 : при нагревании выше 140 °C полностью диссоциирует до NO_2. Состав смеси зависит от температуры и давления. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону NO_2, при этом сжиженный N_2O_4 окрашивается в бурый цвет, обусловленный окраской NO_2. При увеличении давления при постоянной температуре степень диссоциации N_2O_4 уменьшается.Так, равновесная концентрация NO_2 при температуре кристаллизации (−11 °C) в жидкой фазе составляет 0,01 %, в парогазовой фазе при 135 °C — 99 %. Реагирует с водой с образованием смеси азотной и азотистой кислот. *Сильный окислитель, крайне токсичен и коррозионно активен.* Тетраоксид N_2O_4 широко применяется в ракетной технике в качестве высококипящего *окислителя ракетного горючего*, по степени использования стоит на втором месте после жидкого кислорода[3].

4.1.6. Азотная кислота и нитраты

Азотная кислота HNO_3 – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость(плотность 1,52 г/мл, $t_{пл}$ = – 42 °C, $t_{кип}$ = 83 °C). В результате разложения при нагревании или под действием света азотная кислота приобретает бурый цвет из-за образовагния NO_2:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

Пары азотной кислоты сильно ядовиты. С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях, проявляя свойства сильной кислоты.

Как сильная одноосновная кислота HNO_3 в разбавленных растворах протонирует воду:

$$HNO_3 + H_2O = H_3O^+ + NO_3^-.$$

Азотная кислота обладает *выраженными окислительными свойствами*:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O, \quad E^o_{298} = 0{,}96 \text{ В},$$

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O, \quad E^o_{298} = 0{,}78 \text{ В},$$

причем ***окислителем в HNO_3 является NO_3^-– ион,*** *выделение водорода в реакциях активных металлов с концентрированной HNO_3 не происходит, но наблюдается иногда с разбавленной кислотой* (см. ниже). Концентрированная HNO_3 окисляет большинство металлов и неметаллов. При окислении веществ азотной кислотой, как правило, получается смесь продуктов восстановления в ней азота: NO_2, HNO_2, NO, N_2O, N_2, NH_4NO_3. Запись уравнений окислительно– восстановительных реакций с участием

HNO_3 обычно условна (указывают один продукт восстановления , который преобладает в данных условиях).

Взаимодействие азотной кислоты с металлами определяется следующими факторами: химическая активность металла, концентрация HNO_3 в растворах, температура, дисперсность металла, наличие катализаторов и ингибиторов. При этом наблюдается **общая закономерность:** *глубина восстановления азота в HNO_3 возрастает при повышении химической активности металла и уменьшении концентрации кислоты.* Химические инертные металлы (золото, платина, родий, иридий, тантал и ниобий) не взаимодействуют с азотной кислотой любой концентрации. Малоактивные металлы (медь, серебро, ртуть, палладий), легко растворяющиеся на холоду в безводной и концентрированной HNO_3, только при нагревании взаимодействуют с разбавленной кислотой и не растворяются даже при нагревании в очень разбавленных растворах. В то же время химически более активные металлы(кальций, магний, цинк, бериллий, алюминий, марганец, железо, кобальт) реагируют с азотной кислотой в широком диапазоне ее концентраций.

Состав продуктов восстановления азотной кислоты зависит, прежде всего, от ее концентрации в растворе. Только в концентрированных растворах с содержанием HNO_3 больше 70 мас.% восстановление металлами происходит с образованием практически единственного продукта − оксида NO_2 («бурого газа»). В растворах HNO_3 меньшей концентрации образуются смеси продуктов восстановления, содержащих азот в различных степенях окисления. При этом чем меньше концентрация кислоты в растворе, тем ниже степень окисления азота в продуктах ее восстановления. Однако количественный состав продуктов и сложный механизм последовательно-параллельных реакций HNO_3 с металлами изучены лишь в единичных случаях. Так, анализ продуктов восстановления HNO_3 медью в работе[17] показал, что наблюдаемый расход HNO_3 и количество выделяющихся оксидов азота не соответствуют известной стехиометрии реакций

$$3Cu + 8HNO_3(30\%) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

$$Cu + 4HNO_3(60\%) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

При температурах 20–30 °С продукты восстановления *накапливаются в реакционном растворе в основном в виде HNO_2***.** Повышение температуры до 50 °С и концентрации HNO_3 до 14,8 М(~67%) приводит к разложению HNO_2 и увеличению доли NO_2 в газе [17].

При взаимодействии металлов, расположенных в ряду электро-химической активности левее водорода(их электродный потенциал $E^o<0$) , с азотной кислотой в зависимости от ее концентрации могут образоваться соединения азота со степенью окисления от –3 до +4.

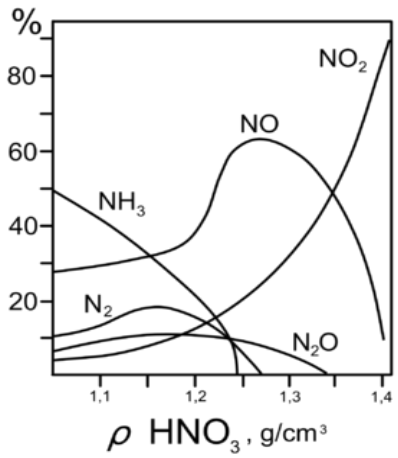

Рис. 4.3. **Влияние плотности водного раствора HNO_3 на состав продуктов ее восстановления железом [1]**

По мере взаимодействия азотной кислоты с металлом ее концентрация в растворе постепенно уменьшается, что приводит к последовательному образованию нескольких продуктов ее восстановления, например, при растворении железа в азотной кислоте образуется смесь соединений от оксида азота (IV) до нитрата аммония (рис. 4.3).

В зависимости от концентрации кислоты образуются не только различные продукты восстановления азота, но и различные продукты окисления железа:

$$4Fe + 10HNO_3\,(2\%) = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

$$Fe + 4HNO_3\,(25\text{-}30\%) = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Концентрированная холодная азотная кислота пассивирует компактные алюминий, титан, хром, железо, кобальт, свинец и бериллий. Это происходит в основном за счёт оксидной плёнки, которой покрыты данные металлы. При нагревании, добавлении воды или амальгамировании (покрытие ртутью) перечисленных металлов реакция с азотной кислотой идёт, так как оксидная плёнка на поверхности металлов разрушается.

В концентрированной азотной кислоте происходит самоионизация:

$$2HNO_3 \leftrightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O.$$

В большинстве окислительно-восстановительных реакций катион нитрония NO_2^+ восстанавливается до бурого газа NO_2. Безводная 100-%-ная азотная кислота и ее концентрированные растворы, содержащие катионы нитрония NO_2^+, но полностью очищенные от оксида NO_2, вообще не вступают во взаимодействие в момент контакта с типичными восстановителями(цинк, магний, йодоводород, сероводород, оксид серы(IV), арсин, фосфин). В то же время кислота, содержащая NO_2, бурно окисляет эти восстановители. Реакции с участием азотной кислоты, очищенной от NO_2, начинаются лишь по истечении скрытого периода с накоплением необходимого для начала реакции количества NO_2 за счет

разложения HNO_3. Таким образом, *окислительное действие азотной кислоты* в очень концентрированных(80-100%) и концентрированных(50–80% HNO_3)растворах *определяется фактически окислительными свойствами NO_2 как продукта разложения HNO_3* на промежуточных стадиях. Часть образующегося NO_2 вследствие ограниченной его растворимости в азотнокислых растворах выделяется из них в виде бурого газа, а остающийся в растворе NO_2 участвует в циклических процессах, скорость которых резко возрастает вследствие увеличения концентрации NO_2(*автокатализ*).Это проявляется при взаимодействии HNO_3 с сильными восстановителями − тонкодисперсными металлами, фосфором, иодидами и сульфидами. В результате автокатализа реакция ускоряется настолько, что происходит взрыв или воспламенение[13].

В растворах с концентрацией 2 моль/л(12 %) и ниже азотная кислота находится исключительно в виде ионов H_3O^+ и NO_3^-, поэтому ее окислительные свойства в таких растворах определяются *нитрат*-анионами и катионами *гидроксония.* Отсюда следует, что металлы, расположенные в ряду активности левее водорода, *способны вытеснять* H_2 *из разбавленных и очень разбавленных растворов азотной кислоты, содержащих катионы* H_3O^+. Однако в большинстве учебников неорганической химии утверждается, что при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется. Следует уточнить, что это утверждение справедливо только в случаях взаимодействия металлов с очень концентрированными и концентрированными растворами HNO_3. В реакциях разбавленной азотной кислоты с активными металлами, например магнием, образуются газовые смеси, состоящие из H_2, NO, N_2O и N_2, относительное содержание которых изменяется в зависимости от массовой доли кислоты и мольного соотношения реагентов (рис. 4.4).

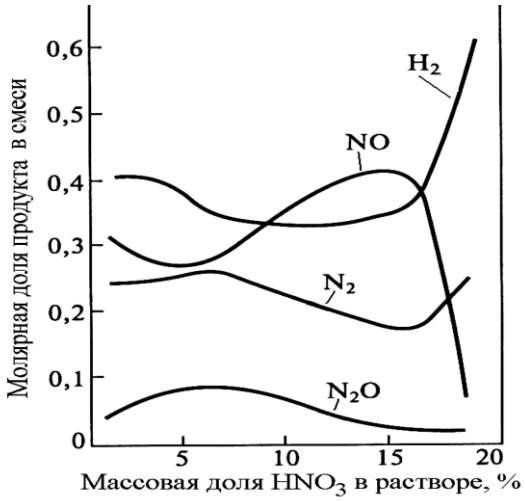

Рис. 4.4. **Зависимость состава смесей газообразных продуктов восстановления азотной кислоты магнием от ее массовой доли в растворе [18].**

Образующийся атомарный водород участвует в параллельных процессах рекомбинации молекулярного водорода и восстановления NO_3^- –ионов:

$$2H^o = H_2\uparrow, \quad H^+ + NO_3^- + 3H^o = NO\uparrow + 2\,H_2O.$$

По кинетическим причинам скорость восстановления нитрат-анионов атомарным водородом больше скорости рекомбинации H_2**.** Поэтому при увеличении концентрации кислоты относительное содержание водорода в выделяющихся газовых смесях уменьшается, а доля азотсодержащих продуктов возрастает.По мере уменьшения восстановительной активности металлов содержание водорода в выделяющихся газах снижается. Так, при растворении кобальта и олова в охлажденных растворах с массовой долей 5 % HNO_3 образуются газовые смеси N_2O, N_2 и H_2 с объемной долей водорода 4,7 и 3,6 % соответственно[13].

Малоактивные металлы, расположенные в ряду активности правее водорода, с очень разбавленными растворами HNO_3(5% и ниже) не реагируют, так как их атомы не окисляются ионами H_3O^+. Одновременное образование наряду с водородом нескольких азотсодержащих продуктов при восстановлении азотной кислоты в разбавленных растворах свидетельствует о многостадийности сложного процесса восстановления ионов NO_3^-.

Знание механизма процесса восстановления HNO_3 и свойств интермедиатов дает возможность управлять его протеканием, регулировать состав продуктов, что особенно важно для химической технологии. Например, можно ослабить или вовсе свести к минимуму окислительное действие азотной кислоты в концентрированных и очень концентрированных ее растворах добавлением небольших количеств карбамида или сульфаминовой кислоты (*ингибиторов окисления*).

Азотная кислота окисляет неметаллы, при этом азот обычно восстанавливается до NO_2 или NO :

$$P + 5HNO_3(60\%) = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O,$$

$$3P + 5HNO_3(30\%) + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow,$$

$$S + 6HNO_3(60\%) = H_2SO_4 + 6\,NO_2\uparrow + 2H_2O,$$

$$S + 2HNO_3(40\%) = H_2SO_4 + 2NO\uparrow,$$

$$I_2 + 10HNO_3(70\%) = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Обобщенные сведения о составе наиболее вероятных азотсодержащих продуктов восстановления HNO_3 в ее растворах представлены в табл. 4.1.

Ещё большим окислительным действием, чем HNO_3, обладает смесь концентрированных соляной и азотной кислот (3:1 по объему), называемая **«царская водка».** Увеличение окислительного действия этой смеси

обусловлено атомарным хлором, образующимся при взаимодействии HCl и HNO_3:

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + 2Cl^o + 2H_2O,$$

$$NOCl \rightarrow NO + Cl°,$$

или суммарно: $HNO_3 + 3HCl \rightarrow NO + 3Cl° + 2H_2O$.

Таблица 4.1

Основные продукты восстановления азотной кислоты металлами и неметаллами[13]

$w(HNO_3)$, %	Металлы				Неметаллы
	Li–Cs, Ca–Ba, Mg, Al*	Mn, Zn, Cr*, Fe*, Cd, Co*, Ni*, Sn, Pb*	Bi,Cu,Ru,Hg, Ag, Rh,Pd	Ir, Pt, Au	B,C,Si, P,As, S, Se, Te, I
	активные	средней активности	малоактивные	благородные	
80–100	NO_2	NO_2	NO_2	–	NO_2
40–75	N_2O	NO	NO_2	–	NO_2
10–35	N_2	N_2O	NO	–	NO
< 5	NH_4NO_3	N_2	–	–	–

* Металлы, пассивирующиеся в очень концентрированных холодных растворах азотной кислоты

Образование атомарного хлора при нагревании «царской водки» приводит к растворению в ней благородных металлов:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O,$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

Нитрат–ион в нейтральной среде окислительные свойства практически не проявляет:

$$NO_3^- + H_2O + e^- = NO_2 + 2OH^-, \; E^0 (NO_3^-/NO_2) = -0{,}88 \text{ В}.$$

Однако при сплавлении нитраты также обладают окислительной активностью:

$$Cr_2O_3 + 6NaNO_3 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6NaNO_2 + 2H_2O.$$

Большинство нитратов хорошо растворимы в воде. Их термическая устойчивость зависит от природы катиона. Нитраты активных металлов (до Mg) разлагаются до нитритов:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2;$$

менее активные металлы (от Mg до Cu) образуют оксиды:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2;$$

нитраты благородных металлов – свободные металлы:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Нитрат аммония при небольшом нагревании разлагается по реакции

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O,$$

а при детонации происходит взрыв $2NH_4NO_3 = 2N_2 + O_2 + 4H_2O$.
Сульфат аммония при нагреве разлагается в соответствии с уравнением

$$(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3.$$

Лабораторная работа №3

Соединения азота

Опыт 1. *Открытие катиона аммония.* В пробирку налейте около 1 мл раствора хлорида аммония и добавьте 1 мл раствора щелочи. Пробирку нагрейте в пламени спиртовки. К отверстию пробирки поднесите влажную красную лакмусовую бумажку. Объясните наблюдаемые результаты.

Опыт 2**(** в вытяжном шкафу).*Образование солей аммония.*Одну чистую стеклянную палочку опустите в концентрированный раствор аммиака, вторую – в концентрированный раствор соляной кислоты. Палочки поднесите друг к другу, не касаясь. Наблюдайте образование «белого дыма».

Опыт 3. *Разложение солей аммония.* а) В сухую пробирку поместите немного кристаллического хлорида аммония. Пробирку нагрейте. Наблюдайте образование белого налета на стенках пробирки.
б) В сухую пробирку поместите немного кристалликов сульфата аммония. Нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Поднесите влажную лакмусовую бумажку к отверстию пробирки. После охлаждения пробирки добавьте в нее воду и несколько капель лакмуса(или универсального индикатора). Что наблюдается? Объясните.
в) В сухую пробирку поместите несколько кристалликов дихромата аммония. Нагрейте до начала реакции.
Сделайте вывод о термической устойчивости солей аммония.

Опыт 4. *Гидролиз солей аммония.* С помощью универсальной индикаторной бумаги (или синей лакмусовой) определите реакцию среды растворов: а)сульфата аммония; б) хлорида аммония.

Опыт 5. *Образование аммиачных комплексов.* Возьмите две пробирки. В первую налейте 1 мл раствора соли меди (II), во вторую – столько же раствора хрома(III). К ним по каплям прилейте разбавленный раствор аммиака до образования осадков соответствующих гидроксидов (отметьте цвет осадков). Далее прилейте концентрированный раствор аммиака до растворения осадков. Отметьте цвет растворов. Напишите уравнения реакций, принимая во внимание, что координационное число меди равно 4, а хрома (III) – 6.

Опыт 6. *Получение азотистой кислоты.* В пробирку насыпьте немного нитрита натрия, добавьте 2 мл воды и разбавленной серной кислоты.

Наблюдайте окраску раствора и газов над ним на белом фоне. Объясните результаты наблюдений.

Опыт 7. *Окислительно–восстановительные свойства нитрит–иона.* В две пробирки налейте раствор нитрита натрия, в каждую добавьте несколько капель серной кислоты, а далее в первую – раствор перманганата калия (что происходит с перманганатом?), во вторую – раствор йодида калия. Для определения продукта реакции во второй пробирке добавьте немного крахмала.

Опыт 8. *Гидролиз нитритов.* С помощью универсальной индикаторной бумаги (или красной лакмусовой) определите реакцию среды в растворе предлагаемого нитрита.

Опыт 9. *Окислительные свойства азотной кислоты.* Возьмите две пробирки. В одну положите кусочек меди, в другую –кусочек цинка. Пробирку с медью подогрейте. Укажите цвет образующегося газа до соприкосновения с воздухом. В пробирке с цинком через 15 мин попытайтесь открыть катион аммония. Для этого добавьте в пробирку щелочь и нагрейте, к отверстию пробирки поднесите влажную красную лакмусовую бумажку, которая должна изменить цвет.

Составьте уравнения происходящих реакций.

Опыт 10. *Окисление серы концентрированной азотной кислотой.* Поместите в пробирку маленький кусочек серы и обработайте 4–5 каплями концентрированной азотной кислоты при осторожном нагревании. Какой из оксидов азота преобладает в выделяющемся газе? После охлаждения содержимого пробирки перенесите 1–2 капли полученного раствора с помощью пипетки в другую пробирку и добавьте 2–3 капли раствора хлорида бария. Напишите уравнения реакций. Какую функцию выполняет сера при взаимодействии с азотной кислотой?

4.2. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

4.2.1. Общая характеристика фосфора

Как и для других *p*–элементов III периода, увеличение радиуса атома P по сравнению с N, приводит к sp^3–гибридизации валентных орбиталей атома фосфора. Это определяет появление аллотропных модификаций фосфора как простого вещества. Так, объединение четырех атомов фосфора с образованием тетраэдрических молекул P_4 приводит к существованию белого фосфора с молекулярной кристаллической решеткой.

Объединение атомов фосфора в полимерные двухмерные слои $(P_2)_n$ с пирамидальным расположением связей и атомной слоистой структурой характерно для черного фосфора. Существует несколько форм красного полимерного фосфора. Различное строение аллотропных модификаций фосфора определяет и различные физико–химические свойства.

Полимерная структура черного и красного фосфора приводит к низкой химической активности этих форм, высоким температурам кипения и плавления, низкой растворимости как в полярных, так и неполярных растворителях. Белый фосфор – мягкое, легкоплавкое и летучее вещество($t_{пл}$=44°С), хорошо растворимое в сероуглероде, самовозгорающееся на воздухе при 50 ^{0}С и чрезвычайно ядовитое. В молекуле P_4 связи Р–Р (энергия связи 200 кДж/моль) довольно легко разрываются. Этим объясняется высокая химическая активность белого фосфора и склонность переходить при хранении и нагревании в более стабильные полимерные и неядовитые модификации красного и черного фосфора с выделением энергии соответственно 18 и 39 кДж/моль ат. Р.

Находясь в промежуточной степени окисления (0), фосфор проявляет *окислительно–восстановительную двойственность*, взаимодействуя при нагревании как с типичными окислителями (O_2, S, Hal_2), так и с типичными восстановителями (Na, Mg). В щелочной среде фосфор склонен к реакциям *диспропорционирования*:

$$2P_4^0 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(P^{+1}O_2H_2)_2 + 2H_3P^{-3}.$$

Для получения фосфора используют пирометаллургический процесс:

$$2Ca_3(PO_4)_2\,(т) + 10C(т) + 6SiO_2(т) = 6CaSiO_3(т) + 10CO(г) + P_4(г).$$

Окислительные свойства фосфора проявляются при взаимодействии с типичными восстановителями, при этом образуется фосфид со степенью окисления фосфора -3: $P + 3Na = Na^+{}_3P^{-3}$.

4.2.2. Оксиды, оксокислоты фосфора и их соли

Для фосфора известны оксиды фосфора (III) и фосфора (V). Наиболее характерная для фосфора sp^3–гибридизация определяет существование оксидов фосфора в виде нескольких аллотропных модификаций, построенных для Р (III) из пирамидальных структурных единиц $PO_{3/2}$. Так, объединение четырех структурных единиц через атомы кислорода приводит к образованию оксида фосфора (III) с молекулярной кристаллической решеткой, в узлах которой находятся молекулы P_4O_6. Оксид фосфора (III)– белая кристаллическая масса с $t_{пл}$ = 23,8 °С.

Аллотропные модификации оксида фосфора (V) обусловлены различным расположением тетраэдрических структурных единиц $OPO_{4/2}$. В парообразном состоянии этот оксид имеет состав P_4O_{10}, молекула которого содержит четыре тетраэдра PO_4, каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода. Известны также и другие аллотропные модификации оксидов фосфора (III) и (V) с полимерной структурой[1,12].

Оксид фосфора (V) образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде. Это белая снегоподобная, очень гигроскопичная масса. P_2O_5 – эффективное обезвоживающее средство, может удалять химически связанную воду из кислот HNO_3 и H_2SO_4.

Ковалентный характер химической связи Р–О в оксидах фосфора определяет их кислотные свойства: взаимодействие с водой, основаниями, основными оксидами. Неустойчивость соединений фосфора в промежуточной степени окисления (+3) при нагревании часто приводит к протеканию реакции диспропорционирования:

$$P_4O_6 + 6H_2O \leftrightarrows 4H_2[PHO_3] \text{ (на холоде)},$$

$$P_4O_6 + 6H_2O \leftrightarrows PH_3 + 3H_3PO_4 \text{ (при нагревании)}.$$

4.2.3. Фосфорсодержащие кислоты

Водородное соединение гипофосфит–(фосфинат–)иона *фосфорноватистая (фосфиновая) кислота* $H[PH_2O_2]$ и ее производные могут служить примером соединений фосфора в положительной степени окисления (+1) . $H[PH_2O_2]$ – твердое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и проявляющее в водном растворе слабые свойства одноосновной кислоты:

$$H[PH_2O_2] \leftrightarrows H^+ + PH_2O_2^- , \ K_a = 7{,}9\cdot10^{-2}.$$

Большинство гипофосфитов (фосфинатов) – хорошо растворимые вводе соединения.

Кислота $H[PH_2O_2]$ и ее соли – сильные восстановители. Они могут быть применены в качестве восстановителей при химическом никелировании:

$$NiCl_2 + Na[PH_2O_2] + 2H_2O \leftrightarrows Ni + H_3PO_4 + HCl + NaCl + H_2.$$

При нагревании гипофосфиты подвергаются диспропорционированию:

$$3H[PH_2O_2] \leftrightarrows PH_3 + 2H_2[PHO_3].$$

Фосфористая (фосфоновая) кислота и ее производные содержат атом фосфора в степени окисления +3. В обычных условиях – это бесцветное, гигроскопичное, легко растворимое в воде твердое соединение. Установлено, что только два атома водорода из трех, входящих в молекулы фосфористой кислоты, могут замещаться на катион металла; в ней имеется связь Р –Н, обнаруженная спектральными методами(рис.4.5).

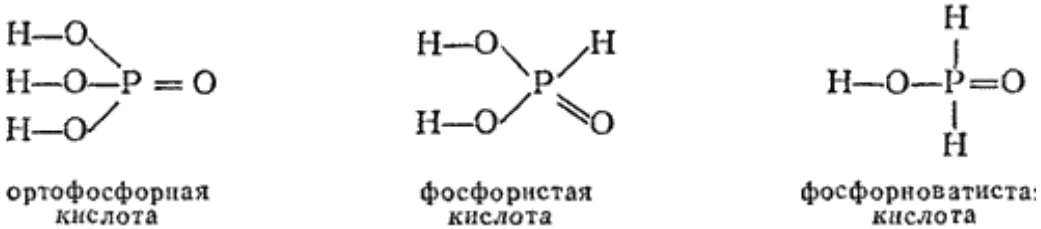

Рис. 4.5. **Строение молекул ортофосфорной, фосфористой и фосфорноватистой кислот**

Отсюда следует, что фосфористая кислота двухосновна:

$$H_2[PHO_3] \leftrightarrows H^+ + H[PHO_3]^- , \ K_{a1} = 1{,}6\cdot10^{-3},$$

$$H[PHO_3]^- \leftrightarrows H^+ + [PHO_3]^{2-}, \ K_{a2} = 6{,}3\cdot10^{-7}.$$

Кислоту $H_2[PHO_3$ получают гидролизом: $PCl_3 + H_2O \leftrightarrows H_2[PHO_3] + 3HCl$ или при взаимодействии P_4O_6 с холодной водой: $P_4O_6 + 6H_2O \leftrightarrows 4H_2[PHO_3]$.

Кислота $H_2[PHO_3]$ и ее соли (фосфиты) – сильные восстановители:

$$HgCl_2 + H_2[PHO_3] + H_2O \leftrightarrows H_3PO_4 + Hg + 2HCl.$$

Соответствующие оксиду фосфора (V) оксофосфаты весьма разнообразны. Так, при растворении оксида фосфора (V) в воде происходит последовательное образование различных полифосфорных кислот($H_4P_4O_{12}$, $H_5P_3O_{10}$, $H_4P_2O_7$).

Переход полимерных форм в ортофосфорную кислоту ускоряется при нагревании и в присутствии сильных кислот. Простейшим представителем фосфорных кислот является *ортофосфорная кислота* H_3PO_4. В твердом и жидком состояниях ($t_{пл}$ = 42 °C) молекулы H_3PO_4 ассоциированы за счет водородных связей. В водном растворе кислота диссоциирует по трем ступеням:

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-,\ K_{a1} = 7{,}5\cdot10^{-3},$$
$$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-},\ K_{a2} = 6{,}3\cdot10^{-8},$$
$$HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-},\ K_{a3} = 1{,}3\cdot10^{-12}$$

и образует три типа солей: дигидрофосфаты, гидрофосфаты и фосфаты.

85%–й раствор фосфорной кислоты в промышленности может быть получен при обработке природных фосфатов серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \leftrightarrows 3CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Кислота может быть получена также при гидролизе соединений фосфора (V): $POCl_3 + 3H_2O \leftrightarrows 3HCl + H_3PO_4$,

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S.$$

Большинство фосфатов плохо растворяются в воде, кроме солей натрия, калия и аммония. Высокая устойчивость соединений фосфора в степени окисления +5 приводит к низкой окислительной активности[1].

Вопросы и задания к практическому занятию

1. Кратко охарактеризуйте физические свойства простых веществ азота и фосфора.
2. Укажите наиболее характерные степени окисления азота. Приведите примеры соединений.
3. Используя метод молекулярных орбиталей, рассмотрите образование химической связи в частицах N_2^0, Укажите изменение порядка , энергии и длины связи при переходе от N_2^- к $N_2^{+\cdot}$
4. Поясните, чем объясняется химическая инертность молекулярного азота, и какими способами можно перевести его в активное состояние? Какие соединения азота можно получить путем непосредственного связывания (фиксации) атмосферного азота?
5. Укажите наиболее характерные степени окисления фосфора. Приведите примеры соединений.
6. Перечислите полиморфные модификации фосфора. Какая модификация фосфора термодинамически стабильная? Какая модификация выбрана как

стандартное состояние? Почему белый фосфор обладает более высокой химической активностью?
7. При высокой температуре азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды. Приведите примеры основных, кислотных и амфотерных нитридов.
8. Опишите строение молекулы аммиака и объясните высокую полярность молекулы, выраженную склонность к донорно–акцепторному взаимодействию и щелочную реакцию его раствора. Какие равновесия устанавливаются в водных растворах аммиака?
9. Чем объясняется различный характер разложения солей аммония при нагревании? Приведите примеры уравнений реакций.
10. Приведите уравнение самоионизации жидкого аммиака. Какие соединения в жидком аммиаке являются кислотами, а какие основаниями?
11. Перечислите все оксиды азота. Какие из них проявляют кислотные свойства? Приведите примеры уравнений реакций.
12. Промышленные и лабораторные способы получения оксидов азота. Какие из оксидов можно получить прямым взаимодействием из простых веществ?
13. Какое строение имеет молекула азотистой кислоты? Какие реакции используют для получения этой кислоты и ее солей?
14. Какие реакции используются при промышленном и лабораторном получении азотной кислоты?
15. Чем объясняется различный характер разложения нитратов? Приведите примеры соответствующих реакций. Какие продукты образуются в результате восстановления азотной кислоты. Какие факторы на это влияют?
16. Что называется «царской водкой»? Чем обусловлена ее более сильная окислительная способность по сравнению с азотной кислотой? Приведите примеры уравнения реакций взаимодействия металлов с царской водкой.
17. Как получают фосфор из природных соединений? Приведите уравнение соответствующей реакции.
18. Какое строение имеют оксиды фосфора P_4O_6 и P_4O_{10}? Приведите примеры химических реакций с этими оксидами.
19.Охарактеризуйте термическую устойчивость и окислительную способность ортофосфорной кислоты. Поясните, почему ортофосфорная кислота в отличие от азотной не обладает окислительными свойствами? ($E°(H_3PO_4/H_3PO_3) = -0{,}28$ В, $E°(HNO_3/HNO_{2)} = +0{,}94$ В).
20. Каковы состав, строение, основность фосфорноватистой (фосфиновой) и фосфористой (фосфоновой) кислот? Приведите уравнения реакций получения указанных кислот и их солей. Опишите их окислительно–восстановительные свойства.

5. *p*-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

Теоретическая часть

5.1.Общая характеристика элементов IVA группы

В IVA группе находятся *p*-элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Все они в невозбужденном состоянии имеют на валентных *s*- и *p*- подуровнях 4 электрона. В табл. 5.1 приведены некоторые физико-химические константы элементов IVA группы. При переходе от углерода к свинцу возрастают радиусы атомов и ионов, а также плотность простых веществ. В противоположность этим параметрам энергия ионизации уменьшается, что приводит к усилению металлических свойств и ослаблению неметаллических свойств рассматриваемых *p*- элементов. Так, углерод, который имеет заметно большее значение энергии ионизации – 11,26 эВ, является типичным неметаллом. Кристаллические модификации кремния и германия являются полупроводниками, но белое олово и свинец – металлы.

Из рассматриваемых *p* -элементов наиболее представлен в природе кремний(~ 28 % мас.), занимающий второе место по распространенности в земной коре (литосфере) после кислорода, затем следует углерод (0,15 %), олово, свинец и германий.

5.2. Простые вещества

Для большинства *p* - элементов IV группы характерна аллотропия. Так, для углерода известны следующие аллотропные модификации: алмаз, графит, карбины и фуллериты(фуллерены). Алмаз и графит представляют собой примеры типичных атомных кристаллов, однако алмаз имеет каркасную тетраэдрическую структуру с кубической элементарной ячейкой и sp^3-гибридными ковалентными σ –связями C–C , а у графита – слоистая гексагональная структура с $\sigma\pi$ – связями (sp^2 – гибридизация, валентные углы 120^0, рис.5.1)

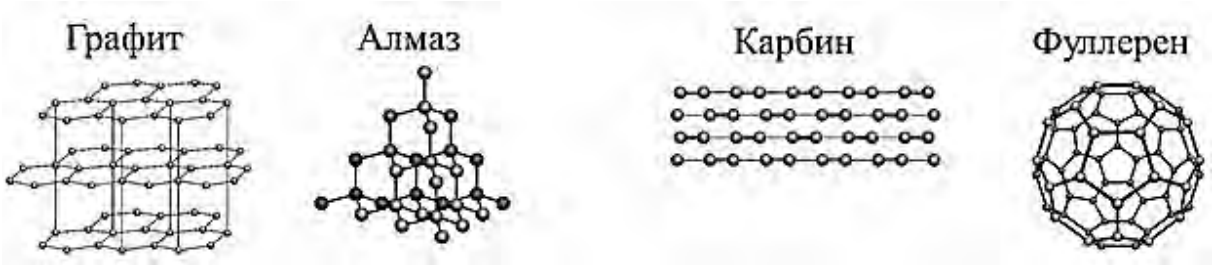

Рис. 5.1. **Структуры графита, алмаза, карбина и фуллерена.**

Делокализация π-связи в макромолекулах (слоях) графита определяет его темно-серый цвет, электропроводность, металлический блеск и заметную химическую активность. Графит окисляется фтором с образованием химически инертного фторида CF, а алмаз при нагревании образует с фтором газ CF_4.

Графит применяется как конструкционный материал, твердая смазка, основа угольных электродов и адсорбентов, в виде кокса в металлургии и

химической промышленности. Одноатомные слои графита – *графен* – материал с уникальными свойствами сверхвысокой прочности, проводимости и стабильности(А.Гейм и К. Новосёлов, Нобелевская премия по физике,2010).

Алмаз – самый твердый драгоценный камень – встречается в природе в виде бесцветных или окрашенных хрупких кристаллов с характерным сильным блеском и высоким показателем преломления. Тверже алмаза минерал чаоит, некоторые фуллериты и на 60 % специально обработанный минерал лонсдейлит (гексагональный алмаз).

Таблица 5.1

Характеристика *p*- элементов IV группы и их простых веществ[8]

Элемент	$_{6}$C	$_{14}$Si	$_{32}$Ge	$_{50}$Sn	$_{82}$Pb
Атомная масса	12,011	28,086	72,59	118,69	207,19
Валентные электроны	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Ковалентный радиус атома, нм	0,077	0,117	0,122	0,140	–
Энергия ионизации I' ($Э - \bar{e} = Э^+$), эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Сродство к электрону F'($Э + \bar{e} = Э^-$), эВ	1,26	1,22	1,11	1,23	0,36
Ширина запрещенной зоны при 0 К ΔE, эВ	5,7 (алмаз)	1,12	0,78	0,08 (α - Sn)	– (металл)
Плотность, г/см^3	3,52 (алмаз)	2,33	5,33	7,28 (β -Sn)	11,34
Твердость по шкале Мооса	10 (алмаз)	7	6,3	1,8 (α - Sn)	1,5
$t_{пл}$, ^{o}C	3750 (графит)	1415	938	232	327
Электродный потенциал E^o_{298}, В ($Э^o = Э^{2+}_{(р)} + 2\bar{e}$)	–	–	0,05	−0,136	− 0,126
ΔH^o_{298},атомиз, кДж/моль	716(алмаз)	469	383	301(β--Sn)	198
Энергия связи Э−Э в кристалле, кДж/моль	358(алмаз)	234	192	150	~100

Жесткие и прочные ковалентные связи и соответственно высокая энергия атомизации (716 кДж/ моль) сочетаются в кристаллах алмаза с тетраэдрической координацией и низкой плотностью упаковки атомов (34 объем.%). Синтетические алмазы получают в основном из графита при высоких температурах 1200 – 1600 ºС и давлениях 4,5−8 гПа или путем наращивания на алмазные затравки при низком давлении 130−650 кПа.

Технические алмазы используют для изготовления резцов, сверл, шлифовальных дисков и порошков, фильер, коронок и др. Из природных алмазов (до 200 и более карат, 1 карат = 0,2г) изготавливают бриллианты.

Сравнительно недавно открыты новые аллотропные формы углерода: *карбины* (А. М. Сладков и др., 1960г.) и *фуллериты*, состоящие только из молекул *фуллеренов* C_{60}, C_{70} и др. (Р. Керл, Р. Смолли и Г. Крото, 1985г., Нобелевская премия по химии в 1996г.), сначала синтезированные и позднее обнаруженные в природе (в минералах чаоит, графит, шунгит и др.).Термин «фуллерит» используется также для химических соединений фуллеренов (C_{60}, C_{70} и т.д.) с другими атомами и молекулами.

В отличие от алмаза и графита *α-карбин* (*полиин*) и *β-карбин* (*поликумулен*) состоят в основном из прямолинейных цепочек

$$-C \equiv C - C \equiv C - \qquad (\alpha\text{-карбин}),$$
$$=C = C = C= C= \qquad (\beta\text{-карбин}),$$

в которых каждый атом углерода образует две σ- и две π- связи, находясь в состоянии *sp*- гибридизации. При озонировании в водной среде полиин превращается в щавелевую кислоту, а поликумулен – в угольную кислоту или CO_2. Карбины получены в виде белых монокристаллов, белых или темных поликристаллов и аморфных порошков. Из сравнения энтальпий сгорания α-карбина (− 360кДж/моль), графита (− 393,5 кДж/моль) и алмаза (−395,3 кДж/моль) следует, что термодинамически стабилен α-карбин. Для карбинов характерны низкая плотность (1,9– 3,3 г/см^3), полупроводниковые свойства, фотопроводимость до 500ºС, оптическая активность и химическая стойкость (в кипящей смеси HNO_3 и H_2SO_4, в атмосфере Cl_2 до 800 ºС).

Фуллериты в отличие от других модификаций углерода являются не полимерными, а *молекулярными кристаллами*, состоящими исключительно из каркасных замкнутых молекул фуллеренов сферической или сфероидной формы с четным числом атомов углерода (n= 20, 28, 32, 60, 70, 76, 90), расположенных в вершинах правильных пятиугольников и шестиугольников (число последних равно (n–20)/2). Наиболее стабилен и изучен фуллерит в виде темного порошка из молекул C_{60} с примесью молекул C_{70}, обнаруженных в продуктах конденсации паров углерода, образованных при действии на графит лазерного луча в глубоком вакууме. Молекула C_{60} – это усеченный по вершинам икосаэдр (20 граней в форме правильного треугольника) так, что образуется полиэдр из 32 граней в форме правильных изолированных пентагонов (12 граней) и гексагонов (20 граней), напоминающий кожаный футбольный мяч.

Открытие фуллеренов с поворотными осями симметрии *пятого порядка*, запрещенными классической кристаллографией, усугубило кризис кристаллографии, вызванный открытием *квазикристаллов* с необычной симметрией по закону «золотой пропорции» (Д. Шехтман, 1984г., Нобелевская премия по химии в 2011г.).

Плотность фуллерита C_{60} весьма низкая (1,65 г/см^3), так как насыщенные молекулы C_{60} полые (диаметр внутренней сферы~0,7нм) и свободно вращаются в гранецентрированной кубической решетке с межмолекулярным расстоянием ~ 1нм и координационным числом 12. Атомы углерода в фуллерене C_{60} образуют две простые (0,145нм) и одну двойную связь (0,139нм) с координационным числом 3, как и в слоях графита(sp^2−гибридизация).При высоких давлениях фуллерит C_{60} становится твердым как алмаз, но сгорает в O_2 при более низкой температуре (соответственно 230 и 900 ºС).Поликристаллический фуллерит превращается в алмаз при комнатной температуре и давлении ~ $2\cdot10^5$ атм.

Уникальной особенностью фуллерита C_{60} является его способность к образованию истинных растворов с углеводородами и сероуглеродом, а также устойчивых золей с водой. Последние перспективны для применения в медицине и химии в качестве мощных антиоксидантов, каталитически уничтожающих свободные радикалы. Интерес представляют *углеродные нанотрубки* диаметром 1нм и более на основе фуллеренов и графитовых слоев для развития нанотехнологий (миниатюрные газовые сенсоры и аккумуляторы, зондовые микроскопы и т.д.). На основе фуллеренов синтезировано более трех тысяч новых соединений фуллеритов. Кристаллическая пленка $RbTlC_{60}$ становится сверхпроводником уже при 43К. Молекулы C_{60} являются основой полимерной цепи «нити жемчуга». Фуллериты перспективны как твердые смазки и сорбенты при сверхнизких и высоких температурах.

Электронный вертикальный аналог углерода *кремний* существует в виде аморфной и основной кристаллической модификации со структурой алмаза. Монокристаллы кремния особой чистоты (после зонной плавки и рафинирования) широко используются в полупроводниковой технике и электронике (диоды, транзисторы, фоторезисторы), а также в производстве солнечных батарей и в качестве основы силиконов для легирования сталей и других сплавов. Кристаллические германий и α-Sn (серое олово ниже 13ºС) имеют структуру алмаза и являются полупроводниками.

5.3. Химические свойства углерода и кремния

Элементы главной подгруппы IV группы имеют в химических соединениях степень окисления от −4 до +4. Кроме свинца, для них устойчива степень окисления +4 и менее характерна +2. *В атоме углерода число валентных электронов ($2s^2 2p^2$) равно числу валентных орбиталей (одна 2s- и три 2p-орбитали).*Эта особенность является основной причиной устойчивости связи С−С и исключительной склонности углерода к

образованию гомоцепей. Координационное число углерода в соответствии с типом гибридизации атомных орбиталей *sp, sp^2 и sp^3* принимает значения 2 (карбин, CO_2), 3 (графит, фуллерены, CO_3^{2-}) и 4 (алмаз, $CHal_4$). Наличие в атоме кремния вакантных 3*d*− орбиталей повышает координационное число кремния в соединениях до 6 (стишовит SiO_2, $[SiF_6]^{2-}$, sp^3d^2-гибридизация). *Однако для кремния характерны тетраэдрическая координация и sp^3−гибридные связи (кристаллы Si, SiO_2, SiC, газ SiH_4) и в отличие от углерода не характерны sp− и sp^2− гибридные состояния*. Элементы IV группы реагируют с большинством окислителей, образуя оксиды, кислоты и соли в зависимости от химической активности окислителя и условий реакции:

$$Э + O_2 \xrightarrow{t\,^\circ C} ЭO_2\ ,\ Э = C, Si, Ge, Sn;$$

*Здесь и ниже величина ΔG^o рассчитана для T=**298K***.

$$Pb\ (к) + ½\ O_2\ (г) = PbO\ (красн.),\ \Delta G^o = -189\ кДж\ ,$$

$$Э + 2\ Hal_2 = ЭHal_4\ ,\ Hal = F, Cl\ .$$

При обычной температуре элементный углерод инертен (реагирует лишь с фтором). При высокой температуре углерод реагирует с многими неметаллами и оксидами, проявляя свойства восстановителя:

$$C\ (графит) + O_2\ (г) \xrightarrow{650^\circ C} CO_2\ (г),\ \Delta G^o = -394кДж\ ,$$

$$C\ (графит) + ½\ O_2\ (г) \xrightarrow{1000^\circ C} CO\ (г),\ \Delta G^o = -\ 137кДж\ ,$$

$$C\ (графит) + S_2\ (пар) \xrightarrow{800^\circ C} CS_2\ (пар),\ \Delta G^o = +\ 67кДж\ ,$$

$$2C\ (т) + N_2 = C_2N_2 - 308кДж\ ,$$

$$C\ (т) + Si\ (т) \xrightarrow{1250^\circ C} CSi\ (т)\ ,\ \Delta G^o = -\ 56кДж\ ,$$

$$C\ (т) + 2PbO = 2Pb + CO_2\ \ (600\,^\circ C)\ ,$$

$$C\ (графит) + H_2O\ (пар) \leftrightarrow CO + H_2\ \ (800-1000\,^\circ C),$$

$$\Delta G^o = +\ 91кДж,\quad T^*\ (\Delta G^o = 0) =\ 983К,$$

$$C\ (графит)\ + CO_2\ (г) \leftrightarrow 2CO\ (г)\ ,$$

$$\Delta G^o = +\ 120кДж,\ T^*\ (\Delta G^o = 0) = 977К,\ x\ (CO) = 1\ при\ t \geq 1000\,^\circ C,$$

$$2C\ (графит) + Na_2SO_4\ (к) \xrightarrow{750^\circ C} Na_2S\ (к) + 2CO_2\ (г)\ ,$$

$$\Delta G^o = +\ 128кДж,\quad T^*\ (\Delta G^o = 0) = 655К.$$

Графит, древесный и животный уголь реагируют с концентрированными серной и азотной кислотами при кипячении:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 +\ 2SO_2 + 2H_2O\ (ж)\ ,$$

$$\Delta G^o = +\ 45\ кДж,\ T^*\ (\Delta G^o = 0) = 373К,$$

$$C + 4HNO_3 = 3CO_2\ + 4NO + 2H_2O\ (ж)\ ,\ \Delta G^o = -\ 216\ кДж.$$

Окислительные свойства углерода слабые и проявляются в реакциях с металлами при нагревании с образованием карбидов

$$2C\ (графит) + Ca\ (ж) = CaC_2\ (к)\ \ (550^oC)$$

$$или\ \ 3C\ (к) + CaO\ (к) = CaC_2\ (к) + CO\ (г),\ \Delta G^o = +394кДж.$$

Кремний (особенно аморфный) химически активнее углерода, хотя устойчив на воздухе и в холодной воде, реагирует с HF (конц.), щелочами, окисляется фтором, а при нагревании − хлором, кислородом и азотом:

$$Si\ (к) + 2Cl_2\ (г) \xrightarrow{400°C} SiCl_4\ (г)\ ,\ \Delta G^o = -617кДж\ ,$$

$$Si\ (к) + O_2\ (г) \xrightarrow{>600°C} SiO_2\ (кварц),\ \Delta G^o = -855кДж\ ,$$

$$3Si\ (к) + 2N_2\ (г) \xrightarrow{1000°C} Si_3N_4\ (к),\ \ \Delta G^o = -647кДж\ ,$$

$$Si\ (к) + H_2O\ (ж) + 2OH^-\ (р) = SiO_3^{2-}\ (р) + 2H_2\ (г)\ ,\ \Delta\ G^o = -334кДж,$$

$$Si\ (аморфный) + 2\ H_2O\ (пар) \xrightarrow{450°C} SiO_2\ (к) + 2H_2\ ,$$

$$3Si\ + 4\ HNO_3\ + 18\ HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O\ .$$

Кремний восстанавливается активными металлами с образованием силицидов:

$$Si\ (к) + 2Mg\ (ж) \xrightarrow{\geq 700°C} Mg_2Si\ (к),\ \ \Delta G^o = -77кДж\ .$$

5.4. Кислородные соединения углерода и кремния

5.4.1. Монооксиды ЭО

Элементы IVA группы образуют две группы оксидов ЭО и $ЭO_2$, которым соответствуют их степени окисления +2 и +4. Все оксиды довольно устойчивые соединения. Из низших оксидов наименее устойчив SiO, существующий только в газовой фазе при высоких температурах. Оксиды германия, олова и свинца в отличие от оксидов кремния и углерода проявляют амфотерный характер. Из всех монооксидов *p*-элементов IVгруппы наиболее детально исследована электронная структура оксида углерода (II). При обычных условиях он представляет собой газ без цвета и запаха (угарный газ с ПДК=0,03 мг/л).

При образовании молекулы CO возникает тройная связь :C $\underset{=}{\leftarrow}$ O: . В рамках метода валентных связей две связи образуются за счет непарных 2*p*-электронов атомов углерода и кислорода, а третья, обозначенная стрелкой, − по донорно-акцепторному механизму за счет свободной 2*p*-орбитали атома кислорода. Согласно методу молекулярных орбиталей в молекуле CO восемь из десяти валентных электронов находятся на связывающих молекулярных орбиталях, а два электрона – на разрыхляющей орбитали σ^*2s. Отсюда следует, что порядок связи в молекуле CO равен (8−2)/2=3, что согласуется с методом валентных связей. Тройная связь в молекуле CO прочнее (1070 кДж/моль) тройной связи в молекуле азота N_2 (942 кДж/моль). Молекула CO диамагнитна, так как не содержит непарных электронов. Молекула CO сочетает свойства σ- донора и π - акцептора..

По химическим свойствам оксид углерода является восстановителем, кроме того он образует комплексы с рядом переходных металлов − карбонилы. Вышесказанное иллюстрируется уравнениями реакций:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2\ + 41кДж,\ t = 600\ °C,$$

$$CO + NaOH\ (р) = HCOONa\ (р),\ \ \ t = 100-150\ °C,\ p = 0.5-1\ мПа,$$

$$CO + ½\ O_2 = CO_2,\ \ \Delta G^o = -257кДж\ ,$$

$$CO + Cl_2 = COCl_2\ (г) + 110кДж,\ \Delta G^o = -69кДж\ ,$$
$$CO + S\ (к) = COS\ (г),\ \ \Delta G^o = -32кДж\ ,$$
$$Fe\ (к) + 5CO\ (г) = Fe(CO)_5\ (ж),\ \Delta G^o = -18кДж\ ,$$
$$2Co\ (к) + 8CO\ (г) = Co_2(CO)_8\ (к) + 642\ кДж\ .$$

5.4.2. Диоксиды $ЭO_2$

Высшие оксиды *p*-элементов IV группы $ЭO_2$ проявляют кислотный характер, который ослабевает при переходе от углерода к свинцу.Наиболее распространен в природе диоксид кремния SiO_2 в виде минерала кварца, который является его кристаллической модификацией, состоящей из тетраэдрических структурных единиц $SiO_{4/2}$.

Из других кристаллических форм диоксида кремния известны *тридимит* и *кристобалит* с тетраэдрической структурой, *стишовит* (из октаэдров $SiO_{6/3}$) и др. Диоксид углерода является составной частью атмосферного воздуха (~ 0,3%) и образуется в процессах горения, дыхания и других видах жизнедеятельности растений и животных.

Все диоксиды *p*-элементов IV группы образуют со щелочами и гидроксидами щелочноземельных металлов соли :

$$ЭO_2 + 2NaOH\ (конц.) = Na_2ЭO_3 + H_2O$$

где Э = C, Si, Ge, Sn, Pb;

$$CO_2\ (г) + Ca(OH)_2\ (р) = CaCO_3\ (к) + H_2O\ (ж),\ \Delta G^o = -103кДж,\ K_p \approx 10^{18};$$
$$CO_2\ (г) + CaCO_3\ (к) + H_2O(ж) \leftrightarrow Ca^{2+}\ (р) + \ 2HCO_3^-\ (р)\ ,\ \ \Delta G^o = +33кДж,\ K_c = 2\cdot 10^{-6}.$$

Диоксид углерода восстанавливается водородом до метана:

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O\ .$$

При давлении ~ 50 атм. и охлаждении CO_2 легко переходит в жидкое и твердое («сухой лед») состояния; малорастворим в воде (0,88л/л H_2O при 20 ºС), образуя моногидрат $CO_2 \cdot H_2O$, который медленно изомеризуется (на 0,4%) в угольную кислоту H_2CO_3:

$$CO_2\ (г) + H_2O\ (ж) \leftrightarrow H_2CO_3\ (р),\ \ \Delta G^o = +8{,}7кДж,\ K_c = 0{,}03\ .$$

Согласно методу валентных связей, в линейной молекуле CO_2 атом углерода находится в состоянии *sp*− гибридизации и образует с двумя атомами кислорода две двойные связи, каждая из которых представляет сочетание σ − и π −связей. Две σ −связи образованы двумя *sp*-гибридными орбиталями углерода и $2p_x$− орбиталями атома кислорода. Негибридизованные $2p_y$− и $2p_z$− орбитали атома углерода, перекрываясь с аналогичными атомными орбиталями кислорода, образуют две π −связи. Длина связи C=O в CO_2 равна 0,116нм, а ее средняя энергия 806 кДж/моль. Из-за симметричного расположения атомов кислорода линейная молекула CO_2 неполярна, несмотря на полярность химических связей C=O .

Диоксид кремния (особенно кварцевое стекло SiO_2) легко вступает в реакцию травления фторидом водорода:

$$SiO_2\ + 6HF\ (конц.) \xrightarrow{350℃} H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

В более жестких условиях протекают реакции с фтором, карбонатом натрия и магнием:

$$SiO_2\ (к) + 2F_2\ (г) = SiF_4\ (г) + O_2\ (г),\ \Delta G^o = -652 кДж\ ,$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{1150°C} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow\ ,$$

$$SiO_2\ (к) + 2Mg\ (ж) \xrightarrow{800°C} Si\ (к) + 2MgO(к)\ ,\ \Delta G^o = -282 кДж\ .$$

Кварцевое стекло и кремнезем SiO_2 являются основой разнообразных силикатных стекол и ситаллов, метасиликатов $M^1_2\ SiO_3$ (при сплавлении) и ортосиликатов $M^1_4\ SiO_4$ (в растворе).

Диоксиды германия и олова в другие химические реакции практически не вступают.

Диоксид свинца является сильным окислителем:

$PbO_2\ (к) + 4HCl\ (р) = PbCl_2\ (к) + Cl_2\ (г) + 2H_2O\ (ж)$, $\Delta G^o = -52$ кДж, $K_р \approx 10^9$.

5.4.3. Кислородсодержащие кислоты углерода, кремния и их соли

Оксидам $ЭO_2$ соответствуют очень мало растворимые в воде кислоты с простейшей формулой $H_2ЭO_3$. Однако, кроме угольной кислоты, их выделить даже в растворе очень трудно, так как при их получении образуются коллоидные растворы (золи), переходящие при стоянии или нагревании в студенистые аморфные осадки (гели) переменного состава $ЭO_2 \cdot nH_2O$. При растворении аморфного оксида SiO_2 в воде или при подкислении растворов щелочных силикатов сначала образуется истинный раствор слабой ортокремниевой кислоты H_4SiO_4

$$x\ SiO_2\ (т) + 2H_2O\ (ж) \leftrightarrow H_4SiO_4\ (р) + (x-1)\ SiO_2\ (т)\ ,$$

при стоянии которого в результате поликонденсации медленно образуются дикремниевые кислоты $H_{10}Si_2O_9$, $H_6Si_2O_7$ и $H_2Si_2O_5$, а затем гидрозоль $(H_2SiO_3)_n$ и ,наконец, гидрогель $SiO_2 \cdot nH_2O$ (n<2). При высушивании гидрогель переходит в силикагель $SiO_2 \cdot nH_2O$ (n<1). Скорость поликонденсации минимальна при pH 2−3, а скорость гелеобразования максимальна при pH 5,5−6,0.

Практически все соли *p*-элементов IV группы в воде нерастворимы и разлагаются сильными кислотами с образованием исходных диоксидов.

$$MeЭO_3 + 2HCl = ЭO_2 + MeCl_2 + H_2O,$$

где Me − двухзарядный катион металла.

Растворимы в воде только соли щелочных металлов, гидролизующиеся по аниону:

$$Na_2ЭO_3 + H_2O \leftrightarrow NaOH + NaHЭO_3$$

или в ионном виде $ЭO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HЭO_3^- + OH^-$.

В частности:

$CO_3^{2-}\ (р) + H_2O\ (ж) \leftrightarrow HCO_3^-\ (р) + OH^-(р)$, $\Delta G^o = 21$ кДж, $K_{г,1} = 2 \cdot 10^{-4}$;

$HCO_3^-\ (р) + H_2O\ (ж) \leftrightarrow CO_2 \cdot H_2O + OH^-(р)$, $\Delta G^o = 44$ кДж, $K_{г,2} = 2 \cdot 10^{-8}$;

$$SiO_3^{2-}\ (р) + 2H_2O\ (ж) = SiO_2 \cdot H_2O\ (т) + 2\ OH^-\ (р),$$

$$\Delta G^{o} = 26 \text{ кДж}, \quad K_{г} = 3 \cdot 10^{-5}.$$

Метасиликат аммония нельзя получить в водном растворе из-за его необратимого гидролиза

$$2NH_4Cl + K_2SiO_3 = SiO_2 \cdot H_2O\downarrow + 2NH_3\uparrow + 2KCl.$$

Лабораторная работа № 4

Соединения углерода и кремния

Опыт 1. *Адсорбционные свойства угля*. Поместите в пробирку 3−4 микрошпателя измельченного древесного угля и прилейте разбавленный раствор фуксина (индиго) или другого красителя до 1/3 объема пробирки. Закройте пробирку пробкой и энергично встряхивайте ее содержимое в течение 1−2 мин. Содержимое пробирки отцентрифугируйте или профильтруйте через бумажный фильтр. Отметьте, отличается ли окраска раствора, обработанного углем, от окраски исходного раствора.

Опыт 2. *Получение угольной кислоты.* В две чистые пробирки налейте по 5мл дистиллированной воды и добавьте по 2−3 капли синего лакмуса или универсального индикатора .В одну из пробирок пропускайте оксид углерода(1V) из аппарата Киппа. В какой из пробирок изменяется окраска индикатора и почему? Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. *Получение и свойства карбоната и гидрокарбоната кальция.* В коническую колбу с насыщенным раствором гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ пропускайте CO_2 из аппарата Киппа. Наблюдайте образование и последующее растворение осадка. Полученный раствор налейте в две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор гидроксида кальция, а другую нагрейте.

Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций.

Опыт 4. *Гидролиз солей угольной кислоты.* В две пробирки налейте по 8−10 капель: в одну – карбоната натрия, в другую − гидрокарбоната натрия. В каждую из пробирок добавьте по 1−2 капли индикатора фенолфталеина. Объясните, почему окраска растворов различна. Составьте уравнения гидролиза обеих солей в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. *Влияние карбонатов на гидролиз солей некоторых металлов.* В одну пробирку налейте 8−10 капель раствора сульфата меди(11), во вторую – столько же капель раствора хлорида алюминия. В каждую из пробирок добавьте по 1−2 капли раствора карбоната натрия. Почему в первой пробирке выпадает зеленый осадок карбоната гидроксомеди(II) $[CuOH]_2CO_3$, а во второй – белый студенистый осадок $Al(OH)_3$ вместо ожидаемых $CuCO_3$ и $Al_2(CO_3)_3$? Составьте уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах. Назовите природный минерал на основе $[CuOH]_2CO_3$.

Опыт 6. *Получение гидрогеля и гидрозоля кремниевой кислоты.* 1) Получение *гидрогеля* кремниевой кислоты. К 5 мл концентрированного раствора силиката натрия прибавьте 2–3 мл разбавленной 2М соляной кислоты и хорошо перемешайте жидкость стеклянной палочкой. Вследствие выделения кремневой кислоты все содержимое пробирки превращается в студень. Напишите уравнение реакции.
2) Получение *гидрозоля* кремниевой кислоты. К 3–5 мл раствора силиката натрия прибавьте немного концентрированной соляной кислоты. Получается коллоидный раствор(гидрозоль) кремниевой кислоты. Нагрейте его до кипения и охладите. Что наблюдаете?

Опыт 7. *Гидролиз солей кремниевой кислоты.* 1) В пробирку внесите 3−5 капель раствора Na_2SiO_3, столько же дистиллированной воды и 1 каплю раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Составьте уравнениягидролиза силиката натрия в молекулярной и ионной формах, учитывая, что при этом может образоваться и дисиликат натрия $Na_2Si_2O_5$.
2) К 1–2 мл концентрированного раствора силиката натрия прилейте при помешивании 2–3 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдайте образование осадка и газа. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

6. *p*-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Теоретическая часть

6.1.Общая характеристика элементов IIIA группы

Элементы IIIA группы: типические элементы бор B и алюминий Al, подгруппа галлия(галлий Ga, индий In и таллий Tl). Общая электронная формула их атомов − ns^2np^1 – предопределяетет образование этими элементами соединений в степени окисления +3. С увеличением порядкового номера в подгруппе галлия становится возможным проявление степени окисления +1. Для таллия степень окисления +1 наиболее характерна за счет устойчивости конфигурации $6s^2$. Увеличение атомного радиуса и уменьшение электроотрицательност*и* при переходе от бора к таллию приводит к нарастанию металлических свойств простых веществ. Так, бор – неметалл(полупроводник), алюминий − активный металл, соединения которого проявляют амфотерные свойства, а таллий – активный металл, напоминающий щелочные металлы.

По сравнению с подгруппой магния аналоги алюминия более слабые восстановители: их восстановительная способность выше, чем у подгруппы цинка, но ниже, чем у подгруппы кальция. Металлические свойства у них выражены слабее. В IIIA группе наблюдаются последствия лантаноидного сжатия, склонность к образованию ковалентных связей с электро-отрицательными элементами больше. Оксиды, кроме B_2O_3 малорастворимы в воде, основные свойства гидроксидов усиливаются от Al к Tl(см. табл. 6.1

и рис. 6.1). Гидроксиды $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ амфотерны; $In(OH)_3$ – слабое, слегка амфотерное основание; $T1(OH)_3$ – основание средней силы, а TlOH – сильное основание.

Свежеосажденные из водных растворов амфотерные гидроксиды элементов IIIA группы представляют собой рентгеноаморфные гели переменного состава $M_2O_3 \cdot m\ H_2O$ ($m > 3$) с избытком гидратной воды, теряемой при стоянии и нагревании с возможным образованием кристаллических гидроксидов, метагидроксидов и оксидов определенного состава(см.табл.6.1).

Таблица 6.1

Термодинамические параметры растворения кристаллических гидроксидов элементов IIIA группы в воде и водных средах при 25 °С[11]

Состав	pK_s^o	H_2O		$pH_{опт}$	$pS_{мин}$	s, моль/л в 1 М NaOH	$A = s$ *(pH 14.7)/* $/s°(H_2O)$
		pH^0	S^0, моль/л				
H_3BO_3	0,074	3,7	0,86	< –1.3	≥0.8	1,2	3,1
$Al(OH)_3$ (аморфный)	30,8	7,20	$4{,}5\cdot10^{-5}$	7,21	4,35	16	$1{,}1\cdot10^{6}$
α–$Al(OH)_3$	32,0	7,12	$2{,}9\cdot10^{-6}$	7,21	5,54	1,1	$1{,}1\cdot10^{6}$
β–$Al(OH)_3$	32,08	7,11	$2{,}1\cdot10^{-6}$	7,21	5,68	0,76	$1{,}1\cdot10^{6}$
γ–$Al(OH)_3$	34,08	7,00	$2{,}1\cdot10^{-8}$	7,21	7,68	$7{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{6}$
α–AlOOH	34,38	7,00	$1{,}0\cdot10^{-8}$	7,21	7,99	$3.8\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{6}$
H_3GaO_3	36,7	6,62	$5{,}3\cdot10^{-6}$	6,15	5,28	6,2	$3\cdot10^{6}$
$In(OH)_3$	36,91	7,00	$2{,}7\cdot10^{-8}$	7,75	7.57	$7\cdot10^{-5}$	$7.4\cdot10^{3}$
$Tl(OH)_3$	45,9	7,00	$1{,}2\cdot10^{-8}$	7,00	7,94	$5\cdot10^{-7}$	$1.4\cdot10^{2}$

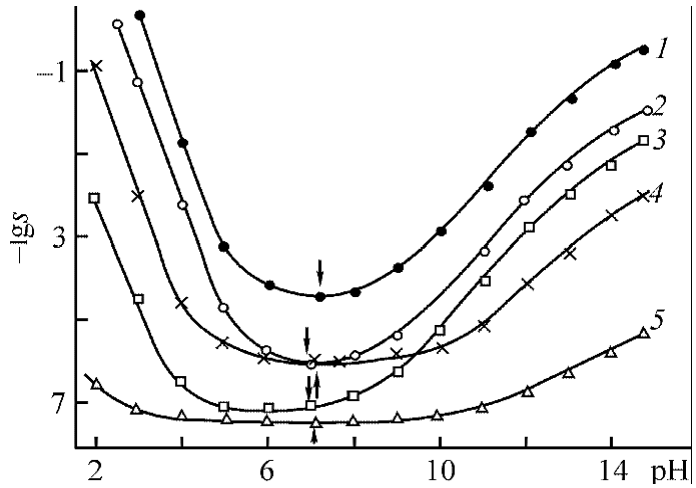

Рис. 6.1 **Зависимости растворимости *s* (моль/л) кристаллических оксидов элементов IIIA группы от величины pH водной среды при 25°C [11].**

1 – γ–Al_2O_3 , *2* – α– Al_2O_3, *3* – β– Ga_2O_3, *4* – In_2O_3, *5* – Tl_2O_3.

Рассчитанный параметр амфотерности A>1 возрастает в ряду B→Tl→In→Al→Ga. Растворимость в чистой воде определяется в основном нейтральными комплексами $M(OH)_3$ и зависит от состава и структуры, уменьшаясь при переходе от малорастворимых и весьма слабых кислот H_3BO_3 (pH^0 =3,7) и H_3GaO_3 (pH^0 = 6,2 – 6,6) к практически нерастворимому очень слабому основанию $Tl(OH)_3$. Минимальная растворимость и наиболее полное осаждение амфотерных оксидов и гидроксидов алюминия, галлия и индия ожидаются соответственно при pH=7,2, 6,15 и 7,75[11].

6.2. Алюминий

Алюминий − один из наиболее распространенных элементов земной коры. Основные минералы: Al_2O_3 − корунд (окрашенные модификации рубин и сапфир), $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ − боксит, Na_3AlF_6 − криолит. Значительное количество алюминия находится в земной коре в виде алюмосиликатов. Алюминий−серебристо–белый металл с высокой электро– и тепло-проводностью, весьма легкий (плотность 2,7 г/см^3). *Широко применяется* в электротехнике, по электропроводности уступает только золоту, серебру и меди. Пластичен, хорошо обрабатывается прессованием и ковкой. Сплавы алюминия: силумины (11–14 % кремния), дюралюминий (3,5–4 % меди, 0,5–1 % магния, кремния и марганца), магналий (3–30 % магния) отличаются прочностью, легкостью и являются основными конструкционными материалами в самолето– и ракетостроении. В промышленности алюминий получают электролизом глинозема (технический оксид алюминия), растворенного в расплаве криолита $Na_3[AlF_6]$.

Алюминий − очень активный металл, по активности уступает только щелочным и щелочноземельным металлам. Однако прочная пленка Al_2O_3

на поверхности алюминия придает ему устойчивость в обычных условиях. Если оксидную пленку удалить, алюминий активно реагирует с водой и кислородом воздуха:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

При высоких температурах оксидная пленка не защищает алюминий, и металл энергично взаимодействует с кислородом, серой, галогенами, азотом, фосфором, углеродом, образуя соответствующие бинарные соединения. Высокое сродство алюминия к кислороду позволяет использовать его для восстановления металлов из их оксидов(алюмотермия): $Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$ (t^o) .

Алюминий легко растворяется в водных растворах щелочей и кислот, не обладающих окислительными свойствами:

$$2Al + 2KOH + 10H_2O = 2K\,[Al(OH)_4(OH_2)_2] + 3H_2\uparrow,$$

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow.$$

Концентрированные серная и азотная кислоты-окислители в обычных условиях и на холоду пассивируют алюминий, однако при сильном нагреве возможно взаимодействие с растворением алюминия.

6.3. Соединения алюминия

В стабильных соединениях алюминий проявляет степень окисления +3, образуя оксид, гидроксид и соли. Оксид алюминия существует в нескольких модификациях, основной из которых является α–Al_2O_3 (корунд) – твердое, тугоплавкое соединение (т. пл. 2050 ^oC). По твердости корунд уступает только алмазу, эльбору и карборунду, весьма устойчивое соединение в водных растворах кислот и щелочей. При сплавлении проявляет свойства амфотерного оксида:

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O(\ t^o).$$

Гидроксид алюминия выделяется при действии аммиака на водные растворы солей алюминия:

$$Al^{3+} + 3NH_3\cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+.$$

Аморфный $Al(OH)_3$ реакционноспособное вещество, типичный амфотерный гидроксид, растворимый в водных растворах кислот и щелочей:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O,$$

$$Al(OH)_3 + KOH + 2H_2O = K[Al(OH)_4\,(OH_2)_2].$$

Идентифицированы четыре кристаллические модификации $Al(OH)_3$: моноклинный байерит (α), триклинный нордстрандит (β), моноклинный гиббсит (γ) и триклинный гидраргиллит (γ‘) и две модификации AlO(OH) (ромбические бемит и диаспор). Химическая активность убывает в ряду: аморфный гель → байерит → гиббсит→бемит→диаспор [11].

Фторид алюминия представляет собой полимерное вещество, не растворимое в воде и органических растворителях. Хлорид, бромид и йодид

алюминия − летучие кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях, в парах и в инертных растворителях, существуют в виде димерных молекул. Галогениды алюминия − сильные кислоты Льюиса, энергично растворяются в воде, йодид алюминия – со взрывом. Большинство солей алюминия хорошо растворимы в воде, сильно гидролизованы. Соли алюминия со слабыми кислотами существуют только в безводной среде и гидролитически неустойчивы, например:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

К бинарным соединениям алюминия относят гидриды,нитриды, карбиды, фосфиды и сульфиды, обладающие амфотерными свойствами[1].

Лабораторные работа № 5

Алюминий и его соединения

Опыт 1. *Взаимодействие алюминия со щелочами*. В пробирку внесите одну гранулу алюминия и налейте 2 мл раствора гидроксида натрия. Отметьте выделение пузырьков газа. Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. *Взаимодействие алюминия с кислотами*. В две пробирки внесите по грануле алюминия. В одну добавьте 1-2 мл разбавленной соляной кислоты, а в другую – 1-2 мл разбавленной азотной кислоты. Объясните наблюдения, составьте уравнения реакций.

Опыт 3. *Взаимодействие алюминия с солью*. В пробирку поместите гранулу алюминия, добавьте 5 капель раствора хлорида меди (II) и поставьте в штатив на 10 мин. Что происходит на поверхности алюминия? Отметьте сильное разогревание пробирки. Напишите уравнения реакций гидролиза соли меди, взаимодействия алюминия с кислотой и замещения меди алюминием. протекания реакции. Отметьте наблюдения, напишите уравнение реакции.

Опыт 4. *Получение и свойства гидроксида алюминия.* Из раствора соли алюминия(III) действием раствора аммиака осадите в пробирке гидроксид алюминия. Промойте осадок дистиллированной водой и разделите его на три пробирки. В первую пробирку прилейте 10%-ный раствор серной кислоты, во вторую избыток 10% раствора гидроксида натрия, в третью раствор аммиака. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. *Соли алюминия.* 1) Определите pH раствора сульфата алюминия. Напишите уравнение гидролиза.

2) Налейте в две пробирки по 1-2 мл раствора сульфата алюминия. В первую пробирку прилейте 1-2 *мл* раствора карбоната натрия, во вторую 1-2 *мл* раствора сульфида натрия (*в вытяжном шкафу*). Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Опыт 6. *Свойства гидроксоалюмината* 1) К раствору соли алюминия прилейте раствор щелочи до полного растворения образующегося осадка. 2) Полученный раствор разлейте на две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор хлорида аммония, пробирку нагрейте. Отметьте наблюдения.

Другую пробирку с раствором осторожно нагрейте, отметьте выпадение осадка. Составьте уравнения реакций.

7. *s*- ЭЛЕМЕНТЫ I и II групп

Теоретическая часть

7.1. Общая характеристика *s*-элементов

К *s*–элементам Периодической системы относят элементы IA группы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, которые называют щелочными металлами, и элементы IIA группы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. *Кальций, стронций, барий и радий называют щелочноземельными металлами.* Франций и радий – радиоактивные элементы, имеющие неустойчивые изотопы. В соответствии со строением валентных электронных уровней, *все элементы группы IA проявляют постоянную степень окисления +1, а элементы группы IIA – степень окисления +2.* В подгруппах сверху вниз, вследствие возрастания числа электронных уровней, увеличивается радиус атома и уменьшается энергия ионизации, т.е. усиливаются металлические свойства элементов. Химические связи в соединениях *s*–элементов носят преимущественно ионный характер, кроме соединений бериллия. Только бериллий образует прочные координационные соединения, в которых связь носит преимущественно ковалентный характер.

В периодах при переходе от щелочного металла к элементу IIA группы радиус атома уменьшается, а энергия ионизации возрастает, что вызывает ослабление металлических свойств. Для лития и магния наблюдается *диагональное сходство* в некоторых физико–химических свойствах простых веществ и их соединений.

Щелочные и щелочноземельные металлы и их летучие соединения *окрашивают пламя* в характерные цвета: Li – в карминово–красный, Na – в желтый, K – в фиолетовый, Rb и Cs – в синий, Ca – в оранжево–красный, Sr – в красный, Ba – в желтовато–зеленый.

Все щелочные металлы (IA) - легкие (обладают небольшой плотностью), очень мягкие (за исключением Li), легко режутся ножом и могут быть раскатаны в фольгу. Щелочные металлы имеют низкие температуры кипения и плавления (с ростом заряда ядра атома щелочного металла происходит понижение температуры плавления). В свободном состоянии Li, Na, K и Rb – серебристо–белые металлы, Cs – металл золотисто–желтого цвета. Щелочные металлы хранят в запаянных ампулах под слоем керосина или вазелинового масла, поскольку они обладают высокой химической активностью. Щелочные металлы обладают высокой тепло– и электропроводностью, что обусловлено наличием металлической связи и объемно–центрированной кристаллической решетки.

Щелочноземельные металлы по сравнению со щелочными металлами обладают более высокими значениями температур плавления и кипения,

потенциалов ионизации, плотности и твердости. В обычных условиях поверхность Be и Mg покрыты инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде.

7.2. Магний , кальций и их соединения

Магний – один из самых распространенных элементов земной коры. Магний представляет собой легкий белый металл, плотность 1,74 г/см^3, т.пл. 651 ^{o}C, мягче и пластичнее бериллия, на воздухе быстро окисляется. Основные минералы: оливин Mg_2SiO_4, магнезит $MgCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Много хлорида магния находится в морской воде (до 0,38 %) и в воде некоторых соленых озер.Магний является биометаллом, входит в состав хлорофилла, играющего важную роль в процессе фотосинтеза. Катион Mg^{2+} – активатор ферментов, регулирует работу сердечно–сосудистой системы.

Кальций широко распространен в земной коре, ***стронций*** и ***барий*** – более редкие элементы. Основные минералы: $CaCO_3$ – кальцит, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – доломит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс, CaF_2 – флюорит, $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ – апатиты, $SrCO_3$ – стронцианит, $BaCO_3$ – витерит, $BaSO_4$ – барит.

Магний и кальций реагируют (особенно при нагреве) с большинством неметаллов: кислородом, галогенами, серой, водородом, фосфором, азотом (менее интенсивно, чем с кислородом).Однако при горении на воздухе магния, наряду с оксидом может образоваться значительное количество нитрида

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

При реакции с кислородом элементы IIA группы образуют оксиды:

$$2Me + O_2 = 2MeO \ (Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba).$$

Все рассматриваемые металлы имеют отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и располагаются в ряду активности до водорода, поэтому термодинамически ($\Delta G < 0$) способны восстанавливать воду до водорода. Магний устойчив в холодной воде, но хорошо реагирует с горячей водой. Щелочноземельные металлы реагируют с водой при комнатной температуре:

$$Me + 2H_2O = Me(OH)_2 + H_2\uparrow \ (Me = Ca, Sr, Ba),$$

причем скорость реакции возрастает при переходе от Ca к Ba.

Магний и кальций восстанавливают ионы H^+ кислот-неокислителей с образованием соли и выделением газообразного водорода:

$$Me + 2HCl = MeCl_2 + H_2\uparrow (Me = Mg, Ca).$$

Магний не реагирует с холодной водой, но легко взаимодействует с водным раствором гидролизующейся соли, имеющим pH < 7:

$$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O = MgCl_2 + H_2\uparrow + 2NH_3 \cdot H_2O.$$

Магний и кальций восстанавливают анионы кислот-окислителей, при этом основным продуктом восстановления концентрированной серной кислоты

является H_2S. Среди продуктов взаимодействия щелочноземельных металлов с очень разбавленной HNO_3 значительную часть составляет ион аммония:

$$4Me + 10HNO_3 = 4Me(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O \ (Me = Ca, Sr, Ba).$$

В отличие от амфотерных оксидов(табл.3.1) и гидроксидов бериллия и цинка гидроксиды магния, кальция, стронция и бария являются только основаниями (параметр $A < 1$, см. рис.7.1 и табл. 7.1).

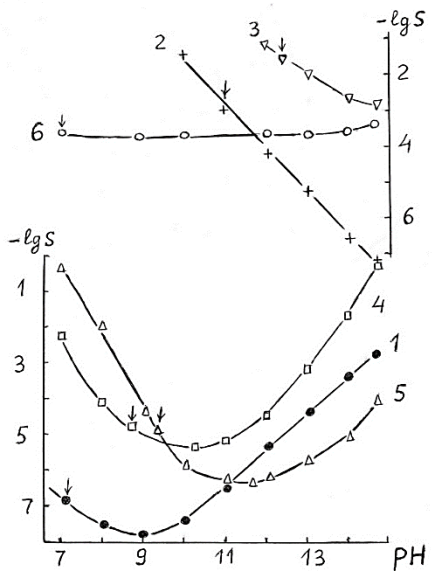

Рис. 7.1. **Зависимости растворимости *s* (моль/л) твердых гидроксидов II группы от водородного показателя pH водно-щелочной среды при *t* = 25°C[15]**
1 – β-$Be(OH)_2$, *2* – свежеосажденный $Mg(OH)_2$, *3* – $Ca(OH)_2$, 4 – ε-$Zn(OH)_2$, *5* – β-$Cd(OH)_2$, *6* – α-HgO.

Т а б л и ц а 7.1

Термодинамические параметры растворения кристаллических гидроксидов элементов II группы в воде и щелочи при 25°C[15]

Состав	ΔG_s^o, кДж/моль	pK_s^o	*s*, моль/ л		*A* = *s* (*pH* 14.7)/ /*s*°(H_2O)
			в H_2O	в 1M NaOH	
$Be(OH)_2$*	121,8	21,32	$6\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{4}$
α–$Be(OH)_2$	125,4	21,94	$3\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{4}$
β–$Be(OH)_2$	128,0	22,39	$1{,}4\cdot10^{-7}$	$4\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{3}$
$Mg(OH)_2$	63,4	11,10	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-6}$
$Ca(OH)_2$	29,1	5,10	$2\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	0,1
$Sr(OH)_2$**	18,0	3,15	$8\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$
β–$Ba(OH)_2$**	15,1	2,65	0,28	0,046	0,1
ε–$Zn(OH)_2$	94,1	16,48	$1{,}5\cdot10^{-5}$	0,022	$4\cdot10^{4}$
β–$Cd(OH)_2$	81,6	14,27	$1{,}3\cdot10^{-5}$	$6\cdot10^{-6}$	6

α–HgO	145,6	25,49	$2{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	1,6
β–HgO	146,0	25,55	$1{,}9\cdot10^{-4}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	1,6

* - свежеосажденный аморфнный, **– октагидрат

Молярная растворимость гидроксидов II группы в воде сильно возрастает с увеличением степени ионности химической связи Me–O при переходе Be→Mg→Ca→Sr→Ba и заметно зависит от их структуры, уменьшаясь при переходе от аморфной к стабильной кристаллической модификации.

Основная область *применения магния* – получение сплавов, которые очень легки и прочны. Магний используется в качестве восстановителя при получении других металлов (магнийтермия). Кальций входит в состав костной ткани и зубной эмали животных и человека. *Кальций применяют* для получения урана, хрома, циркония, цезия, рубидия из руд.

Магний и кальций в промышленности *получают* в основном электролизом расплавов $MgCl_2$ и $CaCl_2$**.**

Вопросы и задачи к практическому занятию

1.Назовите основные минералы магния и кальция.

2. Исходя из положения Mg и Ca в ряду активности металлов, охарактеризуйте их способность к взаимодействию с водой и кислотами-неокислителями.

2. Назовите способы получения магния и напишите уравнения реакций .

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидрида CaH_2 с водой и разбавленной HC1.

4. Какие процессы на электродах протекают при электролизе расплава NaCl и при электролизе водного раствора NaCl?

5. Какие соединения образуются при взаимодействии *s*-элементов с кислородом? Определите степень окисления элементов в этих соединениях.

6. Какие вещества получаются в осадке при добавлении карбоната натрия к раствору, содержащему соли: хлорид магния, хлорид кальция, хлорид аммония?

7. Сколько потребуется смешать по объему 30 %-ного раствора гидроксида натрия и воды для приготовления 10 л 5 %-ного раствора NaOH?

8. При взаимодействии 1 г амальгамы натрия с водой получен раствор щелочи, для нейтрализации которого израсходовали 30 мл 0,1М раствора HCI. Определите содержание натрия в амальгаме.

9. Почему растворы гидроксидов натрия и калия разъедают стекло при длительном кипячении? Напишите уравнения реакций.

10. Какой объем (при н.у.) диоксида углерода теоретически необходим для получения гидрокарбаната натрия из 3 л 1М раствора NaOH?

8. *d* – ЭЛЕМЕНТЫ

Теоретическая часть

8.1.Общие закономерности химии *d* - элементов

К *d-семейству относят элементы, в электронных конфигурациях которых заполняется d-подуровень*. На внешнем электронном *ns*-слое находится по два электрона (4*s*-, 5*s*-, 6*s*-), а на предвнешнем –от 1 до 10. Но это положение выполняется не всегда. У элементов подгруппы *меди* электронные конфигурации имеют вид $(n–1)d^{10}ns^1$,а не $(n–1)d^9ns^2$. Атомы стремятся приобрести *наиболее устойчивые структуры наполовину (Cr, Mo) или полностью заполненных орбиталей* (Cu, Ag, Au).

Химия *d*-элементов (подгруппы IБ - VIIIБ) значительно отличается от химии *s*-и *p*-элементов, что связано с большим числом степеней окисления *d*-элементов и образованием ими разнообразных комплексов. Кроме того, *d*-элементы в отличие от *s*- и *p*- элементов имеют много общих черт. Отметим некоторые *общие закономерности*, характеризующие свойства *d*-элементов[1,7].

1) *Все d-элементы в свободном состоянии являются металлами*.

2)*Для каждой декады d-элементов устойчивы электронные конфигурации* d^0 (Sc, V, Cr), d^5 (Mn) *и* d^{10} (Zn, Cd, Hg).

3**)** *При образовании химических связей в качестве валентных электронов у атомов d-элементов выступают s*-электроны внешнего энергетического уровня и *часть или все d-электроны предпоследнего уровня*. *Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементов которой нет валентных d-электронов*, а также палладий Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних *s*-электронов. Этим объясняется особенность *d*-элементов: большой набор их валентных состояний и, как правило, *широкие пределы изменения окислительно-восстановительных*(кроме Zn и Cd) *и кислотно-основных свойств*.

4) Для *d*-элементов *характерно не только вертикальное, но еще в большей степени горизонтальное химическое сходство* (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe, Co и Ni более сходны, чем Fe, Ru и Os, причем не только по характерным значениям степени окисления, но и по свойствам однотипных соединений.

5) *Восстановительная активность d-элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается*: так, если Ti^{+2} - энергичный восстановитель, то Zn^{+2} *восстановителем не является*.

6) *Большинство соединений d-элементов окрашено*. Возникновение окраски объясняется расщеплением энергетических уровней ионов *d*-элементов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) *d*-электронов с низшего энергетического уровня на высший.

7)Наличием незавершенных конфигураций *d*-орбиталей атомов переходных металлов обусловлены *особенности магнитных свойств* их соединений.

8) Для *d*-элементов *характерны нестехиометрические соединения*, не отвечающие целочисленным формальным валентным состояниям атомов.

9) Различные соединения *d*-элементов часто обладают ярко выраженной *кластерной структурой*.

10) *d*- элементы образуют многочисленные и *разнообразные комплексные соединения.*В комплексах степень окисления *d*-элемента часто оказывается равной нулю или даже принимает отрицательные значения.

11) Особой природой обладают соединения *d*-элементов с водородом, которые являются в большинстве случаев *фазами внедрения*.

12) В атомах *d*-элементов энергии свободных *np*-орбиталей близки к энергиям занятых электронами валентных *ns*- и (*n*-1)*d*-орбиталей. Поэтому связи с лигандами образуются с участием атомных орбиталей всех типов. Это предопределяет *особую природу химических связей* в соединениях переходных металлов. Их называют *координационными связями*. Для них специфичны ярко выраженная делокализация и многоцентровый характер молекулярных орбиталей. Те же самые эффекты лежат в основе еще двух важных свойств. *Во-первых*, *главная особенность* почти любого *d*-элемента – *переменная степень окисления* его атомов. *Во-вторых*, атомы *d*-элементов часто имеют *высокие координационные числа* (NbF_7^{2-}, WF_8^{2-}, TaF_8^{3-}) и проявляют высокую степень окисления, включая состояния +6, +7, +8 и даже +9 (ReF_6, ReF_7, RuO_4, OsO_4, OsF_9^-).

13) Различия в свойствах *d-элементов* и *p* -элементов одной и той же группы периодической системы проявляются тем сильнее, чем ниже степень окисления элемента. *В высших степенях окисления свойства d-элементов и p-элементов сходны.* Классическим примером являются близкие по свойствам соединения марганца и хлора в высших степенях окисления. Высшие оксиды Cl_2O_7, Mn_2O_7 – жидкости, разлагаются со взрывом при нагревании или от удара. Им соответствуют одноосновные сильные кислоты-окислители $HMnO_4$ и $HClO_4$.

14) *По декадам свойства d-элементов изменяются достаточно закономерно, 3d-элементы обладают большим сходством стехиометрии образуемых ими соединений*. Часто их атомы обладают тетраэдрической (MnO_4^-, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ или октаэдрической (MnO, $CrCl_2$, $FeCl_2$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$,$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$) координацией.

15) В отличие от *p*-элементов *в подгруппах d-элементов сверху вниз увеличивается устойчивость высших степеней окисления***.** Электроны (*n*−1)*d*-слоя все больше экранируются от ядра внутренними электронными слоями, их связь с ядром ослабевает, *d*-электроны становятся более подвижными. *Для 3d-элементов в одном ряду степени окисления растут*

до марганца, при этом у элементов от Sc до Mn высшие степени окисления равны номеру группы.

16) В высших степенях окисления в соединениях *d*-элементов связи ковалентные. Элементы по своим свойствам похожи на *p*-элементы главных подгрупп, оксиды их проявляют *кислотные* свойства. В средних степенях окисления связи преимущественно ковалентные. Соединения имеют *амфотерный* характер, проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В низших степенях окисления характер связи преимущественно ионный. Гидроксиды и оксиды проявляют преимущественно *основный* характер.

17) Для соединений *d*-элементов в низших степенях окисления характерны восстановительные свойства. Таким образом, по мере увеличения степени окисления повышаются кислотный характер оксидов и окислительная способность соединений:

кислотный характер, окислительная способность →

MnO Mn_2O_3 MnO_2 MnO_3 Mn_2O_7

← *основные свойства, восстановительная способность*

8.2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

Номенклатура и устойчивость комплесных соединений

Комплексные соединения **(КС) –** координационные соединения образующие *комплексные ионы* или нейтральные комплексы, существующие как в кристалле , так и в растворе, и которые содержат хотя бы одну связь, возникшую по *донорно-акцепторному механизму*.Комплексообразователь КС — центральный атом или ион металла. *Комплексообразователями* являются атомы или ионы, имеющие вакантные электронные орбитали. Вокруг комплексообразователя формируется координационная сфера из заряженных ионов и/ или нейтральных молекул, которые называются *лигандами*. Различают внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Комплексообразователь и координированные вокруг него лиганды составляют *внутреннюю координационную сферу*. Её принято заключать в квадратные скобки. Частицы за пределами координационной сферы образуют *внешнюю сферу*, которая записывается вне квадратных скобок.

При составлении формулы комплексного соединения сначала записывают катион, а затем — анион. Во внутренней координационной сфере (в квадратных скобках) первым указывают химический символ комплексобразователя, далее — символы лигандов с указанием их числа: $[M_n(L^0)_x(L^-)_y]$. Внутренняя координационная сфера достаточно устойчива. Комплексообразователь, как правило, обладает высоким поляризующим

действием, прямо пропорциональным заряду комплексообразователя и обратно пропорциональным размеру ядра. Чем выше поляризующее действие, тем сильнее способность к комплексообразованию.

Атомы *d*-элементов обладают незавершенной 18-электронной структурой и часто являются комплексообразователем. Комплексообразователь обычно акцептор, а лиганды – доноры электронов, и при образовании КС между ними возникает донорно-акцепторная , или *координационная* связь. КС могут быть электронейтральными (неэлектролитами — $[Co(NH_3)_3Cl_3]$), могут иметь отрицательный заряд (комплексный анион — $[Cd(OH)_4]^{2-}$) или положительный заряд (комплексный катион — $[Ag(NH_3)_2]^{+}$). Если внутренняя сфера имеет заряд, то его компенсируют противоионы во внешней сфере. Внешнесферными могут быть катионы, например, Na^+ в $Na_2[Zn(OH)_4]$, и анионы, например NO_3^- в $[Ag(NH_3)_2]NO_3$. Кроме противоионов во внешней сфере могут находиться и нейтральные молекулы. КС могут состоять только из комплексообразователя и лигандов, например, карбонилы металлов: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$. Лигандами могут быть нейтральные молекулы (H_2O, CO, NH_3, этилендиамин $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ и др.) и анионы (CN^-, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^- и др).

Лиганды к центральному атому присоединяются двухцентровыми или многоцентровыми связями. В случае двухцентровых связей лиганды – доноры электронных пар, а комплексообразователь — их акцептор. Число участвующих в координации донорных центров лиганда определяет его *дентатность*. Монодентатные лиганды (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, CO, H_2O и др.) связаны с центральным атомом одной связью, полидентатные — несколькими. Например, этилендиамин $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ относится к дидентантным лигандам. *Координационное число(к.ч.)комплексообразователя равно произведению дентатности лигандов на число лигандов и ,* как правило, больше степени окисления комплексообразователя. Известны к.ч. от 2 до 13. Чаще встречаются к.ч., равные 4; 6; 2. Эти числа соответствуют симметричной геометрической конфигурации КС: тетраэдрической или квадратной (4), октаэдрической (6), линейной (2)[1,4,16].

Классификация КС .Выделяют следующие виды классификации:

– по принадлежности к определенному классу соединений: кислоты, основания, соли;

– природе лигандов: H_2O — *аквакомплексы*, NH_3 — *аммиакаты*, OH^- — *гидроксокомплексы,* анионы кислот– *ацидокомплексы*;

– знаку заряда комплекса: катионные, анионные, катионно- анионные и нейтральные (без внешней сферы);

– числу ядер, составляющих соединение: моно- и полиядерные.

Номенклатура КС. Названия КС составляются в соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК. Первым(справа налево) в именительном падеже называется анион, а затем в родительном падеже — катион. Название комплексной частицы-аниона завершается суффиксом

«ат». При составлении названия комплексной частицы сначала указывают лиганды, затем называют центральный атом с указанием его степени окисления римской цифрой в круглых скобках. Порядок перечисления лигандов: а) анионные, б) нейтральные, в) катионные без разделения друг от друга дефисом. Анионы называют в такой последовательности: H^- , O_2^{2-}, OH^- , простые анионы, полиатомные и, наконец, органические в алфавитном порядке. Молекулы H_2O и NH_3 называются соответственно *аква* и *аммин.* Приставки ди-, три-, тетра- и т.д. используются перед простыми лигандами: дихлоридо-, тетранитрито-, гексацианидо-. Бис-, трис- указываются перед лигандами со сложными названиями, в которых в самом названии уже есть приставки (моно-, ди-): хлорид трис(этилендиамин)железа(III). Названия лигандов со сложными названиями заключают в круглые скобки.

***Примеры названий и классов КС*:** $[Ag(NH_3)_2]OH$ — гидроксид диамминсеребра (I) — основание, катионный;
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраамминмеди(II)—соль, катионный;
$K_2[Zn(OH)_4]$—тетрагидроксидоцинкат(II) калия — соль, анионный;
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексааквахрома(III) — соль, катионный комплекс;
$[Pt(H_2O)(NH_3)_2OH]Br$ — бромид гидроксидодиамминаквaплатины(II) — соль, катионный;
$H_2[PtCl_6]$– гексахлоридоплатинат(IV) водорода — кислота, анионный;
$[Pt(NH_3)_2Br_2]$—дибромидодиамминплатина(II)–неэлектролит;
$Ni(CO)_4$–тетракарбонилникель,нейтральный, неэлектролит.
$[Pt(NH_3)_4][PbCl_4]$ – тетрахлоридоплюмбат(II) тетраамминплатины(II), катионно-анионный комплекс.

Диссоциация КС. Внутренняя и внешняя сферы комплексных соединний сильно отличаются по устойчивости. Частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексными ионами преимущественно электростатическими силами и легко отделяются при растворении комплексов в воде, то есть первичная диссоциация в растворах на внешнюю и внутреннюю сферы происходит как диссоциация сильных электролитов:

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^- , \alpha = 1.$$

Внутренняя сфера КС диссоциирует как слабый электролит, т.е. *обратимо и ступенчато.* Число ступеней равно числу лигандов, входящих в состав внутренней сферы:

$$1)\quad [Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ + NH_3,$$

$$2)\quad [Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3.$$

Ступенчатые константы диссоциации внутренней сферы комплексных соединений (без учета гидратации) дают количественную характеристику вторичной диссоциации и называются *константами нестойкости*:

$$K_{н,2} = [[AgNH_3]^+]\cdot[NH_3] / [[Ag(NH_3)_2]^+] = 1{,}2\cdot10^{-4},$$

$$K_{н,1} = [Ag^+]\cdot[NH_3] / [[Ag (NH_3)]^+] = 4{,}8\cdot10^{-4}.$$

Здесь цифра (1 или 2) в обозначении константы $K_н$ показывает число лигандов во внутренней сфере комплекса, диссоциирующего на одну ступень.

Общие константы нестойкости комплексов равны произведению ступенчатых констант . Обратные им величины β называют константами устойчивости. Для аммиаката серебра эти величины равны соответственно $5{,}9\cdot10^{-8}$ и $1{,}7\cdot10^{7}$.

Чем меньше константа нестойкости и соответственно больше константа устойчивости , тем прочнее комплекс. В справочных таблицах часто приводят показатели констант $pK_н = -\lg K_н$ или $\lg\beta_i$. Комплексообразование в растворе влияет на возможность, направление и полноту протекания кислотно-основных реакций обмена и окислительно-восстановительных реакций (осаждение, растворение, маскирование, процессы на электродах). Рассмотрим примеры решения задач.

Пример 1. Вычислите в первом приближении равновесную молярную концентрацию свободных катионов меди(II) в 0,01 М водном растворе $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Общая константа нестойкости комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ равна $2{,}1\cdot10^{-13}$.

Решение. Составим уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексного соединения

$$\underset{0{,}01\ М}{[Cu(NH_3)_4]\,SO_4} \rightarrow \underset{0{,}01\ М}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + \underset{0{,}01\ М}{SO_4^{2-}},$$

$$\underset{0{,}01-x}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \leftrightarrow \underset{x}{Cu^{2+}} + \underset{4x}{4\,NH_3}$$

и выражение для общей константы нестойкости комплекса

$$K_н = [Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4 / [[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = x\cdot(4x)^4 / (0{,}01 - x) = 2{,}1\cdot10^{-13}.$$

Так как равновесная молярность катионов $[Cu^{2+}] = x \ll 0{,}01$М, то при отсутствии избытка лиганда NH_3 искомая концентрация свободных(не сязанных с аммиаком) катионов меди приближенно равна $4\cdot10^{-4}$ моль/л.

Пример 2. Определить направление самопроизвольной реакции при 25 °С в гетерогенной системе

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(р) + S^{2-}(р) = NiS(к) + 6NH_3(р),$$

если начальные концентрации $C_о\,[Ni(NH_3)_6]^{2+}(р) = 0.01$М, $C_о(S^{2-}) = 10^{-4}$М, $C_о(NH_3) = 1$М, константа нестойкости $K_н\,[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ равна $1{,}8\cdot10^{-9}$, константа(произведение) растворимости $K_s^o(NiS) = 3{,}2\cdot10^{-19}$.

Решение. Автором настоящего пособия предложен[16] способ решения с использованием химического закона действующих масс и математического понятия предела непрерывной функции, заданной изменяющимся в процессе обратимой реакции произведением молярных концентраций растворенных веществ Π_i ($C_i^{n_i}$), где показатели степени n_i равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Конечным состоянием реагирующей системы с участием растворов является химическое равновесие, концентрационная константа K_c которого является предельным значением переменной величины Π_i ($C_i^{n_i}$).

Находим константу гетерогенного химического равновесия указанной системы при 25 °С:

$$K_c = [NH_3]^6 / ([S^{2-}]\cdot[[Ni(NH_3)_6]^{2+}]) = K_н / K_s^{o} = 5.6\cdot10^9.$$

Вычисляем произведение начальных концентраций реагентов :

$$\Pi_o = C_o(NH_3)^6 / (C_o\,[Ni(NH_3)_6]^{2+} \cdot C_o(S^{2-})) = 1\cdot10^6.$$

Так как $\Pi_o < K_c$, то непрерывно изменяющееся в процессе реакции произведение концентраций Π_i может приблизиться к константе равновесия K_c как к своему пределу в результате *прямой* реакции .

Лабораторная работа № 6

Комплексные соединения

Опыт 1. **Образование и разрушение сульфата тетраамминмеди(П)**

а) К 3 каплям раствора сульфата меди прибавьте 2 капли раствора аммиака. Наблюдайте выпадение осадка гидроксосоли меди(П). Затем по каплям прибавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций.

б) К полученному в опыте 1*а* раствору комплексной соли прибавьте 3-5 капель раствора сульфида аммония. Напишите уравнение реакции и объясните выпадение черного осадка.

Опыт 2. **Образование аммиакатов цинка и никеля.** К 3 каплям раствора соли цинка добавляйте по каплям раствор аммиака до растворения выпадающего в начале осадка гидроксосоли цинка и образования растворимого аммиаката.

Аналогичный опыт выполните с раствором соли никеля(П). Отметьте цвет осадка гидроксосоли и раствора аммиаката. Напишите уравнения реакций (координационное число цинка(П) равно 4, а никеля (П) – 6.

Опыт 3. **Образование турнбулевой сини.** В пробирку внесите 2-4 капли раствора соли железа (П) или соли Мора и добавьте 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Выпадает осадок гексацианидоферрата(Ш)

железа(П)- калия (турнбулева синь). Отметьте цвет осадка. Составьте уравнение реакции (обнаружение катионов железа Fe^{2+}).

***Опыт 4*. Образование берлинской лазури.** В пробирку внесите 2 капли раствора соли железа(Ш) и добавьте 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадает осадок гексацианидоферрата (П) железа (Ш) –калия. Отметьте цвет осадка(берлинская лазурь). Напишите уравнение реакции (обнаружение катионов Fe^{3+}).

***Опыт 5.* Образование гексацианидоферрата (П) меди(П).** В пробирку с 3 каплями раствора сульфата меди прибавьте 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образующегося осадка. Составьте уравнение реакции.

***Опыт 6.* Образование гидроксидокомплексов.** Возьмите две пробирки. В одну пробирку внесите 2-3 капли раствора соли цинка, в другую – 2-3 капли раствора соли хрома(Ш). Прибавляйте в каждую пробирку раствор щелочи (2М NaOH). Выпавшие осадки растворите в избытке концентрированного раствора щелочи (6М NaOH). Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций образования комплексных солей, содержащих ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$ и $[Cr(OH)_6]^{3-}$

***Опыт 7.* Ацидокомплексы.** К раствору сульфата железа(Ш) добавьте по каплям раствор фторида калия, тщательно перемешивая содержимое пробирки. Отметьте образование осадка фторида железа (Ш) и его последующее растворение в избытке NaF (координационное число Fe^{3+} равно 6). К полученному бесцветному раствору прибавьте 2М раствор NaOH. Что наблюдается? Объясните результаты, учитывая значения $K_н[FeF_6]^{3-} = 7{,}9\cdot10^{-17}$ и K_s^o $(Fe(OH)_3 = 6{,}3\cdot10^{-38}$.

***Опыт 8.* Обнаружение и маскирование катионов Fe^{3+}.** К раствору соли железа (Ш) добавьте избыток раствора роданида аммония или калия. Напишите ионно-молекулярное уравнение образования насыщенного красного комплекса $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ (реакция обнаружения катиона Fe^{3+}).

Затем в полученный раствор добавьте сухой фторид аммония или натрия. Объясните обесцвечивание раствора, используя константы нестойкости ионов $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ ($K_н = 5{,}9\cdot10^{-4}$) и $[FeF_6]^{3-}$ ($K_н = 7{,}9\cdot10^{-17}$). Образование фторидного комплекса используется для маскировки Fe^{3+} в растворе.

***Опыт 9.* Окисление $K_4[Fe(CN)_6]$ сернокислым раствором $KMnO_4$.** К подкисленному серной кислотой раствору $KMnO_4$ прибавьте раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте обесцвечивание раствора перманганата калия в результате редокс-реакции в растворе (восстановление MnO_4^- и окисление $[Fe(CN)_6]^{4-}$). Составьте уравнение реакции, учитывая значения стандартных потенциалов полуреакций:

$E^o([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0{,}36В$, E^o $(MnO_4 + 8H^+/ Mn^{2+}) = 1{,}51В$.

Опыт 10. **Влияние стандартного редокс-потенциала окислителя на процесс железо(П) → железо(Ш).** Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (редокс - потенциалов), определите, с помощью каких окислителей (галогенов, $K_2Cr_2O_7$), можно провести процесс

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \quad (E^o = +0{,}771\text{В}) \text{ при } pH = 0.$$

Проверьте правильность определения экспериментально. Для этого в четыре пробирки внесите по 4-5 капель свежего раствора соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или соли Мора $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.В первую пробирку добавьте 4-5 капель хлорной воды, во вторую – йодной воды, в третью - раствора дихромата калия. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли тиоцианата NH_4SCN или KSCN (реактив на ионы Fe^{3+}). Отметьте, в каких пробирках появилось красное окрашивание раствора. Напишите уравнения наблюдаемых реакций и укажите стандартные значения ЭДС (ΔE^o, В) и изменения энергии Гиббса (ΔG^o, кДж).

8.3. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

8.3.1.Общая характеристика триады железа

В соответствии с делением групп на подгруппы элементы, имеющие одинаковое число электронов на внешнем и предпоследнем квантовых уровнях, называются полными электронными аналогами. Такими электронными аналогами в VIII группе являются: подгруппа железа (Fe, Ru, Os), подгруппа кобальта (Co, Rh, Ir) и подгруппа никеля (Ni, Pd, Pt). Однако в подгруппу входят очень отличающиеся по свойствам элементы, поэтому целесообразнее их свойства рассматривать по триадам: семейство железа и платиновых металлов. Элементы триады железа отличаются друг от друга по числу электронов на *d*-подуровне : Fe – …$3d^6\ 4s^2\ 4p^0$, Co – …$3d^7\ 4s^2\ 4p^0$, Ni – …$3d^8\ 4s^2\ 4p^0$. При возбуждении атома железа один из парных электронов четвертого уровня из *s*-подуровня переходит на свободный *p*-подуровень. В результате на двух внешних уровнях оказывается 6 непарных электронов, определяющих максимальную спин-валентность(6) и степень окисления железа, равную +6. Железо, кобальт и никель в соединениях проявляют следующие степени окисления: Fe – +2, +3, (+6), Co – +2, +3, (+4), Ni – +2, (+3), (+4).

8.3.2. Минералы, получение , свойства и применение железа

Железо относится к наиболее распространенным элементам, содержание кобальта и никеля в земной коре значительно меньше: Fe – 5,0; Co – $4 \cdot 10^{-3}$; Ni – $8 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Основными минералами железа являются кислородсодержащие, сульфидные и силикатные соединения: магнитный железняк (магнетит) – Fe_3O_4, красный железняк (гематит) – Fe_2O_3, бурый железняк (лимонит) – $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, железный колчедан (пирит) – FeS_2, магнитный шпат (пирротин) – $mFeS \cdot nFe_2S_3$, фаялит – Fe_2SiO_4.

В промышленности железо выплавляют из оксидных руд прокаливанием с коксом. При этом получается чугун, содержащий 93 – 95 % железа, 2 – 4 % углерода и примеси кремния, серы, фосфора и марганца. Технически чистое железо получают термическим восстановлением магнетита алюминием:

$$3Fe_3O_4 + 8Al = 9Fe + 4Al_2O_3 \ (t^0).$$

Особо чистое железо можно получить термическим разложением очищенного карбонила:

$$Fe(CO)_5 = Fe + 5CO\uparrow \ ,$$

а также электролизом водных растворов солей железа.

Железо– серебристо-серый, тяжелый, тугоплавкий и ковкий металл (плотность 7,87 г/см^3, температура плавления 1535 °С). Чистое железо мягче серебра и золота, но тверже алюминия. Ферромагнитные свойства железа сохраняются до 760 °С.

Триада железа относится к металлам средней химической активности, понижающейся в ряду Fe → Co → Ni (стандартные электродные потенциалы E^o редокс-пар Fe^{2+}/Fe, Co^{2+}/Co и Ni^{2+}/Ni равны соответственно –0,44, –0,277 и –0,25 В, н.в.э.). Железо при нагревании реагирует со многими неметаллами, особенно легко во влажном воздухе и в измельченном состоянии. Водород в металлическом железе растворяется, поэтому гидриды имеют переменный состав (FeH, FeH_2, FeH_3, FeH_6). Взаимодействие с галогенами при нагреве приводит к образованию галогенидов Fe (+2) и Fe (+3). С кислородом Fe образует как простые оксиды FeO и Fe_2O_3, так и смешанный оксид Fe_3O_4, в котором степень окисления Fe равна(+2) и (+3). С серой и фосфором образуются сульфиды и фосфиды нестехиометрического состава, а при сплавлении с углеродом образуются карбиды железа в виде соединений и твердых растворов. Благодаря защитной оксидной пленке при обычных условиях Fe химически малоактивно. Однако при нагреве активность резко возрастает, и железо способно вытеснять водород из воды и разбавленных кислот:

$$6Fe + 8H_2O = 2Fe_3O_4 + 8H_2\uparrow \ (t^0),$$

$$Fe + H_2SO_4(разб) = FeSO_4 + H_2\uparrow \ (t^0)$$

С разбавленной азотной кислотой железо реагирует(см. раздел 4.1.6), а в концентрированной – пассивируется. Со щелочами металлы триады железа не взаимодействуют.

8.3.3. Характеристика химических соединений железа

Галогениды железа образуются при непосредственном взаимодействии металла с галогенами или при растворении в галогеноводородных кислотах. Большинство галогенидов хорошо растворимы в воде, причем растворение сопровождается гидролизом:

$$FeCl_3 + H_2O \ \leftrightarrow FeOHCl_2 + HCl.$$

Дигалогениды проявляют восстановительные свойства, а тригалогениды – активные окислители.

$FeCl_2$ – хлорид железа (II). Безводный дихлорид белый, а кристаллогидрат $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ зеленого цвета. Хорошо растворяется в холодной воде, гидролизуясь: $FeCl_2 + H_2O = FeOHCl + HCl$. Является типичным восстановителем:

$$FeCl_2 + 4HNO_3(конц.) = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 2HCl + H_2O(t^0),$$

$$4\ FeCl_2 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 4Cl_2\uparrow\ (t^0).$$

При взаимодействии со щелочами образует гидроксид

$$FeCl_2 + 2NaOH(разб) = Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

вступает также в реакции ионного обмена и комплексообразования:

$$FeCl_2 + Na_2S = FeS + 2NaCl,$$

$$FeCl_2 + 6KCN(конц) = K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl,$$

$FeCl_3$ – хлорид железа (III). Трихлорид железа коричневого цвета, причем в проходящем свете он темно-красный, а в отраженном – зеленый. Кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет желто-коричневую окраску. Растворение в воде сопровождается гидролизом. Реагирует со щелочами, имеет слабые окислительные свойства, вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl,$$

$$FeCl_3 + 6KCN(конц.) = K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl.$$

Оксид железа(II) – твердое вещество, практически нерастворимое в воде и щелочах(см. выше табл.3.1 и рис.3.1). Оксид Fe_2O_3 амфотерен, взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами, оксидами, карбонатами различных металлов:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4(разб) = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH(конц) = 2NaFeO_2(красн) + H_2O\ (t = 600\ °C),$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2\ (t = 800\ °C).$$

Образующийся *феррит* $NaFeO_2$ являются солью железистой кислоты $HFeO_2$, не выделенной в свободном виде. При окислении Fe_2O_3 в щелочной среде образуются соединения железа высшей степени окисления +6 – *ферраты:* $Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$.

K_2FeO_4 – феррат калия в растворах темно-красного цвета, неустойчив, постепенно разлагается с выделением кислорода, активный окислитель.

Гидроксид $Fe(OH)_2$ заметно амфотерен, растворяясь в кислотах и щелочах(основные свойства преобладают):

$$Fe(OH)_2 + 2HCl(разб) = FeCl_2 + 2H_2O,$$

$$Fe(OH)_2 + 2NaOH(конц) = Na_2[Fe(OH)_4].$$

Гидроксид $Fe(OH)_2$ представляет собой белый студенистый осадок, который сравнительно быстро меняет цвет на зеленый, а затем бурый в результате окисления кислородом воздуха

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Аморфный гидрат $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$ при выдерживании в разбавленном водном растворе или при высушивании переходит в метагидроксид FeOOH. В природе гидраты оксида Fe(III) образуют бурые железняки: гидрогематит

$Fe_2O_3 \cdot 0{,}1H_2O$, коричневый ромбический гётит α−FeOOH, ромбический слоистый лепидокрокит γ−FeOOH, гидрогётит $Fe_2O_3 \cdot 0{,}75\ H_2O$, аморфный лимонит $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$, ксантосидерит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ и лимнит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Кристаллическое соединение $Fe(OH)_3$ не выделено. При прокаливании гидроксиды железа(III) превращаются в стабильный тригональный оксид α−Fe_2O_3(минерал гематит) с окраской от черно-фиолетовой до темно-красной . Метастабильная ромбическая модификация β−FeOOH образуется при медленном гидролизе $FeCl_3$. Другие соли Fe(III) при медленном гидролизе образуют устойчивый α−FeOOH, а при быстром – стабильный парамагнитный оксид α−Fe_2O_3.

Свежеосажденные аморфные буро-красные гидраты оксида Fe(III) проявляет слабые амфотерные свойства, растворяясь в разбавленных кислотах с образованием гидролизующихся солей железа(III) и заметно растворяясь в горячих концентрированных растворах сильных щелочей с образованием гидроксоферратов(III), разрушающихся при разбавлении водой. Оксид Fe_2O_3 медленно реагирует с кислотами и щелочами. Кислотные свойства оксидов Fe_2O_3 и их гидратов проявляются лучше при сплавлении с твердыми щелочами и карбонатами щелочных металлов с образованием ферритов $MFeO_2$, полностью разрушаемых водой.

Из сравнения величин ступенчатых констант основности $K_{b,1}$ и кислотности $K_{a,1}$ следует, что у растворенных в воде нейтральных комплексов $Fe(OH)_3$ слабые основные свойства преобладают над свойствами слабой кислоты ($K_{b,1} > K_{a,1}$) [12].

При окислении $Fe(OH)_3$ в щелочной среде образуются *феррaты* – соли не выделенной в свободном виде *железной кислоты* H_2FeO_4. В ферратах степень окисления железа +6:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O.$$

Ферраты проявляют сильные окислительные свойства

$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = 2Fe(OH)_3 + N_2 + 4KOH\ .$$

Соли. У железа основные степени окисления + 2 и +3. Соли Fe(II) и Fe(III) получают непосредственным взаимодействием Fe с окислителями (Cl_2, Br_2 и др.) или с кислотами, либо растворением оксидов, гидроксидов в кислотах. Соли Fe^{2+}в водных растворах подвергаются гидролизу, образуя основные соли. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов. При взаимодействии растворов сульфата железа(II) и сульфата аммония получают шестиводный кристаллогидрат(*соль Мора*)

$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O = (NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O.$$

Соль Мора реагирует с азотной кислотой, щелочами, аммиаком, является типичным восстановителем.

$Fe_2(SO_4)_3$ – сульфат железа (III),соль белого цвета, иногда светло-желтого цвета, хорошо растворяется в воде с гидролизом по катиону:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2FeOHSO_4 + H_2SO_4.$$

Сульфат железа (III) реагирует со щелочами

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2NaOH = 2FeOHSO_4 + Na_2SO_4,$$

проявляет слабые окислительные свойства

$$2Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2S = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S\ (t^0),$$

вступает в реакции комплексообразования

$$Fe_2(SO_4)_3 + 12NH_3 = [Fe(NH_3)_6]_2\ (SO_4)_3\ (t^0).$$

Качественной реакцией на ионы Fe^{3+} служит образование кроваво-красного раствора комплексных ионов$[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ (n=1–6) при действии на растворы солей железа(III) раствором роданида калия (pH=2, отсутствие F^-, PO_4^{3-}). Двойные соли сульфата железа (III) и сульфата калия или сульфата аммония кристаллизуются с 12 молекулами воды в виде железных квасцов $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Комплексы. Ионы Fe^{2+} и Fe^3 являются активными комплексо-образователями. В химии железа значительную роль играют цианидные комплексы под названием «желтая кровяная соль» $K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианидоферрат (II) калия и «красная кровяная соль» $K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианидоферрат (III) калия. Желтая кровяная соль широко используется для обнаружения иона Fe^{3+}

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + 3KCl.$$

При этом образуется соединение $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ интенсивно-синего цвета, которое называют *берлинской лазурью*. Красная кровяная соль $K_3[Fe\ (CN)_6]$ является реактивом на ионы железа Fe^{2+}, образует с ними интенсивно-синий гексационидоферрат (III) калия-железа (II), который обычно называют *турнбулевой синью*

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + 2KCl.$$

Согласно спектрам ядерного γ–резонанса и данным рентгеноструктурного анализа кристаллы берлинской лазури и турнбуллевой сини практически неразличимы[1].

Железо– основной металл современной техники. Наиболее широкое использование имеют углеродистые сплавы железа – стали, чугуны. Их свойства сильно зависят как от содержания углерода, так и от наличия в них легирующих элементов – Cr, Mn, Ni, Si, V, Mo, W и др. Никель и кобальт – основные легирующие металлы в сталях и жаропрочных сплавах.. Железо, кобальт, никель и их соединения широко применяются в качестве катализаторов. Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ используется для борьбы с вредителями садов, в текстильной промышленности, для приготовления чернил и минеральных красок. Сульфат $Fe_2(SO_4)_3$ применяется как коагулянт при очистке воды. Хлорид $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – коагулянт и катализатор в органическом синтезе, применяется в качестве протравы при крашении тканей, а берлинская лазурь $KFe^{III}\ [Fe^{II}(CN)_6]$ – для изготовления красок синего и зеленого цвета. Железо играет активную роль в жизнедеятельности живых организмов, входит в состав ферментов и гемоглобина как

переносчика кислорода. Велика роль железа в обмене нуклеиновых кислот, синтезе белков, в процессе фотосинтеза и дыхания растений.

Лабораторная работа № 7

Соединения железа(II, III)

Опыт 1. *Получение гидроксида железа(П) и его окисление.* В пробирку внесите 2-3 капли раствора соли железа(П) или соли Мора и добавляйте по каплям раствор 2М NaOH. Образуется сначала белый осадок $Fe(OH)_2$, который на воздухе становится зеленоватым, затем в течение 1-2 минут буреет, переходя в гидроксид железа(Ш). Переход ускоряется при перемешивании и нагревании. Восстановительные свойства $Fe(OH)_2$ усиливаются в щелочной среде (E^o = –0,56 В). Составьте уравнения реакций с учетом того, что железо (Ш) находится в растворе в форме $Fe(OH)_3$, а в осадке в виде FeO(OH).

Опыт 2. *Окислительные свойства железа(Ш).* В две пробирки внесите 3-4 капли раствора $FeCl_3$. В одну пробирку добавьте 1-2 капли раствора KI. В какой цвет и почему окрашивается раствор? В другую пробирку внесите несколько кристалликов Na_2SO_3. Появляется и затем исчезает красное окрашивание из-за образования малоустойчивого сульфита железа(Ш), переходящего в соль железа (П). При добавлении 1 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ появляется турнбулева синь. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. *Гидролиз хлорида железа(Ш) в присутствии карбоната натрия.* В пробирку внесите 3-4 капли раствора $FeCl_3$ и прибавьте по каплям раствор Na_2CO_3. Какой осадок выпадает? Какой газ выделяется ? Составьте уравнения реакций совместного гидролиза солей в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. *Получение комплексов железа(Ш) в растворе* . В две пробирки внесите 3-4 капли раствора $FeCl_3$. В одну пробирку добавьте 2М раствора HC1 до pH ~ 2 (по бумажной полоске универсального индикатора) и избыток (6 – 8 капель) раствора KCNS (NH_4CNS).

Объясните наблюдения и напишите уравнения реакций. Константы нестойкости красных ионов $[Fe(CNS)_6]^{3-}$ и бесцветных комплексных ионов $[FeF_6]^{3-}$ равны соответственно $5{,}9\cdot10^{-4}$ и $7{,}9\cdot10^{-17}$. Чувствительность реакции с роданидом 0,25 мкг Fe^{3+}. Мешают ионы F^- и PO_4^{3-}, образующие с Fe^{3+} прочные бесцветные комплексы.

Опыт 5. *Влияние комплексообразования на редокс-свойства ионов*

Стандартный окислительный потенциал E^o редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77В) больше, чем для пары цианидных комплексных ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ (0,36В).

По значениям E^o и ΔE^o определите:

1) Какие ионы – Fe^{2+} или $[Fe(CN)_6]^{4-}$ - могут быть окислены йодной водой ($E^o_{I_2/2I^-}$ = 0,54В);

2) Какие ионы – Fe^{3+} или $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - способны окислить йодид-ионы. Ответ проверьте экспериментально.

В две пробирки внесите 3-4 капли йодной воды. В одну пробирку добавьте 3-4 капли раствора соли железа(П), в другую – 3-4 капли раствора соли $K_4[Fe(CN)_6]$. В какой пробирке наблюдается обесцвечивание йодной воды?

В две другие пробирки внесите 3-4 капли раствора KI, подкислите 2М раствором H_2SO_4. Затем в одну пробирку добавьте 3-4 капли раствора $FeCl_3$ или $Fe_2(SO_4)_3$, а в другую – 3-4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В какой пробирке выделяется свободный йод? Сделайте вывод о влиянии комплексообразования на окислительную способность ионов Fe^{3+}.

8.4. ПОДГРУППА ЦИНКА

Теоретическая часть

Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для цинка и кадмия *характерна степень окисления +2* ($ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, ZnS, CdS); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1: $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Hg_2Cl_2 и +2 : $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $HgCl_2$, HgO, HgS.

Природные ресурсы.Содержание в земной коре составляет Zn $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ %, Cd $8 \cdot 10^{-6}$ %,, Hg $5 \cdot 10^{-6}$ %. Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Основные минералы этих металлов: *сфалерит (цинковая обманка) ZnS*, гринокит CdS, киноварь HgS. Цинк обычно содержится в полиметаллических рудах и является спутником свинца и меди.

Получение цинка. Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления. Небольшая часть пара проходит далее в расширенную часть канала, где при охлаждении пар превращается в мельчайший порошок цинка - цинковую пыль.

Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

Свойства. Цинк, кадмий, ртуть - серебристо-белые металлы с едва заметным голубоватым оттенком . Ртуть - наиболее легкоплавкий и летучий металл. Строение внешних электронных оболочек атомов: Zn $3d^{10}4s^2$, Cd $4d^{10}5s^2$, Hg $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Благодаря более высокому заряду, чем у Cu, Ag и Au, ядра атомов элементов подгруппы IIB связь *d*-электронов у Zn, Cd, Hg с ядром прочнее, и *эти элементы не проявляют степени окисления выше +2* (т. е. в образовании связей участвуют только два внешних *s*-электрона).

Ртуть растворяет многие металлы с образованием твердых или жидких сплавов(амальгам). *Цинк и кадмий устойчивы на воздухе* благодаря покрывающей их оксидной пленке (пленка на поверхности Zn содержит также основный карбонат). Цинк, кадмий и их соединения по свойствам сходны. В соответствии с ростом радиуса иона гидроксид $Cd(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Zn(OH)_2$.

Ртуть сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg_2^{2+}, стойкий в водном растворе. Ртуть образует два ряда соединений - соединения ртути (II), содержащие ион Hg^{2+}, и соединения ртути (I), имеющие ион Hg_2^{2+}. *Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот*; ртуть растворяется только в кислотах-окислителях, причем если кислота в избытке, то образуются соли Hg^{2+}, при недостатке – соли Hg_2^{2+}.Соединения ртути легко восстанавливаются: при восстановлении Hg^{2+} сначала образуется Hg_2^{2+}, а затем Hg^0. В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. В отличие от большинства других солей $HgCl_2$ является слабым электролитом.

Атомы Zn, Cd, Hg имеют завершенную *d*-оболочку (d^{10}), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, так как увеличение энергии электронов, занимающих высокие *d*-орбитали, компенсирует уменьшение энергии электронов на низких *f*-орбиталях. Поэтому ионы $Э^{2+}$ бесцветны. Для *комплексов* Zn, Cd, Hg *характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов*. Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара ртути при комнатной температуре составляет ~0,1Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, менее ядовиты соединения цинка.

Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют. Оксиды ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании (цинковая пыль горит ярким зеленовато-голубым пламенем), а также при прокаливании гидроксидов $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей Hg^{+2} выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO + 2KNO_3 + H_2O$$

В аналогичных реакциях с солями цинка и кадмия получаются белые гидроксиды $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$. $Zn(OH)_2$ - *типичное амфотерное соединение*(см. табл.7.1); при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например $Na_2[Zn(OH)_4]$, при сплавлении со щелочами - цинкаты M_2ZnO_2. Вследствие того, что цинк стоит в ряду

стандартных электродных потенциалов перед водородом и его *гидроксид амфотерен,* он вытесняет водород из растворов щелочей:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Амфотерные свойства гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$ и оксида HgO выражены весьма слабо(табл.7.1). В водном аммиаке $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ растворяются с образованием амминокомплексов:

$$Э(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O = [Э(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2 \text{ ,где } Э=Zn,Cd.$$

Фториды ZnF_2, CdF_2, HgF_2 получают прямым синтезом. Хлорид ртути (II), или сулема $HgCl_2$ хорошо растворяется в H_2O, хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 практически нерастворим. В виде оранжевого осадка HgI_2 выделяется при введении KI в раствор соли Hg^{+2}, при действии избытка KI образуется прочный растворимый комплекс $K_2[HgI_4]$.

Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов. Расплавленный $ZnCl_2$ легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе $ZnCl_2$ образуется малорастворимый Zn(OH)Cl:

$$ZnCl_2 + H_2O \leftrightarrow Zn(OH)Cl + HCl$$

Сульфиды ZnS, CdS, HgS получают прямым синтезом или действием H_2S на растворы солей. Из них ZnS - белый, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS, при высокотемпературном синтезе – красная. Сульфид *ZnS* образует тетраэдрические кристаллические формы вюртцита и сфалерита, растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и H_2S. Образующийся при растворении металлического Zn в H_2SO_4 сульфат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ часто применяют для получения других соединений цинка.

Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. *Цинком покрывают изделия из железа* с целью защиты от коррозии (цинкование). Цинк – обычный материал для анодов в химических источниках тока. *Сульфид цинка* применяют в качестве *люминофора и пигмента в лаках и красках*. Широко используют кадмий-никелевые аккумуляторы. Небольшая добавка Cd к меди увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов обеспечивают защиту от коррозии. Желтый сульфид CdS и красный селенид CdSe –пигменты в лаках и красках, фоточувствительные компоненты в полупроводниковых приборах.

Благодаря уникальным свойствам ртуть является незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях. Ртуть используется в производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом).

Лабораторная работа № 8

Цинк и его соединения

Опыт 1. *Взаимодействие цинка с кислотами* **.**В 5 пробирок поместите по кусочку гранулированного цинка. В первую пробирку добавьте 1 мл 2М раствора HCl, во вторую -1 мл 1М раствора HNO_3, в третью -1 мл 1М раствора H_2SO_4. В четвертую и пятую пробирки с гранулой цинка добавьте в вытяжном шкафу по 1 мл концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 . Нагрейте пробирки, в которых реакция при комнатной температуре не протекает.

Опишите наблюдения. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

Опыт 2. *Растворение цинка в щелочи.* В пробирку поместите немного (гранулу) цинка, прилейте концентрированный (6М) раствор NaOH и осторожно нагрейте. Наблюдайте выделение газа. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. *Восстановительные свойства цинка.*Налейте в пробирку 1-2 мл раствора дихромата калия и добавьте в вытяжном шкафу 4-5 капель концентрированной серной кислоты. Затем в пробирку внесите гранулу цинка и наблюдайте за изменением цвета раствора.

Опишите наблюдения. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

Опыт 4. *Получение и кислотно-основные свойства гидроксида цинка.* Получите в пробирке осадок $Zn(OH)_2$ взаимодействием $ZnCl_2$ и 2М раствора NaOH. Разделите осадок на две пробирки и испытайте их на растворимость в 2М растворе HCl и в 6М растворе NaOH.

Опишите наблюдения.Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида цинка($K_s^o = 2 \cdot 10^{-17}$).

Опыт 5. *Растворимость оксида цинка в водных средах.* С помощью шпателя внесите в пробирку ~0,1 г порошка оксида цинка и испытайте воздействие на него воды, 2М растворов NaOH и HCl, а также 6М раствора NaOH при нагревании.. Напишите уравнения реакций и сравните растворимость и амфотерность оксида и гидроксида цинка в водных средах(K_s^o ZnO $= 1 \cdot 10^{-17}$).

Опыт 6. *Комплексные соединения цинка.* Налейте в пробирку 1-2 мл 1М раствора $ZnCl_2$. По каплям добавьте 2М раствор аммиака до выпадения осадка. Затем растворите осадок в избытке 2М раствора аммиака.

Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Назовите полученные комплексные соединения. Укажите координационное число цинка в комплексных

соединениях. Напишите выражения для константы устойчивости аммиаката цинка.

Опыт 7. *Обнаружение катионов цинка(П).* К 2-3 каплям раствора $ZnSO_4$ добавьте столько же раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и нагрейте на водяной бане. Образуется белый осадок $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимый в 2М HC1, но растворимый в щелочах. Катионы Al(Ш) и Cr(Ш) не мешают реакции.

Сделайте выводы по каждому опыту и по работе в целом

8.5. ПОДГРУППА МЕДИ

Теоретическая часть

Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для меди характерна степень окисления +1 (Cu_2O, CuCl, CuI, Cu_2S) и +2(CuO, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CuS, $Cu_2(OH)_2CO_3$; для серебра +1 (Ag_2O, $AgNO_3$, AgГ, Г = Cl, Br, I); для золота+3 ($AuCl_3$, $H[AuCl_4]$).

Природные ресурсы. Содержание в земной коре: Cu $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ %, Ag $7 \cdot 10^{-6}$%, Au $5 \cdot 10^{-8}$%. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) Cu_2S, ковеллин CuS, малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$. Встречается самородная медь. Наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов. Самородное серебро встречается редко. 3олото встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц.

Получение. Медь используется с древнейших времен, и богатые месторождения ее в основном выработаны, поэтому часто приходится извлекать Cu из очень бедных руд(0,2−1% Cu). Основными примесями медных руд являются кварц SiO_2 и силикаты, а также соединения железа Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди. Применяется несколько вариантов пирометал-лургического производства меди. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS. В распространенном методе концентрат руды с добавкой флюса SiO_2 подвергают окислительной плавке в печи при нагревании факелом горящего газа или при сжигании угольной пыли. В конвертере сульфид железа превращается в оксид FeO, который переходит в шлак Fe_2SiO_4 и образуется расплавленная медь:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow,$$

$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2\uparrow.$$

Шлак сливают, затем выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию − окислительной плавке в присутствии флюсов. При этом содержащиеся в меди примеси частично переходят в шлак. В результате получают медь, содержащую 99,3-99,6% Cu. Её очищают электролизом

(аноды−пластины из меди, подвергаемой очистке, катоды – тонкие листы чистой меди; электролит − раствор $CuSO_4$ с добавкой кислоты H_2SO_4). На катоде выделяется чистая медь (99,95-99,99% Cu), а содержащиеся в исходной меди примеси частично переходят в раствор , частично выпадают в виде шлама на дно ванны. Шлам содержит Ag, Au, платиновые металлы, Se, Te, As. Стоимость получаемых из шлама благородных металлов вполне окупает затраты на проведение электролиза

Свойства. Медь, серебро и золото - мягкие блестящие металлы; медь имеет красноватую окраску, золото - желтую. Эти металлы могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги, обладают высокой электро- и теплопроводностью. Строение внешних электронных оболочек атомов: Cu $3d^{10}4s^1$, Ag $4d^{10}5s^1$, Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов Cu, Ag, Au происходит *провал s*-электрона, приводящий к полному заполнению электронами *d*-орбиталей. Благодаря наличию одного *s*-электрона во внешнем слое для этих элементов характерна степень окисления +1. В образовании химических связей могут принимать участие также электроны с *d*-оболочки, поэтому медь проявляет устойчивую степень окисления +2.
Химическая активность металлов Cu, Ag, Au сравнительно невелика. *С кислородом реагирует только медь.* При комнатной температуре медь практически не взаимодействует со фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. *При нагревании Cu реагирует с серой и хлором, образуя сульфид Cu_2S и хлорид $CuCl_2$.*

Металлы Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с концентрированной HCl, так как в результате комплексообразования электродный потенциал меди значительно сдвигается в область отрицательных значений:

$$2Cu + 4HCl(конц.) = 2H[CuCl_2] + H_2\uparrow$$

Медь и серебро окисляются азотной кислотой:

$$3Cu + 8HNO_3(разб.) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

$$Ag + 2HNO_3(конц.) = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O.$$

В азотной кислоте золото не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой и селеновой кислотой.

Для элементов подгруппы IB, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера.

Для Cu, Ag, Au весьма *характерно комплексообразование*, причем связи металл−лиганд в комплексных соединениях этих металлов в значительной степени ковалентны. Порошки меди и серебра обладают высокой каталитической активностью.

Соединения. С водородом медь непосредственно не взаимодействует. *С кислородом медь образует два оксида − черный CuO и красный Cu_2O.* Оксид меди(II) CuO получается при нагревании меди до 400−500^{0}C в присутствии кислорода, выше 1100 ^{0}C CuO разлагается на Cu_2O и O_2,

поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется Cu_2O. Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди

$$Cu_2(OH)_2CO_3 = 2CuO + H_2O + CO_2.$$

Оксид меди (II) легко восстанавливается водородом при 300 °С:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Оксид меди (I) Cu_2O получают, добавляя к раствору $CuSO_4$ щелочь и восстановитель −глюкозу, гидразин или гидроксиламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного Cu_2O, который довольно быстро превращается в красный Cu_2O, состоящий из более крупных частиц. Оба оксида меди Cu_2O и CuO не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей Cu^+ и Cu^{+2}. Легко растворяются в водном растворе NH_3 с образованием комплексных соединений:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH \text{ (бесцветный)},$$

$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \text{ (темно-синий)}.$$

Вторая реакция используется для очистки газов от примеси кислорода: газ подают в сосуд с медными стружками, залитыми раствором NH_3; кислород окисляет медь; образовавшийся CuO сразу растворяется, и поверхность меди остается чистой, способной далее реагировать с O_2.

При сплавлении CuO с щелочами образуются темно-синие купраты (II) $M^{2+}CuO_2$. При действии щелочей на растворы солей Cu(II) осаждается *синий гидроксид Cu(OH)₂*. Это слабое основание, обладающее *амфотерными свойствами*(табл.7.1): оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов (II) $M^{2+}[Cu(OH)_4]$ и в разбавленных кислотах с образованием аквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Гидроксид меди (II) легко разлагается при нагревании на CuO и H_2O.

Медь образует два хлорида −бесцветный (белый), мало растворимый в воде CuCl и темно-коричневый (в растворе голубой), хорошо растворимый в воде $CuCl_2$.

С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлоридокупраты (I), например $K[CuCl_2]$ с аммиаком – бесцветные аммиакаты, в частности $[Cu(NH_3)_3]Cl$. При добавлении к раствору $CuSO_4$ йодида калия выделяются йод и белый осадок йодида меди(I):

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4.$$

Осадок CuI растворяется при действии $Na_2S_2O_3$:

$$CuI + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI.$$

Не все соли Cu(I) устойчивы в водном растворе. Комплексообразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления. Хлорид меди (II) получают действием HCl на CuO, $Cu(OH)_2$ или $Cu_2(OH)_2CO_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе

хлороводорода. С хлоридами щелочных металлов $CuCl_2$ образует хлоридокупраты(II), например $K_2[CuCl_4]$.

Известно много других солей Cu(II). На практике часто применяется синий $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ − медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион Cu^{2+} окружен 4 молекулами H_2O, центры которых образуют квадрат. При нагревании медный купорос обезвоживается и обесцвечивается.

Нитрат меди (II) образует кристаллогидрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

При действии на растворы, содержащие Cu^{2+}, карбонатов щелочных металлов образуется основный карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Ионы S^{2-} дают с Cu^{2+} черный осадок сульфида меди (II) CuS. Черный сульфид меди(I) с приближенной формулой Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании.

Известно много комплексов, содержащих Cu^{2+}. Сульфат тетраамминмеди $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему $CuSO_4$ и NH_3, этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

Известно несколько соединений *меди (III*), в частности, красный оксид *Cu_2O_3* : $2Cu(OH)_2 + 2KOH + K_2S_2O_8 = Cu_2O_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$. Cu_2O_3 − очень сильный окислитель. В 1986-87 гг. синтезированы керамические *высокотемпературные сверхпроводники*, содержащие медь в степени окисления больше +2. Эти вещества сравнительно просто получают спеканием соответствующих оксидов. Одно из соединений этого типа с приближенной формулой $YBa_2Cu_3O_7$ переходит в сверхпроводящее состояние при ~ 90К, имеет решетку типа перовскита, в которую включены слои атомов меди. Соединения Cu, Ag, Au *ядовиты*, особенно соединения меди.

Применение. Около 50% добываемой меди идет на *изготовление проводов* (другой материал для проводов−алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и плохо поддается пайке). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее широко применяются *латуни (*сплавы, содержащие кроме меди 20-50% Zn, *бронзы* [сплавы меди с оловом (10—20%), бериллием, алюминием и другими металлами] и медноникелевые сплавы. *Медный купорос* $CuSO_4$ применяют как протраву при побелке. Ряд соединений меди используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Лабораторная работа № 9

Медь и её соединения

Опыт 1. *Взаимодействие меди с кислотами.*Поместите в четыре пробирки немного медных стружек и добавьте по 10 капель растворов кислот: в первую – 1М H_2SO_4, во вторую – H_2SO_4(конц.), в третью – 2М HNO_3, в четвертую – HNO_3 (конц.).*Опыты с концентрированными кислотами проводите в вытяжном шкафу!*

Опишите наблюдения . Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. *Окислительные свойства меди (II).*Поместите в пробирку по 2-3 капли растворов $CuSO_4$ и KI. Отметьте образование осадка CuI и желтое окрашивание раствора свободным йодом. Для доказательства присутствия молекулярного йода прикоснитесь концом стеклянной палочки к полученному раствору, затем опустите эту палочку в другую пробирку с 5-6 каплями раствора крахмала.

Наблюдайте посинение последнего. Для определения цвета осадка CuI переведите молекулярный йод I_2 в бесцветные йодид-ионы, прибавив несколько капель раствора Na_2SO_3 до исчезновения желтой окраски. Напишите уравнения реакций, используя таблицу редокс-потенциалов.

Опыт 3. *Образование аммиачного комплекса меди(II).* В пробирку с 2-3 каплями $CuSO_4$ прибавляйте по каплям 2М раствор аммиака до полного растворения первоначально образующегося осадка $(CuOH)_2SO_4$. Отметьте окраску исходного раствора $CuSO_4$ и полученного аммиаката меди (П). Какими ионами определяется окраска растворов? Координационное число меди(П) в аммиачном комплексе равно 4 (без учета гидратации).Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. *Термическое разложение гидроксида меди(II).*Внесите в пробирку по 3-4 капли раствора $CuSO_4$ и 2М NaOH. Отметьте цвет выпавшего осадка $Cu(OH)_2$. Осторожно нагрейте пробирку с осадком и отметьте изменение цвета осадка при превращении гидроксида в оксид меди(П). Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. *Получение и свойства гидроксида меди (II).* К 1-2 мл 1М раствора сульфата меди медленно прилейте 0,1М раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок отделите от раствора центрифугированием, промойте дистиллированной водой и разделите на 4 пробирки. В первую пробирку налейте 1-2 мл 2М раствора соляной кислоты, во вторую – 1-2 мл 6М раствора NaOH, в третью – 5 мл 25% раствора NH_3. Четвертую пробирку нагревайте на водяной бане до изменения цвета осадка.

Опишите наблюдения. Отметьте цвет растворов и осадков. Напишите уравнения реакций. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида меди (II) ($K_s^o = 2 \cdot 10^{-20}$). Напишите выражение для константы

устойчивости комплексного иона, полученного при растворении гидроксида меди (II) в аммиаке. Укажите координационное число меди (II).

Опыт 6. *Получение нерастворимых солей меди (II).* В две пробирки налейте по 2-3капли 0,1М раствора сульфата меди, затем в одну из них добавьте 1-2 капли 0,1М раствора Na_2CO_3, в другую – 2-3 капли 0,1М раствора Na_2S.

Опишите наблюдения. Отметьте цвет растворов и осадков. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. *Обнаружение ионов меди(П).* К раствору $CuSO_4$ добавьте несколько капель 2М раствора CH_3COOH и немного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется красно-коричневый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Чувствительность качественной реакции 10мкг Cu(П) при отсутствии Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Испытайте действие на осадок разбавленных серной и соляной кислот, а также 2М NaOH и 2М раствора NH_3 .

Объясните растворение осадка $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ($K_s^o = 1{,}3\cdot10^{-16}$) с образованием комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_н = 9{,}3\cdot10^{-13}$) и превращение в гидроксид $Cu(OH)_2$ ($K_s^o = 2\cdot10^{-20}$).

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах**.**

Сделайте выводы по каждому опыту и по работе в целом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1..*Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/Н.С.Ахметов.- Санкт-Петербург: Лань, 2023.–744 с.

2..*Школьников, Е.В.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум по общей химии: учеб. пособие /Е.В.Школьников.–Санкт-Петербург: ЛТУ, 2023. – 92 с.

3.Тарасова , А.В. Неорганическая химия. Азот и его соединения : учеб. пособие/А. В. Тарасова, Д. А. Феофанов, Т. М. Финогенко, П. В. Фабинский. — Красноярск : СибГУ им. академика М. Ф. Решетнёва, 2022. — 96 с.

4.*Иванов, М.Г.* Химия элементов: практикум/ М. Г. Иванов, В.В. Вайтнер, С.Д. Ващенко. –Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2021.– 106с.

5.*Ардашева, Л.П.*. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие/ Л.П.Ардашева,Т.Л. Луканина.– Санкт-Петербург:ВШТЭ СПбГУПТД, 2018. – 128 с.

6. *Школьников, Е.В*. Энергетика и равновесие химических процессов: учеб. пособие / Е.В.Школьников. − Санкт-Петербург: ЛТУ, 2018. – 80 с.

7.Общая и неорганическая химия. Медь, цинк и их соединения / Е.В.Школьников, Д.Л.Байдаков.−Санкт-Петербург: ЛТУ, 2016. −24 с.

8.Общая и неорганическая химия.Углерод, кремний и их соединения /Е.В.Школьников, Ю.Т.Вираненко, В. М.Ушаков.−Санкт-Петербург: ЛТУ, 2012. −20 с.

9.Общая и неорганическая химия. Галогены и их соединения/ Е.В. Школьников, Е.В.Колужникова. – Санкт-Петербург: ЛТА, 2010. − 20 с.

10.Общая и неорганическая химия. Кислород, сера и их соединения/ Е.В. Школьников, Д.Л. Байдаков. – Санкт-Петербург.: ЛТА, 2010. − 20 с.

11. *Школьников Е.В.* Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов и гидроксидов элементов IIIA группы в водных средах // Журнал прикладной химии. –2008. –Т. 81.– №12. –С. 1975 –1980.

12. *Школьников Е.В.* Термодинамическая характеристика амфотерности оксидов M_2O_3(M−Cr, Fe, Co) и их гидратов в водных средах // Журнал прикладной химии. –2011.– Т. 84.– № 10.– С. 1610–1617.

13.*Красицкий В.*А.Окислительные свойства азотной кислоты. GAMTAMOKSLINIS UGDYMAS/ Natural Science Education.–2006. Nr.3(17). P. 40–54.

14. *Школьников Е.В.* Термодинамическая характеристика амфотерности твердых оксидов МО в водных средах//Журнал прикладной химии. – 2006. –Т. 79.– № 12. –С. 1942-1946.

15. *Школьников Е.В.* Термодинамическая характеристика амфотерности гидроксидов $M(OH)_2$ в водных средах// Журнал прикладной химии. –2005. –Т. 78.– № 11.– С. 1819 –1823.

16. *Школьников Е.В.,Вираненко Ю.Т.* Комплексные соединения: учеб. пособие для вузов /Е.В.Школьников, Ю.Т.Вираненко. - Санкт-Петербург: ЛТА, 2004. - 36 с.

17. *Коршунов А.В., Ковалева С.В., Гладышев. В.П.* Влияние концентрации азотной кислоты на состав продуктов её восстановления при взаимодействии с медью // Известия Томского политехнического университета. –2004. –Т. 307. –№ 3. –С. 86–89.

18.*Гринберг А.А., Вьюгина А.Ф.* О взаимодействии азотной кислоты с магнием // Журнал неорганической химии. − 1960. − Т. 5. − № 6. − С. 1389−1390.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ и стандартные энтропии S^0_{298} некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
Al_2O_3(к)	−1676	50,9	HgO(к)	−90,9	70,3
C(графит)	0	5,7	KCl(к)	−435,9	82,6
CaO(к)	−635,5	39,7	NO(г)	+90,3	210,5
$CaCO_3$(к)	−1207,0	88,7	NO_2(г)	+33,5	240,2
$CrCl_3$(к)	−570	125	NH_3(г)	−46,2	192,6
CuO(к)	−162,0	42,6	NH_4Cl(к)	−314,2	95,8
Cu_2O(к)	−173,2	92,9	O_2(г)	0	205,0
Fe(к)	0	27,2	SO_3(г)	−395,8	256,7
FeO(к)	−264,8	60,8	SO_2(г)	−296,9	248,1
$FeCl_3$(к)	−396,2	145,6	P_4(г)	+58,9	163,2
H_2(г)	0	130,5	S_8(г)	+102,3	
H_2O(г)	−241,8	188,7	S_8(к)	0	255,2
H_2O(ж)	−285,8	70,1	Si_2(г)	+594,1	
HCl(г)	−92,3	186,8	Si(к)	0	18,8

Таблица 2

Константы ионизации важнейших кислот и оснований при 25^0 С

Название	Формула	K_1	K_2	K_3
Кислоты				
Азотистая	HNO_2	$6{,}9\cdot10^{-4}$		
Серная	H_2SO_4	–	$1{,}2\cdot10^{-2}$	
Сернистая	H_2SO_3	$1{,}4\cdot10^{-2}$	$6{,}2\cdot10^{-8}$	
Сероводородная	H_2S	$1{,}0\cdot10^{-7}$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	
Синильная	HCN	$5\cdot10^{-10}$		
Угольная	H_2CO_3	$4{,}5\cdot10^{-7}$	$4{,}8\cdot10^{-11}$	
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}74\cdot10^{-5}$		
Фосфорная	H_3PO_4	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$6{,}3\cdot10^{-8}$	$1{,}3\cdot10^{-12}$
Фтороводородная	HF	$6{,}2\cdot10^{-4}$		
Основания				
Гидрат аммиака	$NH_3\cdot H_2O$	$1{,}76\cdot10^{-5}$		
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	–	$2{,}3\cdot10^{-1}$	
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	$4{,}5\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	
Гидроксид железа(III)	$Fe(OH)_3$	$4\cdot10^{-9}$	$6\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{-12}$

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы металлов при 25 ^{0}C

Электрод	Электродная реакция	Потенциал $E°$, В
Li / Li^+	$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
Rb / Rb^+	$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,925
K / K^+	$K^+ + e^- = K$	-2,924
Cs / Cs^+	$Cs^+ + e^- = Cs$	-2,923
Ba / Ba^{2+}	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,905
Sr / Sr^{2+}	$Sr^{2+} + 2e^- = Sr$	-2,888
Ca / Ca^{2+}	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866
Na / Na^+	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
Mg / Mg^{2+}	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
Sc / Sc^{3+}	$Sc^{3+} + 3e^- = Sc$	-2,077
Be / Be^{2+}	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	-1,847
Al / Al^{3+}	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,660
Mn / Mn^{2+}	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,179
Cr / Cr^{2+}	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	-0,913
Zn / Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,760
Fe / Fe^{2+}	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
Cd / Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,400
Co / Co^{2+}	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277
Ni / Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
Sn / Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
Pb / Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126

Электрод	Электродная реакция	Потенциал $E°$, В
H_2 / H^+	**$2H^+ + 2e^- = H_2$**	**0,000**
Sb / Sb^{3+}	$Sb^{3+} + 3e^- = Sb$	+0,2
Bi / Bi^{3+}	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0,23
Cu / Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
2Hg / Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,788
Ag / Ag^+	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
Pd / Pd^{2+}	Pd^{2+} $2e^- = Pd$	+0,987
Pt / Pt^{2+}	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,188
Au / Au^+	$Au^+ + e^- = Au$	+1,692

Т а б л и ц а 4

Термодинамические константы растворимости K_s^o($ПР^т$) малорастворимых веществ при 25 ^{0}C

Вещество	K_s^0	Вещество	K_s^0
AgCl	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$Cr(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-17}$
AgBr	$5{,}3\cdot10^{-13}$	$Cu(OH)_2$	$2{,}2\cdot10^{-20}$
AgI	$8{,}3\cdot10^{-17}$	CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$
Ag_2CO_3	$1{,}2\cdot10^{-12}$	$Fe(OH)_3$	$6{,}3\cdot10^{-38}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$1\cdot10^{-10}$	FeS	$5\cdot10^{-18}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1\cdot10^{-12}$	HgS	$1{,}6\cdot10^{-52}$
Ag_2S	$2{,}0\cdot10^{-50}$	$MgCO_3$	$2{,}1\cdot10^{-5}$
$Al(OH)_3$	$1\cdot10^{-32}$	MgF_2	$6{,}5\cdot10^{-9}$
$AuCl_3$	$3{,}2\cdot10^{-25}$	$Mg(OH)_2$	$6{,}0\cdot10^{-10}$
$BaCO_3$	$4\cdot10^{-10}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1\cdot10^{-13}$
BaC_2O_4	$1{,}1\cdot10^{-7}$	$MnCO_3$	$1{,}8\cdot10^{-11}$
$BaCrO_4$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	MnS	$2{,}5\cdot10^{-10}$
BaF_2	$1{,}1\cdot10^{-6}$	NiS	$3{,}2\cdot10^{-19}$
$Ba(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-3}$	$PbBr_2$	$9{,}1\cdot10^{-6}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6\cdot10^{-39}$	$PbCl_2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	PbI_2	$1{,}1\cdot10^{-9}$
$CaCO_3$	$3{,}8\cdot10^{-9}$	$Sr(OH)_2$	$3{,}2\cdot10^{-4}$
CaC_2O_4	$2{,}3\cdot10^{-9}$	$SrSO_4$	$3{,}2\cdot10^{-7}$
CaF_2	$4{,}0\cdot10^{-11}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1\cdot10^{-33}$

$Ca(OH)_2$	$5{,}5\cdot10^{-6}$	ZnS	$1{,}6\cdot10^{-24}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0\cdot10^{-29}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}2\cdot10^{-17}$
$CaSO_4$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$ZnCO_3$	$1{,}5\cdot10^{-11}$
CdS	$7{,}9\cdot10^{-27}$	ZnC_2O_4	$2{,}8\cdot10^{-8}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}3\cdot10^{-31}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1\cdot10^{-33}$
$FePO_4$	$1{,}3\cdot10^{-22}$	$Sn(OH)_2$	$6{,}3\cdot10^{-27}$

Таблица 5

Стандартные окислительные потенциалы E^0 в водных растворах

Электродный процесс	E^0, В(н.в.э.)
$F_2(г) + 2e^- = 2F^-$	2,87
$Cl_2(г) + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$Br_2(ж) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
$I_2(к) + 2e^- = 2I^-$	0,54
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
$O_2(г) + 2H^+ + 3e^- = H_2O_2$	0,68
$O_2(г) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $O_3(г) + 2H^+ + 2e^- = O_2(г) + H_2O$	1,23 2,07
$O_2(г) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
$O_3(г) + H_2O + 2e^- = O_2(г) + 2OH^-$	1,24
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2\,SO_4^{2-}$	2,01
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2(ж) + 6H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2(к) + 4OH^-$	1,23
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,56
$MnO_2(к) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$PbO_2(к) + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HBrO + 2H_2O$	1,45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	1,45
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	1,38
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HIO + 2H_2O$	1,14
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 2H_2O$	0,86
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0,17
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1,19

Таблица 6

Константы нестойкости комплексных ионов при 25^0 С

Формула	$K_н$	Формула	$K_н$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$5{,}7\cdot10^{-8}$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2{,}5\cdot10^{-14}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7{,}5\cdot10^{-8}$	$[FeF_6]^{3-}$	$7{,}9\cdot10^{-17}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}1\cdot10^{-13}$	$[CdI_4]^{2-}$	$8{,}0\cdot10^{-7}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}8\cdot10^{-9}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1{,}5\cdot10^{-31}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1{,}4\cdot10^{-20}$	$[PbI_4]^{2-}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1{,}4\cdot10^{-19}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$8{,}5\cdot10^{-16}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5\cdot10^{-31}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1\cdot10^{-21}$
$[Fe(CNS)_6]^{3-}$	$5{,}9\cdot10^{-4}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$1{,}5\cdot10^{-15}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2\cdot10^{-9}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$2{,}4\cdot10^{-20}$

Оглавление

Введение.Общие правила выполнения лабораторных работ…… 3
1. Водород и его соединения……. 4
Теоретическая часть……4
Вопросы и задачи к практическому занятию……...8
2. *p*–элементы VII группы……9
Теоретическая часть……9
Лабораторная работа №1. **Галогены и их соединения**…… 16
3.Типические *p*–элементы VI группы……...18
3.1. Кислород и его соединения……18
Вопросы и задачи к практическому занятию……..27
3.2.Сера и её соединения…….....28
Теоретическая часть…….. 28
Вопросы и задачи к практическому занятию……..34
Лабораторная работа №2. **Сера и её соединения**…… 35
4. Типические *p*–элементы V группы……37
4.1.Азот и его соединения…… .37
Теоретическая часть…….. 37
Лабораторная работа №3. **Соединения азота**……. 49
4.2.Фосфор и его соединения…….. 50
Теоретическая часть……. .50
Вопросы и задания к практическому занятию…… 53
5. *p*–элементы IV группы……54
Теоретическая часть…….. 54
Лабораторная работа №4. **Соединения углерода и кремния** ……. 63
6. *p*–элементы III группы…….. 64
Теоретическая часть…….. 64
Лабораторная работа №5. **Алюминий и его соединения**……. 68
7. *s*–элементы I и II групп…… 69
Теоретическая часть…….. 69
Вопросы и задачи к практическому занятию……..72
8. *d*- элементы……73
8.1. Общие закономерности химии *d*- элементов……. .72
8.2. Комплексные соединения……..75
Теоретическая часть……..75
Лабораторная работа №6. **Комплексные соединения**……..79
8.3. Железо и его соединения…… 80
Теоретическая часть……..80
Лабораторная работа №7. **Соединения железа (II,III)**……. 86
8.4. Подгруппа цинка…… 87
Теоретическая часть……. 86
Лабораторная работа №8. **Цинк и его соединения**..... 90
8.5. Подгруппа меди…… 91
Теоретическая часть……..91
Лабораторная работа №9. **Медь и её соединения**……..95
Библиографический список……..96
Приложение…….. 98

Школьников Евгений Васильевич

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

_____

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие
для подготовки бакалавров по направлениям
18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,
20.03.02 «Техносферная безопасность»,
35.03.02.03 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» всех форм обучения

Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета

Подписано в печать с оригинал-макета 21.10 .2024 .24
Формат Бумага Печать
Уч.-изд.л. 6.5 Печ. л. 6.5 Тираж 100 экз. Заказ № С.

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5