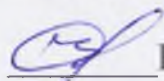


Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой



Н. И. Дроздова

18.03

2025

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета





Н. А. Лебедев

18

03

2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**
для специальности
6-05-0511-01 «Биология»
ЧАСТЬ II

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании
кафедры химии

18.03. 2025 г., протокол № 17

Рассмотрено и утверждено

на заседании научно-методического совета

21.04.2025 г., протокол № 4

Гомель, 2025

Учреждение образования Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2025

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета

_____ Н.А. Лебедев

_____ 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
для специальности
6-05-0511-01 «Биология»
ЧАСТЬ II**

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании
кафедры химии
18.03. 2025 г., протокол № 17

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
_____ г., протокол № ____.

Гомель, 2025

Содержание	
Пояснительная записка.....	3
1 Теоретический раздел.....	4
1.1 Перечень теоретических работ.....	4
Лекция 1: Общая характеристика водорода	4
Лекция 2: Элементы VIIA группы (галогены).....	10
Лекция 3: Элементы VIA группы (халькогены).....	22
Лекция 4: Элементы VA группы	41
Лекция 5: Кислородосодержащие соединения азота	56
Лекция 6: Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута	61
Лекция 7: Элементы IVA группы	68
Лекция 8: Общий обзор металлов	75
Лекция 9: Металлы А – групп	83
Лекция 10: Переходные элементы (металлы В групп).....	94
Лекция 11: Общая характеристика элементов групп хрома, марганца, элементов семейства железа.....	104
2 Практический раздел.....	122
2.1 Перечень лабораторных работ.....	122
Лабораторная работа №1.	122
Лабораторная работа №2.	125
Лабораторная работа № 3.	134
Лабораторная работа № 4.	145
3 Контроль знаний.....	152
3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия»....	152
3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине.....	154
3.3 Критерии оценок по дисциплине.....	158
4 Вспомогательный раздел.....	162
4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия».....	162
4.2 Перечень рекомендованной литературы.....	169

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Неорганическая химия» для специальности 6-05-0511-01 «Биология» часть II представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе.

Основная задача ЭУМК – способствовать систематическому изучению студентами особенностей химии элементов, представлений о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов. Текст лекций послужит основой изучения закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формированию представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи студентам в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами химии, изучению основных классов неорганических соединений; формированию представлений о связи реакционной способности молекул с их строением; изучению закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формированию представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ; в применении законов химии комплексных соединений при решении конкретных теоретических и практических задач. Организация изучения дисциплины «Неорганическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов. ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с оборудованием, химическими веществами.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестр – 1. Форма отчетности – экзамен 1 семестр. Форма обучения – заочная, курс 1, семестры – 1, 2. Форма отчетности – экзамен 2 семестр.

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретических работ

Лекция 1: Общая характеристика водорода

1. Строение атома водорода.
2. Связи в соединениях водорода и их характер.
3. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами.

1. Строение атома водорода

Водород (лат. Hydrogenium), H, химический элемент, первый по порядковому номеру в периодической системе Менделеева; атомная масса 1,0079. При обычных условиях Водород – газ; не имеет цвета, запаха и вкуса.

В трудах химиков 16 и 17 веков неоднократно упоминалось о выделении горючего газа при действии кислот на металлы. В 1766 году Г. Кавендиш собрал и исследовал выделяющийся газ, назвав его «горючий воздух». Будучи сторонником теории флогистона, Кавендиш полагал, что этот газ и есть чистый флогистон. В 1783 году А. Лавуазье путем анализа и синтеза воды доказал сложность ее состава, а в 1787 определил «горючий воздух» как новый химический элемент (Водород) и дал ему современное название *hydrogene* (от греч. *hydor* – вода и *gennaō* – рождать), что означает «рождающий воду»; этот корень употребляется в названиях соединений Водорода и процессов с его участием (например, гидриды, гидрогенизация). Современное русское наименование «Водород» было предложено М. Ф. Соловьевым в 1824 году.

Распространение водорода в природе. Водород широко распространен в природе, его содержание в земной коре (литосфера и гидросфера) составляет по массе 1 %, а по числу атомов 16 %. Водород входит в состав самого распространенного вещества на Земле – воды (11,19 % водорода по массе), в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, глины, а также организмы животных и растений (то есть в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов и других). В свободном состоянии водород встречается крайне редко, в небольших количествах он содержится в вулканических и других природных газах. Свободного водорода (0,0001 % по числу атомов) присутствуют в атмосфере. В околоземном пространстве Водород в виде потока протонов образует внутренний («протонный») радиационный пояс Земли. В космосе Водород является самым распространенным элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца и большинства звезд, основную часть газов межзвездной среды и газовых туманностей. Водород присутствует в атмосфере ряда планет и в кометах в виде свободного H_2 , метана CH_4 ,

аммиака NH_3 , воды H_2O , радикалов типа CH , NH , OH , SiH , PH и т. д. В виде потока протонов водород входит в состав корпускулярного излучения Солнца и космических лучей.

Атом водорода наименьший по размерам и самый легкий среди атомов всех элементов. Электронная формула атома $1s^1$. Обычная форма существования элемента в свободном состоянии – двухатомная молекула.

Степень окисления. Атом водорода в соединениях с более электроотрицательными элементами проявляет степень окисления $+1$, например HF , H_2O и др. А в соединениях с металлами-гидридах – степень окисления атома водорода равна -1 , например NaH , CaH_2 и др. Обладает значением электроотрицательности средним между типичными металлами и неметаллами. водород химический связь металл

Изотопы, атом и молекула Водорода. Обыкновенный Водород состоит из смеси 2 устойчивых изотопов: легкого Водорода, или протия (^1H), и тяжелого водорода, или дейтерия (^2H , или D). В природных соединениях Водорода на 1 атом ^2H приходится в среднем 6800 атомов ^1H . Радиоактивный изотоп с массовым числом 3 называют сверхтяжелым водородом, или тритием (^3H , или T), с мягким β -излучением и периодом полураспада $T_s = 12,262$ года. В природе тритий образуется, например, из атмосферного азота под действием нейтронов космических лучей; в атмосфере его ничтожно мало ($4 \cdot 10^{-15}\%$ от общего числа атомов водорода). Получен крайне неустойчивый изотоп ^4H . Массовые числа изотопов ^1H , ^2H , ^3H и ^4H , соответственно 1, 2, 3 и 4, указывают на то, что ядро атома протия содержит только один протон, дейтерия – один протон и один нейтрон, трития – один протон и 2 нейтрона, ^4H – один протон и 3 нейтрона. Большое различие масс изотопов Водорода обуславливает более заметное различие их физических и химических свойств, чем в случае изотопов других элементов.

Атом водорода имеет наиболее простое строение среди атомов всех других элементов: он состоит из ядра и одного электрона (рис. 1.1).

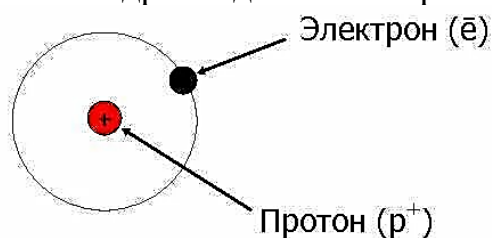


Рисунок 1.1 – Строение атома водорода

Энергия связи электрона с ядром (потенциал ионизации) составляет 13,595 эв. Нейтральный атом водород может присоединять и второй электрон, образуя отрицательный ион H^- при этом энергия связи второго электрона с нейтральным атомом (сродство к электрону) составляет 0,78 эв. Атом водорода используется как модельный в квантовомеханических расчетах энергетических уровней других, более сложных атомов.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, соединенных ковалентной химической связью (рис. 1.2).

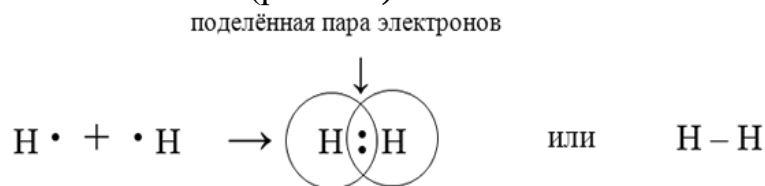


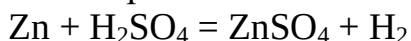
Рисунок 1.2 – Строение ковалентной связи

Энергия диссоциации (то есть распада на атомы) составляет 4,776 эв. Межатомное расстояние при равновесном положении ядер равно 0,7414Е. При высоких температурах молекулярный Водород диссоциирует на атомы (степень диссоциации при 2000°С 0,0013, при 5000°С 0,95). Атомарный Водород образуется также в различных химических реакциях (например, действием Zn на соляную кислоту). Однако существование Водорода в атомарном состоянии длится лишь короткое время, атомы рекомбинируют в молекулы H_2 .

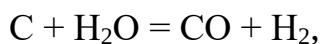
Физические свойства Водорода. Водород – легчайшее из всех известных веществ (в 14,4 раза легче воздуха), плотность 0,0899 г/л при 0°С и 1 атм. Водород кипит (сжижается) и плавится (затвердевает) соответственно при -252,8°С и -259,1°С (только гелий имеет более низкие температуры плавления и кипения). Критическая температура Водорода очень низка (-240°С), поэтому его сжижение сопряжено с большими трудностями; критическое давление 12,8 кгс/см² (12,8 атм), критическая плотность 0,0312 г/см³.

Из всех газов Водород обладает наибольшей теплопроводностью, равной при 0°С и 1 атм 0,174 Вт/(м·К), то есть $4,16 \cdot 10^{-4}$ кал/(с·см·°С). Удельная теплоемкость Водорода при 0°С и 1 атм Ср 14,208 кДж/(кг·К), то есть 3,394 кал/(г·°С). Водород мало растворим в воде (0,0182 мл/г при 20°С и 1 атм), но хорошо - во многих металлах (Ni, Pt, Pa и других), особенно в палладии (850 объемов на 1 объем Pd). С растворимостью Водорода в металлах связана его способность диффундировать через них; диффузия через углеродистый сплав (например, сталь) иногда сопровождается разрушением сплава вследствие взаимодействия Водорода с углеродом (так называемая декарбонизация). Жидкий Водород очень легкий (плотность при -253°С 0,0708 г/см³) и текуч (вязкость при -253°С 13,8 спуаз).

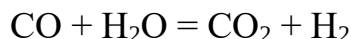
Получение водорода. В лабораториях водород чаще всего получают действием кислоты (разбавленной серной или соляной) на цинк:



Технические способы получения водорода основаны на более дешевом сырье. В частности, водород получают при взаимодействии водяного пара с раскаленным углем.



Полученная таким образом смесь называется водяным газом. В присутствии катализатора при 500 °С оксид углерода (II) может быть превращен в CO₂ по реакции:



Очистка водорода от CO трудностей не представляет.

Применение водорода. Водород в больших количествах используют в промышленности для производства аммиака. Путем гидрогенизации (присоединение водорода) превращают твердое топливо "(например, каменный уголь, сланцы), а также тяжелое жидкое топливо (тяжелые остатки от переработки нефти и каменноугольной смолы) в легкое моторное топливо.

Гидрогенизацией жидких растительных жиров (подсолнечного, хлопкового, соевого) получают твердые жиры, используемые для выработки маргарина, в мыловарении и др. В процессе гидрогенизации жиров образуются предельные глицериды с более высокой температурой плавления, чем исходные жиры

2. Связи в соединениях водорода и их характер.

Химические свойства водорода.

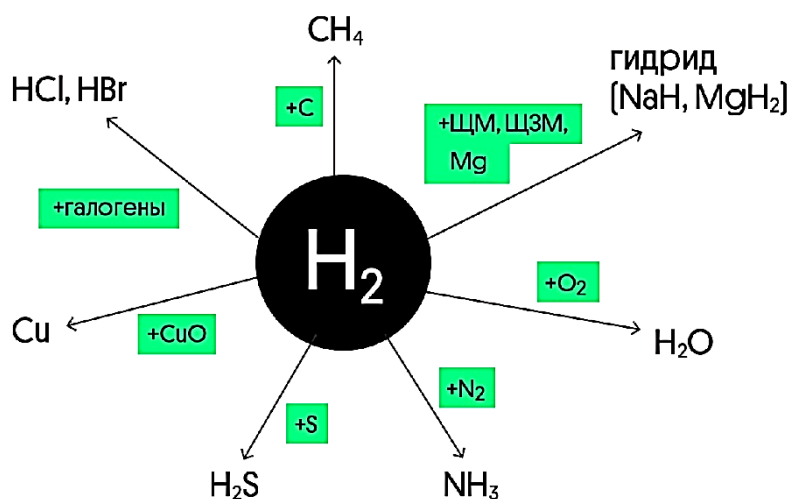


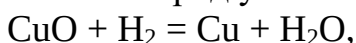
Рисунок 1.3 – Химические свойства водорода

В большинстве соединений водород проявляет валентность (точнее, степень окисления) +1, подобно натрию и другим щелочным металлам; обычно он и рассматривается как аналог этих металлов, возглавляющий I группу системы Менделеева. Однако в гидридах металлов ион водорода заряжен отрицательно (степень окисления -1), то есть гидрид Na⁺H⁻ построен подобно хлориду Na⁺Cl⁻. Этот и некоторые других факты (близость физических свойств Водорода и галогенов, способность галогенов замещать водород в органических соединениях) дают основание относить водород также и к VII группе периодической системы. При обычных условиях молекулярный водород сравнительно мало активен, непосредственно

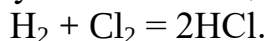
соединяясь лишь с наиболее активными из неметаллов (с фтором, а на свету и с хлором). Однако при нагревании он вступает в реакции со многими элементами. Атомарный водород обладает повышенной химической активностью по сравнению с молекулярным. С кислородом водород образует воду:



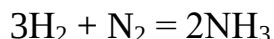
с выделением 285,937 кДж/моль, то есть 68,3174 ккал/моль тепла (при 25°C и 1 атм). При обычных температурах реакция протекает крайне медленно, выше 550°C – со взрывом. Пределы взрывоопасности водородокислородной смеси составляют (по объему) от 4 до 94% H_2 , а водородовоздушной смеси – от 4 до 74% H_2 (смесь 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 называется гремучим газом). Водород используется для восстановления многих металлов, так как отнимает кислород у их оксидов:



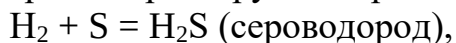
С галогенами водород образует галогеноводороды, например:



При этом с фтором водород взрывается (даже в темноте и при - 252°C), с хлором и бромом реагирует лишь при освещении или нагревании, а с иодом только при нагревании. С азотом водород взаимодействует с образованием аммиака:



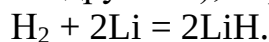
лишь на катализаторе и при повышенных температурах и давлениях. При нагревании водород энергично реагирует с серой:



значительно труднее с селеном и теллуром. С чистым углеродом водород может реагировать без катализатора только при высоких температурах:



Водород непосредственно реагирует с некоторыми металлами (щелочными, щелочноземельными и другими), образуя гидриды:



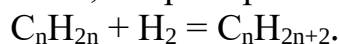
В настоящее время известны гидриды для большинства химических элементов. По своим свойствам и строению они могут быть разделены на четыре группы:

1. Газообразные или легколетучие (NH_3 , $(\text{BH}_3)_2$, CH_4 и др.).
2. Солеобразные (NaNH_2 , CaH_2).
3. Полимерные $[(\text{BeH}_2)_x; (\text{AlH}_3)_x]$.

4. Металлообразные. Эти соединения не имеют постоянного состава и могут рассматриваться как твердые растворы водорода в металлах (например, водород, растворенный в палладии).

Важное практическое значение имеют реакции водорода с оксидом углерода (II), при которых образуются в зависимости от температуры, давления и катализатора различные органические соединения, например

НСНО, СН₃ОН и другие. Ненасыщенные углеводороды реагируют с Водородом, переходя в насыщенные, например:



Роль водорода и его соединений в химии исключительно велика. Водород обуславливает кислотные свойства так называемых протонных кислот. Водород склонен образовывать с некоторыми элементами так называемую водородную связь, оказывающую определяющее влияние на свойства многих органических и неорганических соединений.

Химическая активность водорода особенно высока в момент выделения. Это объясняется тем, что в начальный момент, например при взаимодействии цинка с кислотой, водород находится в виде атомов. В реакциях с атомарным водородом отпадает необходимость затраты энергии на разрыв связи в молекуле H₂. Как известно, молекула водорода обладает довольно большой прочностью: энергия химической связи составляет 431 кДж/моль (103 ккал/моль). В отличие от молекулярного, атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает оксиды металлов, соединяется с молекулярным кислородом, серой, фосфором и мышьяком.

3. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами.

Водород (H₂) – уникальный элемент, способный реагировать как с металлами, так и с неметаллами, образуя соединения с различными типами химических связей. Ниже приведены основные реакции и их особенности.

1. Взаимодействие с металлами

Водород реагирует преимущественно с s-металлами (щелочными и щелочноземельными) и некоторыми d-металлами, образуя гидриды (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Типы гидридов металлов

Тип гидрида	Металлы-примеры	Свойства	Пример реакции
Ионные (солеобразные)	Li, Na, K, Ca, Ba	Кристаллические вещества, электропроводны, реагируют с водой	$2Na + H_2 \rightarrow 2NaNH$
Металлоподобные	Ti, Zr, V, Pd, La	Нестехиометрические соединения, сохраняют металлическую проводимость	$2La + 3H_2 \rightarrow 2LaH_3$
Ковалентные	Mg, Be, Al	Полимерные структуры, разлагаются при нагревании	$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$

Особенности реакций:

1) Щелочные металлы (Li, Na, K) реагируют с H₂ при нагревании (200–400°C), образуя гидриды (NaNH, KH) – сильные восстановители.

2) Щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) требуют более высоких температур (~500°C).

3) Переходные металлы (Pd, Ti, V) поглощают H₂ с образованием нестехиометрических соединений (PdH_{0,6}, TiH₂).

Водород образует ковалентные соединения с большинством неметаллов (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Взаимодействие водорода с неметаллами

Неметалл	Уравнение реакции	Условия	Продукт (свойства)
Кислород (O ₂)	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Искра/нагрев	Вода (экзотермично, $\Delta H = -286$ кДж/моль)
Азот (N ₂)	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Катализатор (Fe, 400–500°C, 200 атм)	Аммиак (процесс Габера)
Сера (S)	$\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	Нагрев (~300°C)	Сероводород (токсичный газ)
Галогены (Cl ₂ , Br ₂)	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	Свет/нагрев	Галогеноводороды (HCl – сильная кислота)
Углерод (C)	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Катализатор (Ni, 500°C)	Метан (основной компонент природного газа)

- С галогенами (F₂, Cl₂) реакция идет взрывоопасно даже на свету.
- С кислородом смесь 2H₂+O₂ ("гремучий газ") взрывается от искры.
- С углеродом водород реагирует только при высоких T и давлении (синтез метана).

Лекция 2: Элементы VIIA группы (галогены)

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.
2. Устойчивость высших валентных состояний галогенов.
3. Кислородные кислоты хлора.

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.

К галогенам относятся фтор, хлор, бром, иод и астат.

Из электронной структуры атомов галогенов следует, что у каждого из них не хватает одного электрона до устойчивого восьмиэлектронного слоя, а потому атомы галогенов могут присоединять один электрон образуя отрицательный ион.

Название элементов VIIA-группы – «галогены», т. е. «рождающие соли» – связано с тем, что большинство их соединений с металлами

представляет собой типичные соли (CaF_2 , NaCl , MgBr_2 , KI), которые могут быть получены при непосредственном взаимодействии металла с галогеном. Свободные галогены получают из природных солей, поэтому название «галогены» также переводят как «рожденные из солей».

В природе эти элементы встречаются в основном в виде галогенидов (за исключением иода, который также встречается в виде иодата натрия или калия в месторождениях нитратов щелочных металлов). Поскольку многие хлориды, бромиды и иодиды растворимы в воде, то эти анионы присутствуют в океане и природных рассолах. Основным источником фтора является фторид кальция, который очень малорастворим и находится в осадочных породах (как флюорит CaF_2).

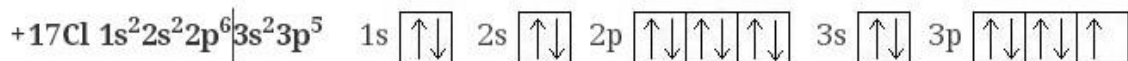
Основным способом получения простых веществ является окисление галогенидов. Высокие положительные стандартные электродные потенциалы $E_0(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$ и $E_0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$ показывают, что окислить ионы F^- и Cl^- можно только сильными окислителями. В промышленности применяется только электролитическое окисление. При получении фтора нельзя использовать водный раствор, поскольку вода окисляется при значительно более низком потенциале (+1,32 В) и образующийся фтор стал бы быстро реагировать с водой. Впервые фтор был получен в 1886 г. французским химиком Анри Муассаном при электролизе раствора гидрофторида калия KHF_2 в безводной плавиковой кислоте HF .

Электронная конфигурация **галогенов в основном состоянии** соответствует формуле ns^2np^5 .

Например, электронная конфигурация **фтора**:



Электронная конфигурация **хлора**:



Атомы **галогенов** содержат на внешнем энергетическом уровне 1 неспаренный электрон и три неподделенные электронные пары в основном энергетическом состоянии. Следовательно, в основном состоянии атомы галогенов могут образовывать 1 связи по обменному механизму.

При этом у фтора возбужденного состояния нет, т.е. максимальная валентность фтора в соединениях равна I.

Однако, в отличие от фтора, за счет вакантной d-орбитали атомы хлора, брома и йода могут переходить в возбужденное энергетическое состояние.

Таким образом, максимальная валентность галогенов (кроме фтора) в соединениях равна VII. Также для галогенов характерны валентности I, III, V.

Степени окисления атома галогенов – от -1 до +7. Характерные степени окисления -1, 0, +1, +3, +5, +7. Для фтора характерная степень окисления -1 и валентность I.

Способы получения галогенов

1. Получение хлора.

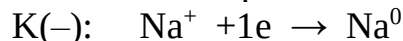
В промышленности хлор получают электролизом расплава или раствора хлорида натрия.

Электролиз расплава хлорида натрия.

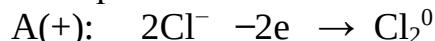
В расплаве хлорид натрия диссоциирует на ионы:



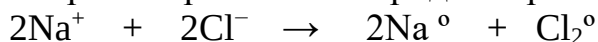
На катоде восстанавливаются ионы натрия:



На аноде окисляются ионы хлора:



Ионное уравнение электролиза расплава хлорида натрия:



Суммарное уравнение электролиза расплава хлорида натрия:

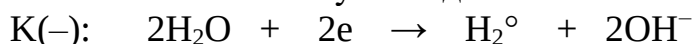


Электролиз раствора хлорида натрия.

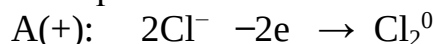
В растворе хлорид натрия диссоциирует на ионы:



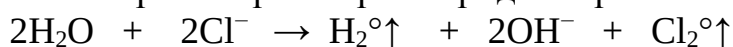
На катоде восстанавливаются молекулы воды:



На аноде окисляются ионы хлора:



Ионное уравнение электролиза раствора хлорида натрия:



Суммарное уравнение электролиза раствора хлорида натрия:

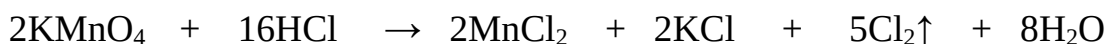


В лаборатории хлор получают взаимодействием концентрированной соляной кислоты с сильными окислителями.

Например, взаимодействием соляной кислоты с оксидом марганца (IV)



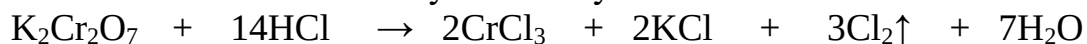
Или перманганатом калия:



Бертолетова соль также окисляет соляную кислоту:



Бихромат калия окисляет соляную кислоту:



2. Получение фтора.

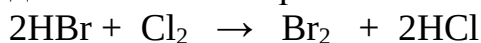
Фтор получают электролизом расплава гидрофторида калия.



3. Получение брома.

Бром можно получить окислением ионов Br^- сильными окислителями.

Например, бромоводород окисляется хлором:



Соединения марганца также окисляют бромид-ионы.

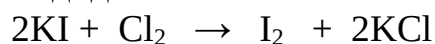
Например, оксид марганца (IV):



4. Получение йода.

Йод получают окислением ионов I^- сильными окислителями.

Например, хлор окисляет йодид калия:



Соединения марганца также окисляют йодид-ионы.

Например, оксид марганца (IV) в кислой среде окисляет йодид калия:



Бром и йод лучше растворяются в различных органических растворителях (спирте, бензоле, бензине и др. Благодаря этому, при перемешивании брома или йода с органическим растворителем большая их часть переходит в растворитель. Галогены с неполярной ковалентной связью молекул лучше растворяются в тех органических растворителях, молекулы которых тоже неполярны или малополярны («Подобное растворяется в подобном»).

Галогены образуют двухатомные молекулы состава Hal_2 . В твёрдом состоянии имеют молекулярную кристаллическую решетку. Плохо растворимы в воде, все имеют запах, летучи (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Физические свойства и закономерности изменения свойств

Галоген	F	Cl	Br	I
Электронная формула	... $2s^2 2p^5$	... $3s^2 3p^5$	... $4s^2 4p^5$	... $5s^2 5p^5$
Электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5
Степени окисления	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Твердые кристаллы
Цвет	Светло-желтый	Жёлто-зелёный	Буровато-коричневый	Тёмно-серый с металлическим блеском
Запах	Резкий	Резкий, удушливый	Резкий, зловонный	Резкий
Т плавления	-220°C	-101°C	-7°C	113,5°C

Т кипения	–188°C	–34°C	58°C	185°C
-----------	--------	-------	------	-------

От фтора к йоду увеличиваются температуры кипения и плавления галогенов, интенсивность их окраски. Так фтор – светло-зелёный газ, хлор – газ жёлто-зелёного цвета, бром – красно-бурая жидкость (бром – единственный жидкий неметалл), иод образует серо-чёрные кристаллы, легко возгоняется (переходит из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое), пары иода имеют фиолетовую окраску.

Галогены (F, Cl, Br, I) образуют соединения с металлами и неметаллами, различающиеся по типу химической связи и свойствам. Ниже приведена классификация и особенности этих взаимодействий.

Связь галогенов с металлами. Галогены реагируют с металлами (табл. 2.2), образуя ионные (галогениды) или ковалентные соединения в зависимости от электроотрицательности металла.

Таблица 2.2 – Типы соединений и характер связи с металлами

Металлы	Тип связи	Примеры соединений	Свойства
Щелочные (Li, Na, K)	Ионная	NaCl, KBr	Кристаллические, тугоплавкие, растворимы в воде, проводят ток в расплаве
Щелочноземельные (Ca, Mg)	Ионная с частичной ковалентностью	CaCl ₂ , MgBr ₂	Менее растворимы, чем щелочные галогениды
Переходные (Fe, Cu, Zn)	Ковалентная или полярная ковалентная	FeCl ₃ , CuBr ₂	Летучие, гигроскопичные, растворимы в органических растворителях
d-металлы высокой степени окисления (Ti, W)	Ковалентная	TiCl ₄ , WF ₆	Летучие жидкости/газы, гидролизуются водой

Ионные галогениды (NaCl, KF) образуются при взаимодействии активных металлов с галогенами (реакция экзотермична, часто сопровождается горением).

Ковалентные галогениды (AlCl₃, SnCl₄) характерны для металлов с высокой поляризующей способностью или в высоких степенях окисления.

Связь галогенов с неметаллами. С неметаллами галогены образуют **ковалентные соединения** с полярной или неполярной связью (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Типы соединений и характер связи с неметаллами

Неметаллы	Тип связи	Примеры соединений	Свойства
Водород (H)	Полярная ковалентная	HCl, HBr	Газообразные, кислотные свойства в воде
Кислород (O)	Ковалентная полярная	Cl ₂ O, OF ₂	Нестабильные, сильные окислители
Азот (N)	Ковалентная	NCl ₃ , NF ₃	Летучие, NF ₃ – химически инертен
Углерод (C)	Ковалентная	CCl ₄ , CF ₄	Неполярные, CF ₄ – химически инертен
Фосфор (P)	Ковалентная	PCl ₃ , PCl ₅	PCl ₅ – сильный хлорирующий агент

- **Полярность связи** зависит от разницы электроотрицательностей:
 - HF ($\Delta EN = 1.9$) – сильно полярная связь.
 - HCl ($\Delta EN = 0.9$) – умеренно полярная.
 - Cl₂ ($\Delta EN = 0$) – неполярная.
- **Прочность связи** уменьшается от фтора к йоду:
 - HF > HCl > HBr > HI (из-за увеличения длины связи).

Таблица 2.4 – Сравнительная таблица свойств

Параметр	С металлами	С неметаллами
Тип связи	Ионная/ковалентная	Ковалентная
Агрегатное состояние	Твердые кристаллы (NaCl)	Газы/жидкости (HCl, PCl ₃)
Растворимость	В воде (ионные)	В органических растворителях
Температура плавления	Высокая (NaCl: 800°C)	Низкая (CCl ₄ : -23°C)
Химическая активность	Зависит от металла	Сильные окислители (ClF ₃)

Практическое значение

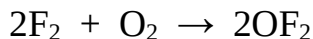
1. **Ионные галогениды** (NaCl, CaF₂) – сырьё для промышленности (металлургия, оптика).
2. **Ковалентные галогениды** (SiCl₄, AlCl₃) – катализаторы в органическом синтезе.
3. **Галогенводороды** (HCl, HF) – производство кислот и полимеров.

Химические свойства галогенов

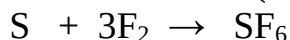
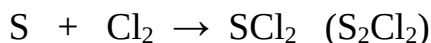
Химическая активность галогенов увеличивается снизу вверх – от астата к фтору.

1. Галогены проявляют свойства окислителей. Галогены реагируют с металлами и неметаллами.

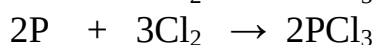
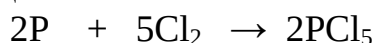
1.1. Галогены не горят на воздухе. Фтор окисляет кислород с образованием фторида кислорода:



1.2. При взаимодействии галогенов с серой образуются галогениды серы:

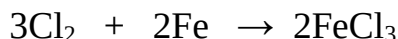


1.3. При взаимодействии фосфора и углерода с галогенами образуются галогениды фосфора и углерода:

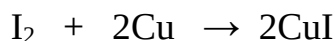


1.4. При взаимодействии с металлами галогены проявляют свойства окислителей, образуя галогениды.

Например, железо реагирует с галогенами с образованием галогенидов. При этом фтор, хлор и бром образуются галогениды железа (III), а с йодом – соединение железа (II):



Аналогичная ситуация с медью: фтор, хлор и бром окисляют медь до галогенидов меди (II), а йод до йодида меди (I):

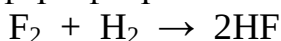


Активные металлы бурно реагируют с галогенами, особенно с фтором и хлором (горят в атмосфере фтора или хлора).

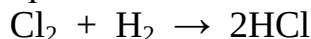
Еще пример: алюминий взаимодействует с хлором с образованием хлорида алюминия:



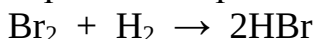
1.5. Водород горит в атмосфере фтора:



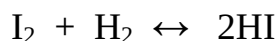
С хлором водород реагирует только при нагревании или освещении. При этом реакция протекает со взрывом:



Бром также реагирует с водородом с образованием бромоводорода:

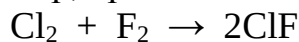


Взаимодействие йода с водородом происходит только при сильном нагревании, реакция протекает обратимо, с поглощением теплоты (эндотермическая):



1.6. Галогены реагируют с галогенами. Более активные галогены окисляют менее активные.

Например, фтор окисляет хлор, бром и йод:



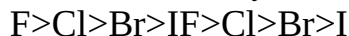
2. Устойчивость высших валентных состояний галогенов.

Высшие валентные состояния галогенов (степени окисления +3, +5, +7) проявляются в соединениях с более электроотрицательными элементами (кислород, фтор) или в виде оксидов и комплексных анионов. Их устойчивость зависит от:

- Электроотрицательности галогена
- Радиуса атома
- Энергии диссоциации связи
- Окислительной среды

Общие закономерности

Устойчивость высших степеней окисления уменьшается от фтора к йоду:



Это связано с:

- Увеличением размера атома → ослаблением связей X–O.
- Снижением энергии ионизации → меньшей способностью удерживать высокие степени окисления.

Устойчивость по группам

Фтор (F)

- Высшая степень окисления: 0 (F_2)
 - Фтор не проявляет положительных степеней окисления (самый электроотрицательный элемент).
 - Соединения типа F^+ (например, F_2O_2) крайне неустойчивы.

Хлор (Cl)

- Высшие степени: +1, +3, +5, +7
 - +7 (Cl_2O_7 , HClO_4) – устойчивы в растворах, но Cl_2O_7 взрывоопасен.
 - +5 (ClO_3^- , HClO_3) – устойчивы в кислых растворах.
 - +3 (ClO_2^- , Cl_2O_3) – менее устойчивы, диспропорционируют.

Бром (Br)

- Высшие степени: +1, +3, +5, +7
 - +7 (Br_2O_7 , HBrO_4) – очень неустойчивы, HBrO_4 существует только в растворе.
 - +5 (BrO_3^- , HBrO_3) – более устойчивы, чем йодаты, но разлагаются при нагревании.
 - +3 (BrO_2^-) – редок, склонен к диспропорционированию.

Йод (I)

- Высшие степени: +1, +3, +5, +7

- +7 (I_2O_7 , HIO_4) – наиболее устойчивы среди галогенов, HIO_4 – сильный окислитель.
- +5 (IO_3^- , HIO_3) – стабильны в твердом виде и растворах.
- +3 (ICl_3 , I_2O_3) – неустойчивы, разлагаются на I_2 и Cl_2/O_2 .

Факторы, влияющие на устойчивость

1. Влияние кислорода

- Чем больше атомов кислорода в соединении, тем выше степень окисления, но ниже устойчивость (кроме йода).
- Примеры:
 - ClO_4^- (Cl^{+7}) – сильный окислитель, но стабилен в растворе.
 - IO_4^- (I^{+7}) – более устойчив, чем ClO_4^- .

2. Комплексообразование

- В форме комплексных анионов ($[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{IO}_6]^{5-}$) высшие степени окисления стабилизируются.

3. pH среды

- В кислой среде высшие степени окисления более устойчивы (HBrO_4 , HIO_4).
- В щелочной среде склонны к диспропорционированию:
 $3\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ (в щелочи)

Практическое значение

- Перхлораты (ClO_4^-) – окислители в ракетном топливе.
- Периодаты (IO_4^-) – используются в органическом синтезе.
- Броматы (BrO_3^-) – редкие, но применяются в аналитической химии.

3. Кислородные кислоты хлора

Элемент хлор образует несколько кислородсодержащих кислот (таблица 2.5):

Таблица 2.5 – Кислородные кислоты хлора

Кислота	гипохлористая	хлористая	хлорноватая	хлорная
Соль	гипохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат
Формула	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Степень окисления хлора	+1	+3	+5	+7
Конст. дисс. K_a	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10	10^{10}
Рост силы к-ты	----->>			
Рост силы ок-ля	<<-----			

HClO – хлорноватистая кислота. Ей соответствует кислотный оксид Cl_2O . Соли называются гипохлоритами.

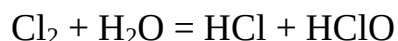
HClO_2 – хлористая кислота. Кислотный оксид Cl_2O_3 не получен. Соли – хлориты.

HClO_3 – хлорноватая кислота. Кислотный оксид Cl_2O_5 не получен. Соли – хлораты.

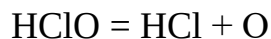
HClO_4 – хлорная кислота. Кислотный оксид – Cl_2O_7 . Соли – перхлораты.

1) HClO – желтоватая жидкость. Кислота очень слабая, слабее даже угольной кислоты; неустойчивая, существует только в виде разбавленных водных растворов, слабый электролит.

Хлорноватистая кислота образуется при растворении газообразного хлора в воде (без нагревания):

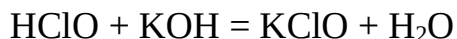


Эта реакция лежит в основе дезинфекции (обеззараживания) воды на водопроводных станциях. В результате разложения хлорноватистой кислоты образуется свободный кислород, обладающий высокой окислительной способностью, за счёт чего уничтожаются болезнетворные бактерии:



Этот механизм действия аналогичен механизму действия перекиси водорода, при разложении которой также образуется атомарный кислород и вода.

С щелочами хлорноватистая кислота даёт соли – гипохлориты:

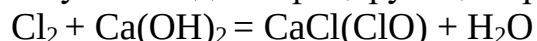


Гипохлориты образуются также при пропускании хлора через раствор щёлочи на холоду:

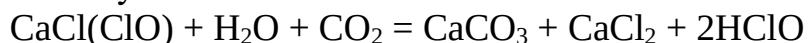


Раствор гипохлорита натрия составляет основу отбеливающего и обеззараживающего средства «Белизна».

При пропускании хлора через известковое молоко (взвесь гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) получают хлорную известь, называемую в быту «хлоркой», которую используют как дезинфицирующее средство:



Хлорная известь представляет собой смешанную соль $\text{CaCl}(\text{ClO})$ – хлорид-гипохлорит кальция. Во влажном воздухе хлорная известь постепенно разлагается, так как углекислый газ вытесняет из гипохлорита хлорноватистую кислоту:



С течением времени происходит частичное разложение хлорноватистой кислоты с образованием оксида хлора(I) и воды:



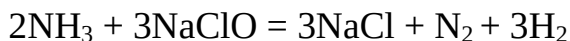
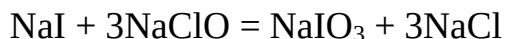
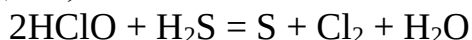
Именно оксид хлора(I) Cl_2O обуславливает характерный запах хлорной извести.

Окислительная способность гипохлоритов выражена на холоду, так как при нагревании гипохлориты разлагаются, что снижает их окислительную активность:



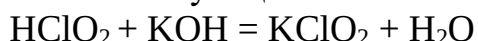
Гипохлориты сильно гидролизуются, за счёт чего их растворы имеют щелочную среду.

Хлорноватистая кислота и её соли – очень сильные окислители. Они окисляют сероводород, иодаты, аммиак:



2) Хлористая кислота HClO_2 – кислота средней силы; неустойчивая, существует только в растворе. Проявляет окислительные свойства, которые выражены слабее, чем у гипохлоритов. Ей соответствует кислотный оксид Cl_2O_3 .

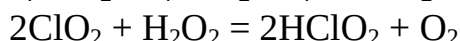
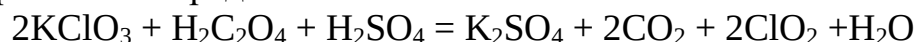
С щелочами образует соответствующие соли – хлориты:



Хлористая кислота при хранении разлагается:



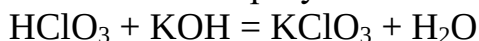
Хлористая кислота образуется при взаимодействии пероксида водорода с оксидом хлора(IV), который получают из бертолетовой соли и щавелевой кислоты в сернокислой среде:



ClO_2 – зелено-желтый газ.

3) Хлорноватая кислота HClO_3 в свободном виде не получена, существует только в растворах. Является сильной кислотой и сильным окислителем в концентрированных растворах (более 50 %).

С щелочами хлорноватая кислота образует соли – хлораты:

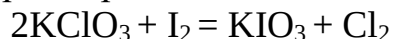


Хлораты – сильнейшие окислители. При ударе или нагревании взрываются.

Наиболее известным хлоратом является «бертолетова» соль KClO_3 , которая впервые была получена К. Бертолле в 1786 г. Бертолетову соль получают при пропускании хлора через горячий раствор KOH :



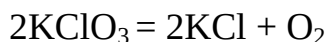
В подкисленных растворах бертолетова соль окисляет иод:



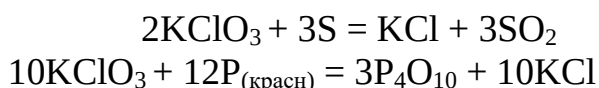
При температуре 400 °С хлорат калия диспропорционирует:



При более высокой температуре (550-600°С) или в присутствии катализатора (MnO_2) хлорат калия разлагается с выделением кислорода и образованием хлорида калия:

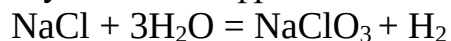


Твёрдая бертолетова соль – сильный окислитель, её смеси с серой, фосфором, углём, металлами воспламеняется при поджигании, от трения и удара:



Хлорат калия входит в состав горючего вещества спичечной головки, используется в пиротехнике.

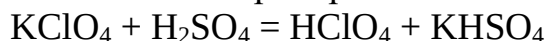
В промышленности хлорат калия KClO_3 получают путём электролиза раствора хлорида натрия в отсутствие диафрагмы:



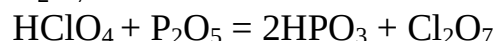
Продуктом электролиза является хлорат натрия, к которому затем добавляют нитрат калия. В результате обменной реакции образуется хлорат калия, который при охлаждении раствора выпадает в осадок, так как его растворимость в воде значительно хуже, чем у хлората натрия.

4) Безводная хлорная кислота HClO_4 – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, неустойчива и может взрываться при хранении. Смешивается с водой в любых соотношениях, водные растворы устойчивы. Одна из самых сильных кислот. Окислительные свойства хлорной кислоты выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты HClO_3 .

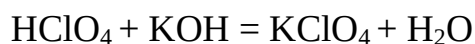
Хлорная кислота может быть получена действием концентрированной серной кислоты на перхлорат калия KClO_4 :



При нагревании хлорной кислоты HClO_4 с оксидом фосфора(V) P_2O_5 получают оксид хлора(VII) Cl_2O_7 :

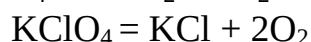
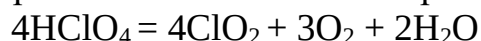


Хлорная кислота взаимодействует с щелочами с образованием солей – перхлоратов:



За исключением KClO_4 , перхлораты хорошо растворимы в воде. Окислительных свойств перхлораты не проявляют.

При нагревании хлорная кислота и её соли перхлораты разлагаются:



В ряду HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4 сила кислот растёт, а окислительная способность падает.

Хлор находит широкое применение в химической промышленности для получения хлористого водорода и соляной кислоты, синтеза хлорорганических веществ, обеззараживания питьевой воды, в текстильной промышленности для отбеливания тканей, в производстве ядохимикатов.

Выделяющийся атомарный кислород – сильный окислитель, обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы. Хлорат калия (бертолетова соль) KClO_3 используется в спичках (около 50% состава спичечной головки) и капсюлях-воспламенителях. Главный компонент современных твердых ракетных топлив (65-75% от состава ТРТ) – перхлорат аммония NH_4ClO_4 . Перхлорат магния используется в сельском хозяйстве как дефолиант (хлопок).

Лекция 3: Элементы VIA группы (халькогены)

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.
2. Гидриды типа H_2E , соединения кислорода с водородом.
3. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли.

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.

Халькогены – групповое название элементов шестой группы главной подгруппы, к которым относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Полоний является металлом, а остальные элементы – неметаллы (полоний, как и астат, радиоактивен и далее не рассматривается). Строение внешнего энергетического уровня атомов этих элементов ns^2np^4 , где n – номер периода элемента халькогена. Халькогены относятся к семейству p-элементов.

Открытие кислорода

Кислород «как факт» был известен с глубокой древности – мы ведь им дышим. А вот в качестве химического элемента его открыли только в конце XVIII века. Причем это сделали сразу два ученых независимо друг от друга. Первым был в 1771 году швед Карл Шееле, получивший «огненный воздух» в ходе эксперимента по прокаливанию селитры с серной кислотой. Вторым – англичанин Джозеф Пристли, в 1774 году обнаруживший газообразное вещество, образовавшееся при разложении оксида ртути. Ему и досталась слава первооткрывателя: Карл Шееле «дотянул» с описанием своего открытия в книге до 1777 года.

Открытие серы

Сама по себе сера была известна со времен глубокой древности. Ее использовали в религиозных обрядах (например, в качестве священных курений), для военных целей и для дезинфекции. Еще с ее помощью в Древнем Риме отбеливали ткани. В стародавние времена главными источниками серы были вулканические регионы, а изобретательные китайцы научились извлекать ее из пирита. Однако открытие серы как химического элемента принадлежит французскому химику Антуану Лавуазье. Ученый проводил опыты по горению. Доподлинно неизвестно, какие вещества он сжигал. Важно, что в результате месье Антуан обнаружил выделение газа и изучил свойства элемента, это явление породившего. Им и оказалась сера.

Открытие селена

Селен открыли немного позже – в 1817 году. Открытие сделал шведский химик Берцелиус в ходе исследований способов получения серной кислоты. Проводя эксперимент, ученый обнаружил вещество, похожее на первый взгляд на теллур, однако при более тщательном изучении, оказавшееся совсем иным. Это и был селен. Химический элемент обязан своим названием желанию ученого подчеркнуть одновременно и связь, и различие элементов. Теллур произошел от латинского слова *tellus*, что значит

«земля». Ну а какая земля без луны, такой близкой, но в то же время совершенно особенной? Хрупкий и блестящий неметалл серого цвета обязан своим названием греческому $\sigma\epsilon\lambda\acute{\eta}\nu\eta$ – это слово переводится как «луна».

Открытие теллура

Итак, теллур получил свое название в честь Земли. Был впервые обнаружен австрийским инженером Францем Мюллером при исследовании золотоносной руды из Трансильвании. В 1782 году такая находка казалась, мягко говоря, удивительной. Озадаченный инженер назвал ее *Aurum problematicum*, то есть «сомнительное золото». Впоследствии теллур получил свое название в честь римской богини Теллуры или Терры. Она считалась богиней Земли. Вот такое обоснование для названия химического элемента.

Открытие полония

Радиоактивный химический элемент полоний получит название в честь Польши. Именно так название страны значится на латыни – *Polonia*. Дело в том, что Польша была родиной автора открытия – Марии Склодовской-Кюри. Ученый-экспериментатор обнаружила новый элемент в 1898 году при исследовании урановой смолки из Богемии. Полоний и его соединения высокотоксичны и являются одними из самых опасных среди известных ныне веществ.

Для атома кислорода как элемента второго периода высшая валентность равна четырем, однако соединения с такой валентностью кислорода довольно редки. Валентность, равную трем, кислород проявляет, например, в ионе гидроксония H_3O^+ , монооксиде углерода CO . Наиболее распространены соединения двухвалентного кислорода. Начиная с серы в атомах халькогенов появляются вакантные энергетические *nd*-подуровни, что отражается на многих характеристиках элементов, в частности на их валентных возможностях, которые повышаются до шести (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Структурные формулы некоторых соединений халькогенов с различными значениями валентности

Халькоген	O	S	Se	Te
Орбитальный радиус атома, нм	0,045	0,081	0,092	0,111
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1314	999	941	870
Сродство к электрону, кДж/моль	141,5	200,4	194,9	190
Относительная электроотрицательность	3,5	2,44	2,21	2,01
Степень окисления	-1, <u>-2</u> , +1, +2	-1, <u>-2</u> , <u>+2</u> ., +4, <u>+6</u>	<u>-2</u> , +2, <u>+4</u> , +6	-2, +2, <u>+4</u> , +6

Из таблицы видно, что по мере роста заряда ядра атома халькогена закономерно увеличивается радиус атома и соответственно уменьшается

энергия ионизации. Следовательно, сверху вниз по группе неметаллические свойства элементов халькогенов ослабевают, а металлические нарастают. Для халькогенов значения орбитальных радиусов больше, а энергии; ионизации – меньше, чем для расположенных в том же периоде галогенов. Сродство к электрону у атомов халькогенов достаточно высокое, что указывает на их выраженные неметаллические свойства. Поскольку в атомах халькогенов для достижения устойчивой восьмиэлектронной оболочки не хватает уже двух электронов (для галогенов – только одного), сродство к электрону у них меньше, чем для расположенных; в том же периоде галогенов. Для кислорода сродство к электрону меньше, чем для серы, что (как и в случае фтора и хлора) объясняется меньшими размерами атома кислорода и большим межэлектронным расталкиванием в нем.

Сера. Общая характеристика элемента. Физические свойства серы и ее нахождение в природе

Элемент сера расположен в шестой группе, главной подгруппе и третьем периоде периодической системы элементов, химический символ S, атомный номер 16, относительная атомная масса $A_r(S) = 32,066$ (в химических расчетах принимается равной 32). В основном состоянии электронная конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p_6 3s^2 3p$ по валентным орбиталям электроны распределены следующим образом:

Наиболее характерные валентности в соединениях II, IV и VI, а степени окисления (- 2, + 4 и + 6) — в соединениях H_2S , ZnS , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 . В дисульфидах, со держащих мостиковую связь $-S-S-$, степень окисления серы равна-1: H_2S_2 , FeS_2 .

В природе сера представлена четырьмя стабильными изотопами (в скобках указаны их массовые доли): $^{36}_{16}S$ (95,018), $^{33}_{16}S$ (0,75), $^{34}_{16}S$ (4,215), $^{36}_{16}S$ (0,017). Массовая доля элемента серы в земной коре составляет 0,048% (15-е место среди всех элементов), по числу атомов сера также занимает 15-е место (0,027% мольных). Сера – типичный неметалл; неметаллические свойства серы выражены слабее, чем у кислорода, поэтому число соединений с ионным характером связей для нее меньше, чем в случае кислорода.

В природе сера существует в виде соединений, в которых она проявляет степени окисления -2, 0, +4, +6. Важнейшее значение во взаимных превращениях соединений серы имеют простейшие микроорганизмы (бактерии и археи), лишенные ядра. Их называют *прокариотами* (prokaryota). Это древнейшие живые объекты, которые появились на Земле более 2,5 млрд лет назад. Более сложные организмы с ядром - эукариоты (eukaryota) появились примерно 1,4 млрд лет назад. Во многих растениях сера ассимилируется в виде сульфат-иона SO_4^{2-} и восстанавливается далее до сульфидных и дисульфидных групп в аминокислотах цистине, цистеине, метионине. Но некоторые *анаэробные бактерии* используют сульфаты фактически в качестве альтернативы кислороду, получая в процессе восстановления их до сульфидов S^{2-} энергию и синтезируя АТФ. Полная цепочка восстановления выглядит так:

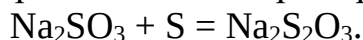


В простейшем случае в роли кислорода выступает молекулярная сера, окисляемая до сероводорода (аналог воды). Существуют также анаэробные фототрофные бактерии, которые используют "серный аналог" фотосинтеза, получая из сероводорода серу. Обычно эти бактерии окрашены. Полная окислительная цепочка:



Рассмотрим основные **кислородные соединения серы**, участвующие в приведенных цепочках.

Тиосульфат получается при кипячении серы в растворе сульфита:



При стандартных условиях простое вещество сера представляет собой порошок или кристаллы желтого цвета. Для серы известен ряд аллотропных модификаций, отличающихся составом, так и кристаллической структурой. При обычных условиях наиболее устойчива ромбическая сера, выше 5,4°C стабильна моноклинная сера. Оба вида серы имеют молекулярную кристаллическую решетку, построенную из молекул состава S₈, расположенных в пространстве в виде короны (рис. 3.1).

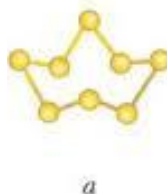


Рисунок 3.1 – Кристаллическая решетка серы в виде короны

Различие ромбической и моноклинной серы в том, что молекулы S₈ в кристаллических решетках по-разному упакованы

Если ромбическую или моноклинную серу нагреть до 444,6°C (сера закипает) и полученную жидкость вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера, по свойствам напоминающая резину. Пластическая сера построена из длинных зигзагообразных цепей (рис. 3.2).

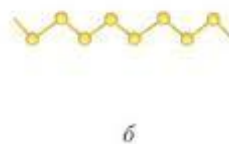


Рисунок 3.2 – Зигзагообразные цепи

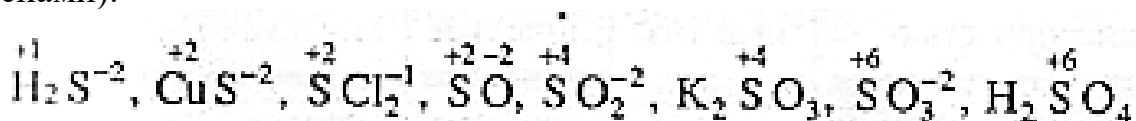
В воде сера практически нерастворима и не смачивается ею. Несколько лучше она растворяется в бензине, спиртах и особенно хорошо в сероуглероде CS₂. Сера очень плохо проводит электрический ток и теплоту. При трении сера приобретает избыточный электрический заряд.

Как и для галогенов, величина электроотрицательности закономерно уменьшается с ростом атомного номера халькогена, что свидетельствует об

ослаблении неметаллических свойств элементов при переходе от кислорода к теллуру.

Кислород по электроотрицательности уступает только фтору, поэтому для него наиболее характерна степень окисления -2. В соединениях с фтором кислород имеет степень окисления +2 (OF_2) или +1 (O_2F_2); в пероксидах степень окисления кислорода равна -1: H_2O_2 . в надпероксидах -1/2: KO_2 в озонидах -1/3: CsO_3 .

Сера, селен и теллур в соединениях могут проявлять как отрицательную -2, так и положительные степени окисления, равные +2, +4 и +6. Положительные степени окисления сера, селен и теллур проявляют в соединениях с более "электроотрицательными" элементами (кислородом и галогенами):



Устойчивость соединений халькогенов с положительной степенью окисления возрастает с увеличением атомного номера халькогена, что связано с усилением в том же порядке металлических свойств элементов.

Вследствие меньшей электроотрицательности халькоген по сравнению с галогенами ионный характер связей и бинарных соединений халькогенов выражен слабее и в наибольшей мере характерен для соединений со щелочными и щелочноземельными металлами: K_2O , Na_2S , CaO , H_2S .

Для атомов всех элементов известны природные изотопы, причем число изотопов данного халькогена возрастает и при переходе от кислорода (три изотопа) к сере (четыре), селену (шесть) и теллуру (восемь).

Халькогены образуют с металлами ионные, ковалентные или металлоподобные соединения (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Типы соединений и характер связи халькогенов с металлами

Металлы	Тип связи	Примеры соединений	Свойства
Щелочные (Na, K)	Ионная	Na_2O , K_2S	Кристаллические, тугоплавкие, основные оксиды/сульфиды
Щелочноземельные (Ca, Mg)	Ионная с ковалентной примесью	CaO , MgS	Твердые, малорастворимые, основные свойства
Переходные (Fe, Cu, Zn)	Ковалентная или металлоподобная	FeS , Cu_2S	Полупроводники, нестехиометрические составы
d-металлы (Mo, W)	Ковалентно-металлическая	MoS_2 , WS_2	Слоистые структуры, применяются как смазки

Ионные соединения (Na_2O , CaS) образуются с активными металлами, имеют высокие температуры плавления.

Сульфиды переходных металлов (FeS_2 , CuS) часто обладают металлической проводимостью.

Селениды и теллуриды (CdSe , HgTe) – важные полупроводниковые материалы.

С неметаллами халькогены образуют ковалентные соединения с различной полярностью.

Атомы галогенов содержат на внешнем энергетическом уровне 1 неспаренный электрон и три неподеленные электронные пары в основном энергетическом состоянии. Следовательно, в основном состоянии атомы галогенов могут образовывать 1 связи по обменному механизму (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Типы соединений и характер связи халькогенов с неметаллами

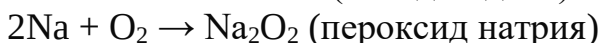
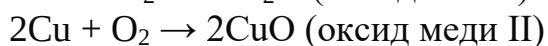
Неметаллы	Тип связи	Примеры соединений	Свойства
Водород (H)	Полярная ковалентная	H_2O , H_2S	H_2O – жидкость, H_2S – газ, кислотные свойства
Углерод (C)	Ковалентная	CO_2 , CS_2	CO_2 – газ, CS_2 – летучая жидкость
Азот (N)	Ковалентная полярная	NO , N_2O	NO – парамагнитный газ, N_2O – оксид азота(I)
Галогены (F, Cl)	Ковалентная полярная	OF_2 , SCl_2	OF_2 – фторид кислорода, SCl_2 – хлорид серы
Фосфор (P)	Ковалентная	P_4O_{10} , P_4S_3	P_4O_{10} – дегидратирующий агент, P_4S_3 – в спичках

Химические свойства халькогенов принято рассматривать на примере кислорода и серы. Свойства остальных элементов схожи с серой.

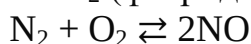
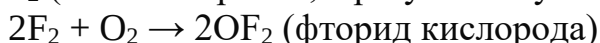
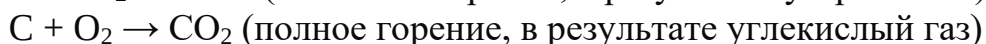
Кислород является самым активным из неметаллов после фтора. Он взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами.

Кислород взаимодействует с большинством простых веществ, кроме Cl_2 , Br_2 , F_2 , Au , Pt и рядом инертных газов (He , Ne , Ar). Чаще всего реакция экзотермична.

Примеры реакций с металлами:

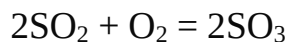


Теперь рассмотрим взаимодействие с неметаллами:

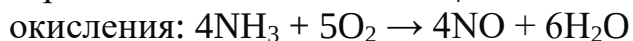


(требуется электрический разряд или высокая температура, получается оксид азота II).

Окисление низших оксидов:



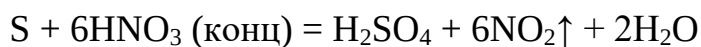
Кислород взаимодействует со сложными веществами в следующих реакциях:



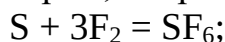
Она обладает следующими химическими свойствами:

1. в своих соединениях сера способна проявлять разные степени окисления;

2. реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, например:



3. реагирует с фтором и хлором, например:



4. горит на воздухе, образуя SO_2 (оксид серы IV, или сернистый газ);

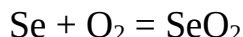
5. при нагревании сера реагирует со многими металлами и неметаллами. При реакции с металлами образуются сульфиды, например:



6. сера растворяется в горячих щелочах – происходит реакция диспропорционирования.

Селен – аналог серы и проявляет степени окисления -2 (H_2Se), $+4$ (SeO_2) и $+6$ (SeO_3 , H_2SeO_4). Однако, в отличие от серы, соединения селена в степени окисления $+6$ – сильнейшие окислители, а соединения селена($-II$) – гораздо более сильные восстановители, чем соответствующие соединения серы.

Селен химически активен. При нагревании на воздухе сгорает с образованием бесцветного кристаллического SeO_2 :



Со фтором, хлором и бромом селен реагирует при комнатной температуре. С иодом селен сплавляется, но иодиды не образует. Выше 200°C селен реагирует с водородом с образованием селеноводорода H_2Se . При нагревании реагирует с металлами, образуя селениды.

С водой также взаимодействует при нагревании:



С неокисляющими и разбавленными кислотами селен не взаимодействует. С концентрированной серной кислотой селен взаимодействует на холоде (цвет растворов, содержащих полимерные катионы Se^{8+} , зеленый). со временем катионы Se^{8+} переходят в Se_4^{2+} и раствор желтеет.

Селен реагирует при нагревании с азотной кислотой, с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3 :



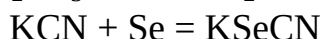
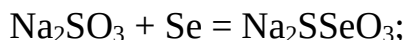
При кипячении в щелочных растворах селен диспропорционирует:



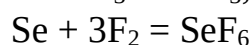
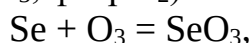
Если селен кипятят в щелочном растворе, через который пропускают воздух или кислород, то образуются красно-коричневые растворы, содержащие полиселениды:



Селен взаимодействует с сульфидами и полисульфидами с образованием тиоселенидов. При нагревании селена с растворами Na_2SO_3 и KCN протекают реакции:

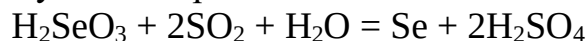


Сильные окислители (озон O_3 , фтор F_2) окисляют селен до Se^{+6} :



Основные источники селена — пыль, образующаяся при обжиге селенсодержащих сульфидов и шламы свинцовых камер. После обработки шламов концентрированной серной кислотой, содержащей нитрат натрия, селен переходит в раствор, образуя селенистую кислоту H_2SeO_3 и, частично, селеновую кислоту H_2SeO_4 .

Селеновая кислота при нагревании с соляной кислотой восстанавливается до селенистой кислоты. Затем через полученный раствор селенистой кислоты пропускают сернистый газ SO_2

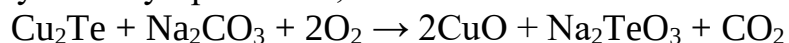


выпадает красный осадок элементарного селена.

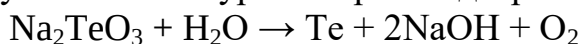
Для очистки селен далее сжигают в кислороде, насыщенном парами дымящей азотной кислоты HNO_3 . При этом сублимируется чистый диоксид селена SeO_2 . Из раствора SeO_2 в воде после добавления соляной кислоты селен опять осаждают, пропуская через раствор сернистый газ.

Полученный селен переплавляют, расплав фильтруют через стеклоткань или активированный уголь и подвергают вакуумной дистилляции или ректификации в инертной атмосфере.

В настоящее время основным источником теллура служат шламы, остающиеся после электролитической очистки меди. Шлам подвергают окислительному обжигу при 650°C ,



после чего полученный теллуриг натрия подвергают электролизу.



Чистый теллур представляет собой хрупкий, токсичный (ПДК в воздухе колеблется для различных соединений 0,007-0,01 мг/м³, в воде 0,001-0,01 мг/л) порошок серебристо-белого цвета, внешне напоминающий металл, но обладающий полупроводниковыми свойствами

2. Гидриды типа Н₂Э, соединения кислорода с водородом.

Элемент кислород – химический символ О атомный номер 8, относительная атомная масса $A_r = 15,9994$ (в химических расчетах округляется до 16), расположен в шестой группе, главной подгруппе и втором периоде периодической системы элементов. Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6$ строение валентных энергетических подуровней, следующее:

Природный кислород состоит из трёх стабильных изотопов (рис. 3.3), ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , из них изотоп ^{16}O является наиболее распространенным изотопом кислорода, ^{17}O и ^{18}O являются вторичными изотопами. Кислород в атмосфере Земли на 99,759 % состоит из ^{16}O , на 0,037 % из ^{17}O и на 0,204 % из ^{18}O .



Рисунок 3.3 – Изотопы кислорода

Кислород – самый распространенный на Земле элемент (49,50% массовых долей и 55,00% мольных). Атомы кислорода составляют примерно половину массы земной коры. В виде простого вещества O_2 кислород входит в состав атмосферного воздуха (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Состав атмосферного воздуха (25 °С)

Вещество	Азот	Кислород	Аргон	Оксид С (IV)	Водяной пар
Объемная доля, %	78,09	20,95	0,93	0,03	=< 3
Массовая доля, %	75,51	23,15	1,28	0,046	=< 0.27

Кроме перечисленных веществ, в воздухе содержатся Ne, He, Kr, Xe, оксиды азота и др.

Практически весь свободный кислород нашей планеты возник и сохраняется благодаря деятельности растений, выделяющих его в процессе фотосинтеза:



Большие количества кислорода находятся в связанном виде в составе воды, различных минералов, органических веществ. Элемент кислород составляет до 85% массы тканей растений и животных.

В природе элемент кислород существует в виде двух стабильных аллотропных модификаций: диоксиген O_2 , (или просто кислород) и триоксиген O_3 (озон).

Гидриды типа H_2E ($E = O, S, Se, Te, Po$) (табл. 3.5) соединения образуются при взаимодействии водорода с халькогенами. Их свойства меняются закономерно в группе сверху вниз.

Таблица 3.5 – Основные гидриды типа H_2E

Соединение	Название	Тип связи	Физические свойства	Химические свойства
H_2O	Вода	Ковалентная полярная	Бесцветная жидкость ($t_{кип} = 100^\circ C$)	Амфотерность, образование водородных связей, универсальный растворитель
H_2S	Сероводород	Ковалентная слабополярная	Бесцветный газ ($t_{кип} = -60^\circ C$)	Кислотные свойства ($pK_a = 7$), восстановитель, токсичен
H_2Se	Селенистый водород	Ковалентная	Бесцветный газ ($t_{кип} = -41^\circ C$)	Более сильная кислота, чем H_2S ($pK_a = 3.9$), сильный восстановитель
H_2Te	Теллуристый водород	Ковалентная	Бесцветный газ ($t_{кип} = -2^\circ C$)	Самая сильная кислота в ряду ($pK_a = 2.6$), термически неустойчив
H_2Po	Полонистый водород	Ковалентная	Радиоактивное соединение	Чрезвычайно неустойчив, быстро разлагается

Кислотность усиливается: $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$

Термическая устойчивость уменьшается: $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te > H_2Po$

Прочность связи Э-Н падает: $O-H$ (463 кДж/моль) > $S-H$ (347) > $Se-H$ (276) > $Te-H$ (238)

Таблица 3.6 – Соединения кислорода с водородом

Соединение	Название	Степень окисления O	Свойства
H_2O_2	Пероксид водорода	-1	Бесцветная жидкость, сильный окислитель, используется как дезинфектант
HO_2	Гидропероксид	-0.5	Свободный радикал, промежуточный продукт в реакциях окисления
H_3O^+	Ион гидроксония	-2	Образуется в кислых водных растворах, отвечает за кислотные свойства

Особенности пероксида водорода (H_2O_2):

- Может выступать как **окислитель** ($O^{-1} \rightarrow O^{-2}$) или **восстановитель** ($O^{-1} \rightarrow O^0$)
- В присутствии катализаторов разлагается: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow$
- Концентрированные растворы ($>30\%$) – взрывоопасны

Ион гидроксония – комплексный ион, соединение протона с молекулой воды. Образуется при диссоциации молекул кислот (табл. 3.4). Один атом предоставляет пару электронов, находящихся в спаренном состоянии на его орбитали, а другой атом – свободную, незанятую орбиталь. В результате возникает связь, образованная парой электронов, ставшей теперь общей для обоих атомов.

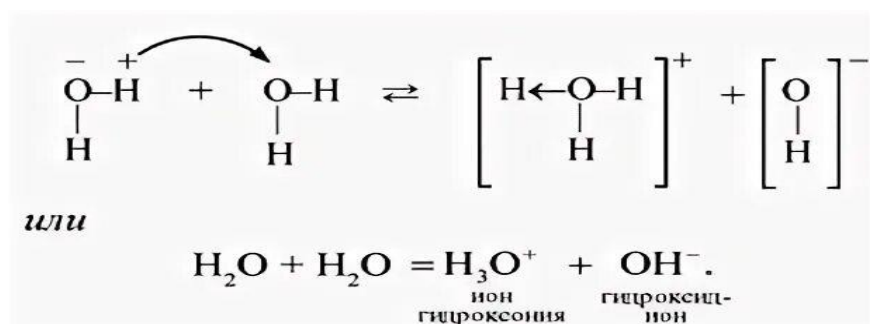


Рисунок 3.4 – Схема образования иона гидроксония

3. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли.

Халькогениды – бинарные соединения халькогенов с металлами или менее электроотрицательными неметаллами.

Примеры:

Сульфиды:

Na_2S – сульфид натрия

FeS – сульфид железа(II)

H_2S – сероводород

Селениды:

Na_2Se – селенид натрия

$ZnSe$ – селенид цинка (полупроводник)

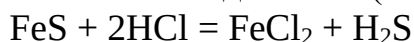
Теллуриды:

$CdTe$ – теллурид кадмия (используется в солнечных элементах)

Многие сульфиды нерастворимы в воде (кроме Na_2S , K_2S).

Сульфиды тяжелых металлов (PbS , CuS) имеют очень низкую растворимость.

При взаимодействии с кислотами выделяется (H_2S):



Оксиды халькогенов

Халькогены образуют оксиды (табл. 3.7) в степенях окисления +4 и +6.

Таблица 3.7 – Основные оксиды халькогенов

Элемент	+4 (диоксиды)	+6 (триоксиды)
S	SO ₂	SO ₃
Se	SeO ₂	SeO ₃
Te	TeO ₂	TeO ₃

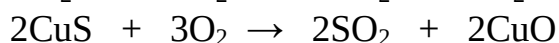
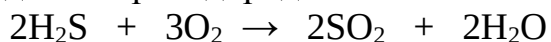
Оксид серы (IV) SO₂ – это кислотный оксид. Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде.

Способы получения оксида серы (IV)

1. Сжигание серы на воздухе:



2. Горение сульфидов и сероводорода:



3. Взаимодействие сульфитов с более сильными кислотами:

Например, сульфит натрия взаимодействует с серной кислотой:



4. Обработка концентрированной серной кислотой неактивных металлов.

Например, взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой:

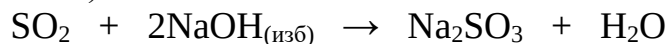


Химические свойства оксида серы (IV)

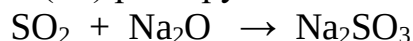
Оксид серы (IV) – это типичный кислотный оксид. За счет серы в степени окисления +4 проявляет свойства окислителя и восстановителя.

1. Как кислотный оксид, сернистый газ реагирует с щелочами и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов.

Например, оксид серы (IV) реагирует с гидроксидом натрия. При этом образуется либо кислая соль (при избытке сернистого газа), либо средняя соль (при избытке щелочи):



Еще пример: оксид серы (IV) реагирует с основным оксидом натрия:

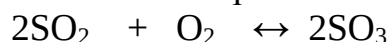


2. При взаимодействии с водой SO₂ образует сернистую кислоту. Реакция обратимая, т.к. сернистая кислота в водном растворе в значительной степени распадается на оксид и воду.



3. Наиболее ярко выражены восстановительные свойства SO₂. При взаимодействии с окислителями степень окисления серы повышается.

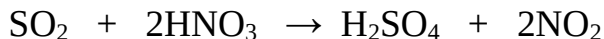
Например, оксид серы окисляется кислородом на катализаторе в жестких условиях. Реакция также сильно обратимая:



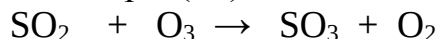
Сернистый ангидрид обесцвечивает бромную воду:



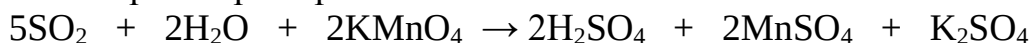
Азотная кислота очень легко окисляет сернистый газ:



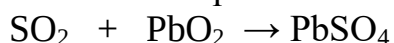
Озон также окисляет оксид серы (IV):



Качественная реакция на сернистый газ и на сульфит-ион – обесцвечивание раствора перманганата калия:

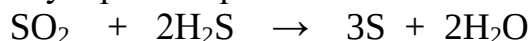


Оксид свинца (IV) также окисляет сернистый газ:

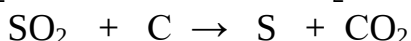
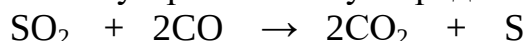


4. В присутствии сильных восстановителей SO_2 способен проявлять окислительные свойства.

Например, при взаимодействии с сероводородом сернистый газ восстанавливается до молекулярной серы:



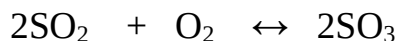
Оксид серы (IV) окисляет угарный газ и углерод:



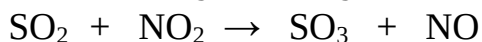
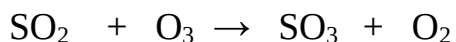
Оксид серы (VI) SO_3 – это кислотный оксид. При обычных условиях – бесцветная ядовитая жидкость. На воздухе «дымит», сильно поглощает влагу.

Способы получения.

Оксид серы (VI) получают каталитическим окислением оксида серы (IV) кислородом.



Сернистый газ окисляют и другие окислители, например, озон или оксид азота (IV):



Еще один способ получения оксида серы (VI) – разложение сульфата железа (III):



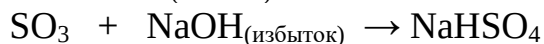
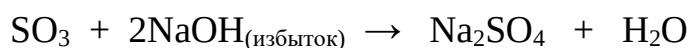
Химические свойства оксида серы (VI)

1. Оксид серы (VI) активно поглощает влагу и реагирует с водой с образованием серной кислоты:



2. Серный ангидрид является типичным кислотным оксидом, взаимодействует с щелочами и основными оксидами.

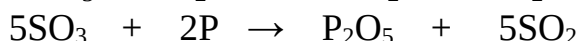
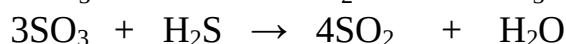
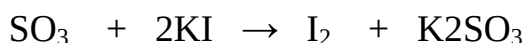
Например, оксид серы (VI) взаимодействует с гидроксидом натрия. При этом образуются средние или кислые соли:



Еще пример: оксид серы (VI) взаимодействует с оксидом (при сплавлении):



3. Серный ангидрид – очень сильный окислитель, так как сера в нем имеет максимальную степень окисления (+6). Он энергично взаимодействует с такими восстановителями, как йодид калия, сероводород или фосфор:



4. Растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя олеум – раствор SO_3 в H_2SO_4 .

Диоксид селена (оксид селена(IV)) – бинарное неорганическое соединение селена и кислорода с формулой SeO_2 , бледно розовые кристаллы, пары имеют желтовато-зелёный цвет и запах гнилой редьки, реагирует с водой (ангидрид селенистой кислоты). Ядовит.

В природе встречается минерал селенит (доунейт) – SeO_2 . Описан в виде игольчатых кристаллов с церусситом и молибдоменимом, встречается в Качеута (Аргентина).

Сера, селен и теллур образуют по две кислоты, соответствуют рассмотренным выше оксидам: при степени окисления +4 – H_2EO_3 при +6 – H_2EO_4 . В случае серы они называются:

H_2SO_3 – сернистая кислота; средние соли с ионом SO_3^{2-} – сульфиты; кислые соли с ионом HSO_3^- – гидросульфиты;

H_2SO_4 – серная кислота, средние соли с ионом SO_4^{2-} – сульфаты; кислые соли с (ионом HSO_4^- – гидросульфаты;

Аналогично называются соединения других элементов – селениты, теллуриды и т. д.

V Устойчивость кислот H_2EO_3 невелика. Только из водного раствора SeO_2 выкристаллизовывается селенистая кислота, но и она отщепляет воду при слабом нагревании, а сернистая и теллуристая кислота совершенно неустойчивы

Практическое значение имеет сернистая кислота – так называется раствор в воде, который обладает отчетливыми кислыми свойствами. Однако появление в этом растворе ионов гидроксония связано с диссоциацией гидрата, а не с диссоциацией молекул кислоты. Можно считать, что при растворении осуществляются той равновесия:

Кислоты H_2EO_4 более устойчивы, чем H_2EO_3 . Чистая серная кислота при обычных условиях – жидкость, селеновая и теллуристая кислоты – твердые вещества. В случае серы и селена при переходе от H_2EO_3 к H_2EO_4 возрастает число атомов негидроксидного кислорода в молекуле и

соответственно увеличивается сила кислот. Напротив, теллуровая кислота H_6TeO_6 , в которой нет негидроксидного кислорода, – кислота слабая.

Селеновую и теллуровую кислоты получают, окисляя водные растворы кислот сильными окислителями.

Кислородсодержащие кислоты халькогенов и их соли (табл. 3.8)

Таблица 3.8 – Кислородсодержащие кислоты серы и их соли

Степень окисления	Кислота	Соли (примеры)
+4	H_2SO_3	Na_2SO_3 (сульфит)
+6	H_2SO_4	Na_2SO_4 (сульфат)

Сернистая кислота H_2SO_3 – это двухосновная кислородсодержащая кислота. При нормальных условиях – неустойчивое вещество, которое распадается на диоксид серы и воду. Строение сернистой кислоты представлено на рисунке 3.5.

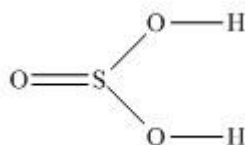
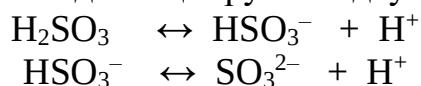


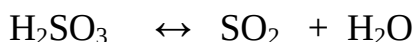
Рисунок 3.5 – Строение сернистой кислоты

Химические свойства сернистой кислоты

1. Сернистая кислота H_2SO_3 в водном растворе – двухосновная кислота средней силы. Частично диссоциирует по двум ступеням:

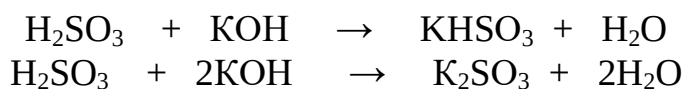


2. Сернистая кислота самопроизвольно распадается на диоксид серы и воду:



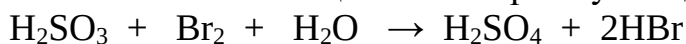
3. Сернистая кислота взаимодействует с сильными основаниями и их оксидами.

Например, сернистая кислота реагирует с гидроксидами натрия и калия:



4. Наиболее ярко выражены восстановительные свойства сернистой кислоты. При взаимодействии с окислителями степень окисления серы повышается.

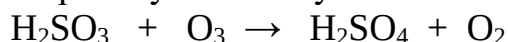
Например, сернистая кислота обесцвечивает бромную воду:



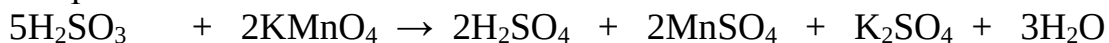
Азотная кислота очень легко окисляет сернистую:



Озон также окисляет сернистую кислоту:



Качественная реакция на сернистую кислоту – обесцвечивание раствора перманганата калия:



5. В присутствии сильных восстановителей сернистая кислота может проявлять окислительные свойства.

Например, при взаимодействии с сероводородом сернистая кислота восстанавливается до молекулярной серы:



Серная кислота H_2SO_4 – это сильная кислота, двухосновная, прочная и нелетучая. При обычных условиях серная кислота – тяжелая маслянистая жидкость, хорошо растворимая в воде.

Растворение серной кислоты в воде сопровождается выделением значительного количества кислоты. Поэтому по правилам безопасности в лаборатории при смешивании серной кислоты и воды мы добавляем серную кислоту в воду небольшими порциями при постоянном перемешивании. Строение кислоты представлено на рисунке 3.6.

Валентность серы в сернистой кислоте равна IV, а степень окисления +4.

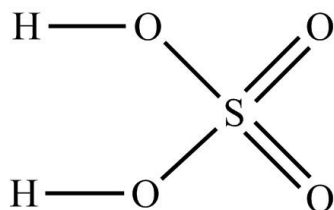


Рисунок 3.6 – Строение серной кислоты

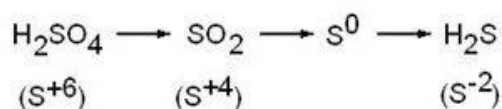
Способы получения серной кислоты

Серную кислоту в промышленности производят из серы, сульфидов металлов, сероводорода и др. Один из вариантов – производство серной кислоты из пирита FeS_2 .

Основные стадии получения серной кислоты :

- 1) Сжигание или обжиг серосодержащего сырья в кислороде с получением сернистого газа.
- 2) Очистка полученного газа от примесей.
- 3) Окисление сернистого газа в серный ангидрид.
- 4) Взаимодействие серного ангидрида с водой.

Химические свойства серной кислоты

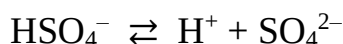


Серная кислота – это сильная двухосновная кислота.

1. Серная кислота практически полностью диссоциирует в разбавленном в растворе по первой ступени:

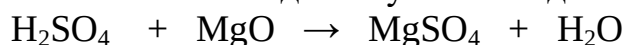


По второй ступени серная кислота диссоциирует частично, ведет себя, как кислота средней силы:

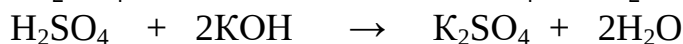
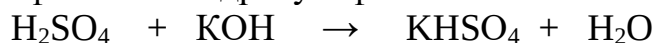


2. Серная кислота реагирует с основными оксидами, основаниями, амфотерными оксидами и амфотерными гидроксидами.

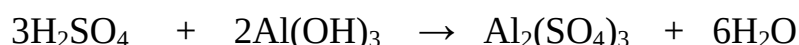
Например, серная кислота взаимодействует с оксидом магния:



Еще пример: при взаимодействии серной кислоты с гидроксидом калия образуются сульфаты или гидросульфаты:

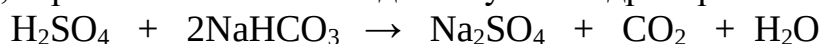


Серная кислота взаимодействует с амфотерным гидроксидом алюминия:

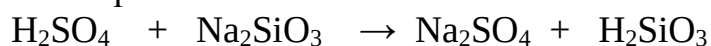


3. Серная кислота вытесняет более слабые из солей в растворе (карбонаты, сульфиды и др.). Также серная кислота вытесняет летучие кислоты из их солей (кроме солей HBr и HI).

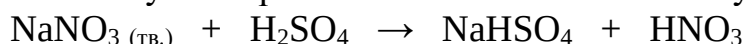
Например, серная кислота взаимодействует с гидрокарбонатом натрия:



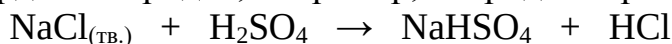
Или с силикатом натрия:



Концентрированная серная кислота реагирует с твердым нитратом натрия. При этом менее летучая серная кислота вытесняет азотную кислоту:

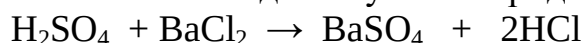


Аналогично – концентрированная серная кислота вытесняет хлороводород из твердых хлоридов, например, хлорида натрия:



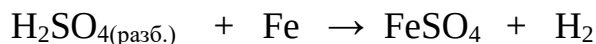
4. Также серная кислота вступает в обменные реакции с солями.

Например, серная кислота взаимодействует с хлоридом бария:

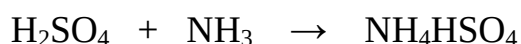


5. Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, которые расположены в ряду активности металлов до водорода. При этом образуются соль и водород.

Например, серная кислота реагирует с железом. При этом образуется сульфат железа (II):



Серная кислота взаимодействует с аммиаком с образованием солей аммония:

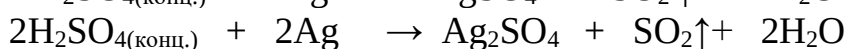
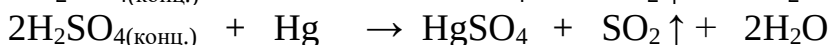
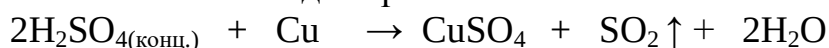


Концентрированная серная кислота является сильным окислителем. При этом она обычно восстанавливается до сернистого газа SO_2 . С активными металлами может восстанавливаться до серы S , или сероводорода H_2S .

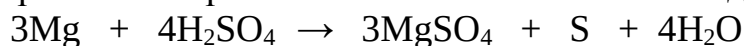
Железо Fe , алюминий Al , хром Cr пассивируются концентрированной серной кислотой на холоде. При нагревании реакция возможна.



При взаимодействии с неактивными металлами концентрированная серная кислота восстанавливается до сернистого газа:



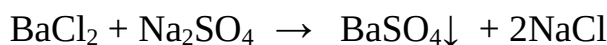
При взаимодействии с щелочноземельными металлами и магнием концентрированная серная кислота восстанавливается до серы:



При взаимодействии с щелочными металлами и цинком концентрированная серная кислота восстанавливается до сероводорода:



6. Качественная реакция на сульфат-ионы – взаимодействие с растворимыми солями бария. При этом образуется белый кристаллический осадок сульфата бария:

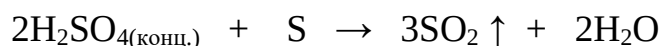


Видеоопыт взаимодействия хлорида бария и сульфата натрия в растворе (качественная реакция на сульфат-ион) можно посмотреть [здесь](#).

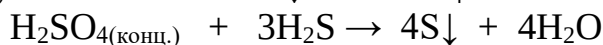
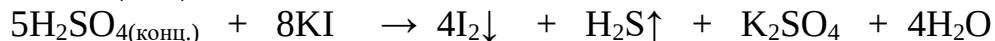
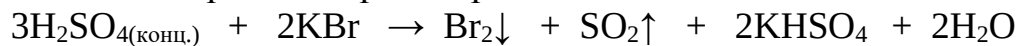
7. Окислительные свойства концентрированной серной кислоты проявляются и при взаимодействии с неметаллами.

Например, концентрированная серная кислота окисляет фосфор, углерод, серу. При этом серная кислота восстанавливается до оксида серы (IV):

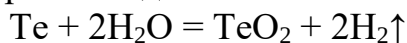




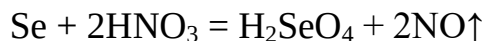
Уже при комнатной температуре концентрированная серная кислота окисляет галогеноводороды и сероводород:



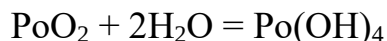
Селен с водой и разбавленными кислотами не реагирует, но медленно растворяется в щелочи и хорошо в концентрированной азотной кислоте и «царской водке». Теллур в горячей воде окисляется



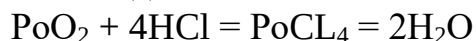
а при действии концентрированной HNO_3 на Se и Te продукты получаются различные:



При нагревании на воздухе селен и теллур образуют соответственно SeO_2 и TeO_2 – твёрдые, возгоняющиеся при нагревании вещества. В отличие от SO_2 они служат окислителями, легко восстанавливаясь до свободных Te и Se. Оксид TeO_2 в воде трудно растворим, но растворяется в кислотах и щелочах и, таким образом, амфотерен. В воде SeO_2 легко растворим и образует селенистую кислоту H_2SeO_3 , проявляющую окислительные свойства, однако при действии вильных окислителей селенистая кислота переходит в селеновую. Она напоминает по свойствам серную кислоту, но является более сильным окислителем. В отличие от селеновой кислоты, теллуровая кислота H_6TeO_6 является кислотой шестиосновной, в воде труднорастворима и представляет собой слабую кислоту. Селен и теллур образуют H_2Se и H_2Te , легко разлагающиеся эндотермические соединения, растворение которых в воде приводит к образованию более ильных кислот, чем сероводородная. Оба соединения – сильные восстановители. Достаточно хорошо изучены многочисленные соединения полония от простого оксида PoO_2 до сложных комплексных соединений. При нагревании полоний образует твёрдый, легко возгоняющийся оксид PoO_2 . Он может быть окислителем, восстанавливаясь до Po, а при растворении в воде даёт основание



С галогеноводородными кислотами даёт соль



С кислотами, особенно окисляющими, полоний реагирует как типичный металл



Соединение полония с водородом H_2Po неустойчиво. В отличие от теллура полоний способен входить в состав значительного числа комплексных анионов типа $[\text{PoI}_6]^{2-}$. Селен и теллур образуют аналогичные кислоты, причем селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_2TeO_4 кислоты являются сильными окислителями. Селеновая кислота гораздо сильнее теллуровой.

Гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ используется в производстве целлюлозы. В производстве синтетических моющих средств (сульфохлорирование углеводов) используют смесь сернистого газа и хлора. На основе сульфидов стронция и бария готовят светящиеся краски. Сульфиды, селениды и теллуриды (кадмия, свинца) – перспективные полупроводники.

Теллуриды висмута и сурьмы (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) применяются в качестве термопар в термогенераторах.

Основное применение элементарной серы – вулканизация каучуков. Селен используется в активных фотоэлементах и в качестве светочувствительного материала в фотокопировальной технике (лазерные принтеры и ксероксы).

Лекция 4: Элементы VA группы

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами.
2. Химические свойства гидридов.
3. Термодинамические условия протекания реакций синтеза аммиака.
4. Строение молекул азота и характер химических связей в них.

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами.

К элементам главной подгруппы V группы относятся: N, P, As, Sb, Bi. Элементы этой группы называют также пниктогенами, что означает «дурно пахнущий». Происхождение название связано с тем, что эти элементы образуют водородные соединения, обладающие крайне неприятным запахом.

На внешнем энергетическом уровне атомов элементов VA – группы содержится пять электронов, конфигурация внешнего энергетического уровня ns^2np^3 .

В невозбуждённом состоянии атомы элементов VA – группы содержат на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, поэтому имеют валентность III.

В возбужденном состоянии (рис. 6.1) у атомов элементов VA – группы, кроме азота, происходит "распаривание" валентных электронов и увеличение валентности:

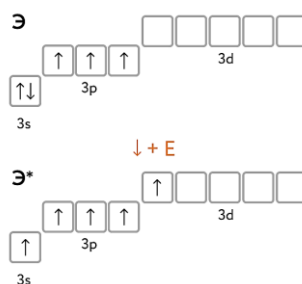


Рис. 6.1 – Невозбуждённое и возбуждённое состояние атомов элементов VA -группы

Предвнешняя электронная оболочка азота имеет 2 электрона, фосфора – 8, а мышьяка, сурьмы, висмута – по 18, поэтому мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка.

В подгруппе свойства атомов элементов периодически изменяются. От азота к висмуту радиус атома увеличивается. Энергия ионизации уменьшается, поэтому восстановительные и металлические свойства сверху вниз увеличиваются. Относительная электроотрицательность атомов сверху вниз в подгруппе уменьшается.

Азот и фосфор – типичные неметаллы. У мышьяка уже заметны металлические свойства, но это всё же неметалл. У сурьмы металлические и неметаллические свойства выражены примерно одинаково, а висмут – это уже типичный металл (неметаллическая модификация отсутствует).

Имея 5 валентных электронов, атомы в своих соединениях могут проявлять степени окисления от минимальной (-3) до максимальной (+5). Так, для азота характерны все степени окисления от -3 до +5, для фосфора самая характерная степень окисления равна +5, а для висмута равна +3.

Аллотропные модификации элементов VA группы

Для всех элементов VA – группы, кроме азота, характерно существование аллотропных модификаций.

Фосфор – неметалл, образует несколько аллотропных модификаций, наиболее известными из которых являются белый, красный и чёрный фосфор (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – строение и свойства аллотропных форм фосфора

Аллотропные формы	Обозначение состава	Тип кристаллической решетки	Характеристика важнейших свойств
Белый фосфор	P_4	Молекулярная решетка	Кристаллическое вещество белого цвета с желтоватым оттенком, чесночным запахом; $t_{пл} = 44^\circ C$, $t_{кип} = 280^\circ C$, $t_{воспл} = 40^\circ C$ (в измельченном виде). Хорошо растворим в сероуглероде. Светится в темноте. Ядовит!
Красный фосфор	P_∞	Атомная решетка	Красно-бурый порошок, без запаха, в воде и сероуглероде нерастворим; $t_{воспл} = 260^\circ C$, $t_{пл}$ не имеет, так как до плавления переходит в пары белого фосфора. Не светится. Не ядовит, нелетуч
Черный фосфор	P_∞	Атомная решетка	Вещество, похожее на графит. Черное, жирное на ощупь, тяжелее белого и красного фосфора; $t_{воспл} > 490^\circ C$. Нерастворим в воде и сероуглероде. Полупроводник. Не светится. Не ядовит, нелетуч

Мышьяк представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета, существует в нескольких аллотропных модификациях. Наиболее устойчив при обычных условиях и при нагревании металлический, или серый мышьяк, который обладает металлической электрической проводимостью.

Сурьма – полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Известны четыре металлические аллотропные модификации сурьмы и три аморфные модификации (жёлтая, чёрная и взрывчатая сурьма). Соединения сурьмы похожи по химическим свойствам на соединения мышьяка, но отличаются более выраженными металлическими свойствами.

Висмут – тяжёлый серебристо-белый металл с розоватым оттенком. Со временем покрывается тёмно-серой оксидной плёнкой. Наряду со свинцом и оловом входит в состав большинства легкоплавких припоев и сплавов.

Нахождение элементов подгруппы азота в природе

Содержание азота в природе (включая атмосферу и гидросферу) составляет 0,04% (масс). Основная масса азота находится в составе атмосферы (78,2% по объёму).

Азот N_2 является основным компонентом воздуха (78 % по объёму). В составе белков и нуклеиновых кислот азот содержится в растениях и организмах животных. В природе известны залежи нитратов, называемые селитрами, например чилийская селитра $NaNO_3$.

Фосфор в свободном состоянии в природе не встречается вследствие высокой химической активности, а существует в виде соединений, в основном в форме фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Фосфат кальция входит в состав минерала фосфорита, содержится в фторапатите в виде $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaF_2$, а в виде $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaCl_2$ – в хлорапатите. Фосфор важен для формирования костной ткани, он входит в состав нуклеотидов и АТФ.

Азот и фосфор относятся к макроэлементам, которые необходимы для жизнедеятельности растительных и животных организмов.

Мышьяк, сурьма и висмут в природе встречаются преимущественно в виде сульфидов. Известны следующие природные соединения этих элементов: аурипигмент As_2S_3 , мышьяковистый колчедан $FeAsS$, антимонит Sb_2S_3 , висмутит Bi_2S_3 .

Азот

Азот – первый представитель элементов VA – группы. Именно поэтому эти элементы называют подгруппой азота.

Атом азота на внешнем уровне содержит пять электронов: два спаренных s–электрона и три неспаренных p–электрона. Электронная конфигурация атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$.

Число ковалентных связей, образуемых атомом азота по обменному механизму, не может быть больше трёх, так как у атома азота на внешнем электронном слое отсутствует d–орбиталь. Однако за счёт наличия

неподелённой электронной пары на 2s–подуровне атом азота может образовывать ещё одну ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, например, в катионе аммония при взаимодействии аммиака с катионом водорода (рис. 4.2):

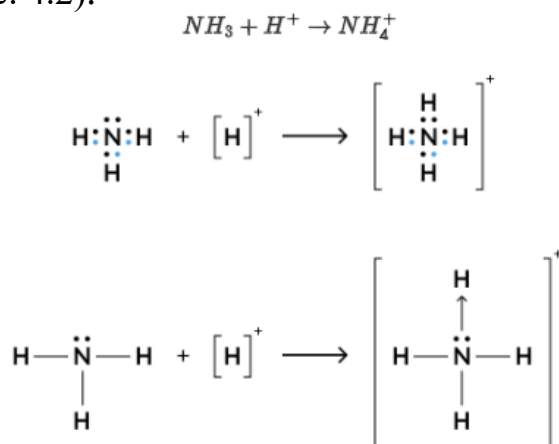


Рис. 4.2. Образование катиона аммония по донорно-акцепторному механизму

В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления: +1, +2, +3, +4, +5.

Соединения азота – селитра, азотная кислота, аммиак – были известны задолго до получения азота в свободном состоянии.

В 1772 г. Г. Кавендиш, сжигая фосфор и другие вещества в стеклянном колоколе, показал, что остающийся газ не поддерживает дыхания и горения. Г. Кавендиш назвал его «удушливым воздухом».

К. Шееле назвал этот газ, извлеченный из воздуха, «дурным воздухом».

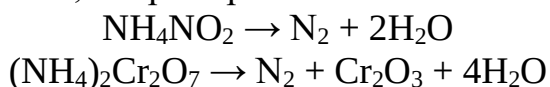
В 1787 г. А. Лавуазье установил, что мыши, помещённые в сосуд, наполненный «удушливым газом», входящим в состав воздуха, погибали, и предложил назвать этот газ «азотом», указывая на его «безжизненность»: приставка «а» означает отсутствие, «зоо» – жизнь.

При обычных условиях азот – газ без цвета, без вкуса и запаха, плохо растворяется в воде (1 л H₂O при 0°С растворяет 24 мл N₂) и других растворителях, молекула двухатомна, в молекуле N₂ прочная тройная связь.

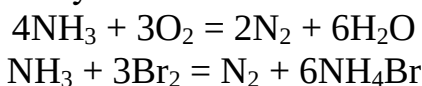
Способы получения азота

В промышленности азот получают путём ректификации (разделения) жидкого воздуха: сначала улетучивается азот (t_{кип} = -196 °С), а затем кислород (t_{кип} = -183 °С).

В лаборатории получение азот основано на реакциях разложения некоторых солей аммония, например:



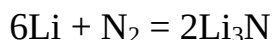
Азот можно также получить путём окисления аммиака и солей аммония:



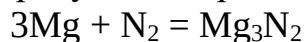
Химические свойства азота

1. Взаимодействие с металлами

При взаимодействии азота с металлами образуются нитриды металлов, в которых степень окисления азота равна -3. При обычных условиях молекулярный азот реагирует только с литием с образованием нитрида лития Li_3N :

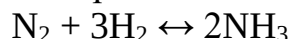


Для образования нитрида других металлов (бериллия, магния, алюминия, щёлочноземельных) требуется нагревание:



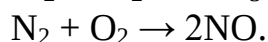
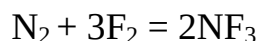
2. Взаимодействие с водородом

Реакция с водородом протекает обратимо при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора – металлического железа:



3. Взаимодействие со фтором и кислородом

Восстановительные свойства азот проявляет в реакциях со фтором и кислородом. Эти реакции идут при температуре выше 1000°C или в электрическом разряде:



Азот непосредственно не взаимодействует с галогенами и серой, но галогениды и сульфиды могут быть получены косвенным путём. С водой, кислотами и щелочами азот не взаимодействует.

Фосфор

Фосфор – элемент VA –группы периодической системы Д.И. Менделеева.

Электронная конфигурация атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; фосфор относится к p-элементам. В возбуждённом состоянии валентные электроны 3s-подуровня распариваются и переходят на свободный 3d-подуровень $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$. В основном состоянии фосфор проявляет валентность III, а в возбуждённом за счёт распаривания s-электронов внешнего уровня – V. Распаривание электронов в атоме фосфора при переходе в возбуждённое состояние можно изобразить схемой рисунок 4.3:

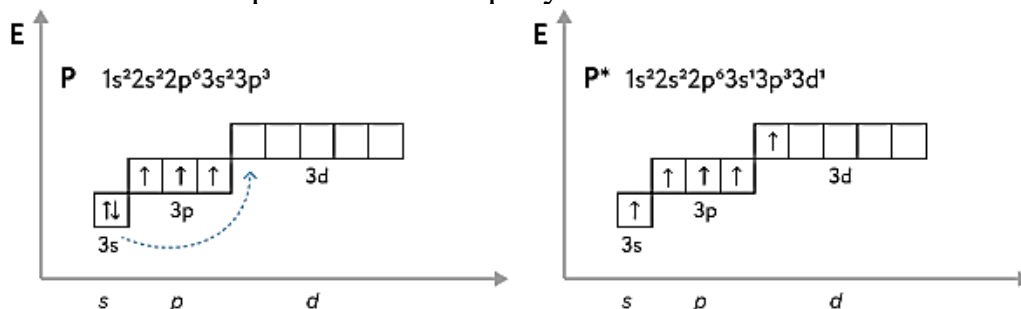


Рис. 4.3 – Основное и возбуждённое состояние атома фосфора

Характерные степени окисления фосфора в соединениях -3, +3, +5; наиболее устойчивой является степень окисления +5.

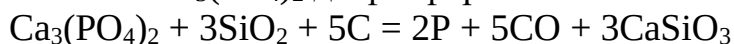
Существуют данные, что фосфор умели получать еще арабские химики в XII в. То, что фосфор – простое вещество, доказал Лавуазье.

Гамбургский купец и алхимик Хенниг Бранд подобно другим алхимикам пытался получить философский камень, с помощью которого неблагородные металлы превращаются в золото. В 1669 году при нагревании смеси белого песка и выпаренной мочи он получил светящееся в темноте вещество. Благодаря этому свойству фосфор получил своё название: «фосфор» в переводе с греческого означает «светоносный».

Несколько позже фосфор был получен другим немецким химиком – Иоганном Кункелем, а затем, независимо от Бранда и Кункеля – Р. Бойлем, описавшим его в статье «Способ приготовления фосфора из человеческой мочи». Усовершенствованный способ получения фосфора был опубликован в 1743 году Андреасом Маргграфом.

Получение фосфора

Фосфор в промышленности получают из фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ который выделяют из фосфоритов и фторапатитов. Метод получения основан на реакции восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до фосфора:

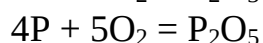
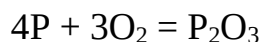


В качестве восстановителя соединений фосфора используют кокс (углерод). Для связывания соединений кальция в реакционную систему добавляют кварцевый песок SiO_2 . Процесс проводят в электропечах (производство относят к электротермическим) без доступа воздуха. Из-за наличия примесей технический фосфор имеет жёлтый цвет, поэтому в промышленности его называют жёлтым фосфором.

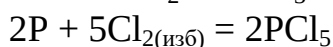
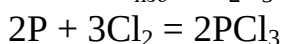
Химические свойства фосфора

1. Восстановительные свойства фосфора:

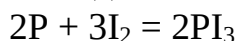
Фосфор проявляет восстановительные свойства в реакциях с кислородом, галогенами и серой. Фосфор легко окисляется кислородом, при этом в недостатке кислорода образуется оксид фосфора(III), а в избытке – оксид фосфора(V):



В реакциях с галогенами и серой фосфор так же, как и с кислородом, образует соединения, в которых проявляет степень окисления +3 и +5, причём последние образуются в избытке галогенов и серы, например:



Иодом фосфор окисляется только до степени окисления +3, образуя PI_3 :



2. Окислительные свойства фосфора:

При нагревании с металлами фосфор проявляет окислительные свойства и образует фосфиды, в которых имеет степень окисления -3:



В отличие от азота, фосфор непосредственно не взаимодействует с водородом.

Мышьяк

Мышьяк (химический символ – As, от лат. Arsenicum) – химический элемент главной подгруппы пятой группы, VA четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 33.

Простое вещество мышьяк – это хрупкий полуметалл стального цвета с зеленоватым оттенком (в серой аллотропной модификации). Ядовит и является канцерогеном.

Мышьяк является одним из древнейших элементов, используемых человеком. Сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_4S_4 , так называемые аурипигмент («арсеник») и реальгар, были знакомы римлянам и грекам. Эти вещества ядовиты.

Многие приписывают роль первооткрывателя алхимику Альберту Великому. В трудах Парацельса также описано получение мышьяка в результате реакции арсеника с яичной скорлупой. Многие историки науки предполагают, что металлический мышьяк был получен значительно раньше, но он считался разновидностью самородной ртути. Это можно объяснить тем, что сульфид мышьяка был очень похож на ртутный минерал. Выделение из него было очень легким, как и при выделении ртути. Элементарный мышьяк был известен в Европе и в Азии ещё со средних веков. Китайцы получали его из руд. В отличие от европейцев, они могли диагностировать смерть от отравления мышьяком. Но этот метод анализа не дошёл до настоящих времён. Европейцы научились определять наступление смерти при отравлении мышьяком гораздо позже, это впервые сделал Джеймс Марш. Данная реакция используется и в настоящее время.

Мышьяк иногда встречается в оловянных рудах. В китайской литературе средних веков описаны случаи смерти людей, которые выпивали воду или вино из оловянных сосудов, из-за наличия в них мышьяка. Сравнительно долго люди путали сам мышьяк и его оксид, принимая их за одно вещество. Это недоразумение было устранено Георгом Брандтом и Антуаном Лораном Лавуазье, которые и доказали, что это разные вещества, и что мышьяк – самостоятельный химический элемент. Оксид мышьяка долгое время использовался для уничтожения грызунов.

Способы получения мышьяка

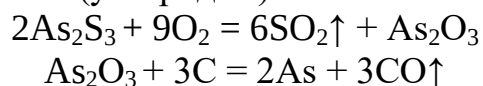
Открытие способа получения металлического мышьяка (серого мышьяка) приписывают средневековому алхимику Альберту Великому, жившему в XIII в. Однако гораздо ранее греческие и арабские химики

умели получать мышьяк в свободном виде, нагревая «белый мышьяк» (триоксид мышьяка) с различными органическими веществами.

Существует множество способов получения мышьяка: сублимацией природного мышьяка, способом термического разложения мышьякового колчедана, восстановлением мышьяковистого ангидрида и др.

В настоящее время для получения металлического мышьяка чаще всего нагревают арсенопирит в муфельных печах без доступа воздуха. При этом освобождается мышьяк, пары которого конденсируются и превращаются в твёрдый мышьяк в железных трубках, идущих от печей, и в особых керамических приёмниках. Остаток в печах потом нагревают при доступе воздуха, и тогда мышьяк окисляется в As_2O_3 . Металлический мышьяк получается в довольно незначительных количествах, и главная часть мышьякосодержащих руд перерабатывается в белый мышьяк, то есть в триоксид мышьяка – мышьяковистый ангидрид As_2O_3 .

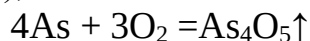
Основной способ получения – обжиг сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углём (углеродом):



Химические свойства мышьяка

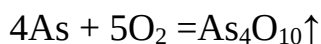
1) Взаимодействие с кислородом

При нагревании на воздухе мышьяк возгоняется и окисляется до токсичного оксида мышьяка (III), с запахом чеснока:



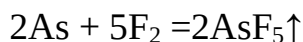
При температуре выше 250°C реакция сопровождается фосфоресценцией.

При сжигании в избытке кислорода мышьяк ярко горит с образованием оксида мышьяка (V):



2) Взаимодействие с галогенами

Реакция со фтором протекает до образования газообразного пентафторида мышьяка:



С другими галогенами преимущественно образуются соединения мышьяка (III):



Мышьяк плохо реагирует с водой, растворами щелочей, кислотами-неокислителями. Однако реагирует с разбавленной и концентрированной азотной кислотой, образуя мышьяковистую и мышьяковую кислоты соответственно, а также с расплавом щелочи, образуя ортоарсенит натрия и водород.

При восстановлении соединений мышьяка образуется газ арсин

Сурьма

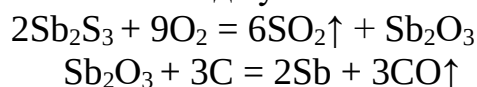
Сурьма (химический символ – Sb, от лат. Stibium) – химический элемент главной подгруппы пятой группы, пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева; имеет атомный номер 51.

Простое вещество сурьма – это полуметалл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Известны четыре металлических аллотропных модификаций сурьмы, существующих при различных давлениях, и три аморфные модификации (взрывчатая, чёрная и жёлтая сурьма).

Сурьма известна с глубокой древности. В странах Востока она использовалась примерно за 3000 лет до н. э. для изготовления сосудов. В Древнем Египте уже в XIX в. до н. э. порошок сурьмяного блеска (природный Sb_2S_3) под названием *mesten* или *stem* применялся для чернения бровей. В Древней Греции он был известен как $\sigma\tau\acute{\iota}\mu\upsilon$ и $\sigma\tau\acute{\iota}\beta\iota$, отсюда лат. *stibium*. Около XII-XIV вв. н. э. появилось название *antimonium*. Подробное описание свойств и способов получения сурьмы и её соединений впервые дано алхимиком Василием Валентином (Германия) в 1604 году. В 1789 году А. Лавуазье включил сурьму в список химических элементов под названием *antimoine*.

Способ получения сурьмы

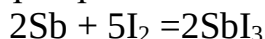
Основной способ получения сурьмы – обжиг сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углём:



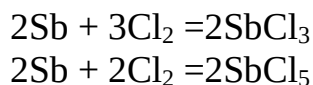
Химические свойства сурьмы

Сурьма легко реагирует с галогенами:

с иодом в инертной атмосфере при незначительном нагревании:



с хлором, в зависимости от температуры, образует хлорид сурьмы(III) или хлорид сурьмы(V):



Висмут

Висмут – химический элемент с атомным номером 83. Принадлежит к главной подгруппе VA группы, находится в шестом периоде таблицы. Атомная масса элемента 208,98040(1) а. е. м. Обозначается символом Bi (от лат. *Bismuthum*). Относится к постпереходным металлам. Простое вещество висмут представляет собой при нормальных условиях блестящий серебристый с розоватым оттенком металл.

Предположительно латинское *Bismuthum* или *bisemutum* происходит от немецкого *weisse Masse*, «белая масса».

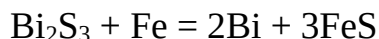
В Средневековье висмут часто использовался алхимиками во время опытов. Добывающие руду шахтёры называли его *tectum argenti*, что означает «серебряная крыша», при этом они считали, что висмут был наполовину серебром. В литературе XV-XVIII веков встречается более 20 иных названий этого металла, включая демогоргон, глаура и нимфа.

Однако висмут не был отнесён к самостоятельному элементу, и полагали, что он является разновидностью свинца, сурьмы или олова. Впервые о висмуте упоминается в 1546 году в трудах немецкого минералога и металлурга Георгиуса Агриколы. В 1739 году немецкий химик И. Г. Потт установил, что висмут является всё-таки отдельным химическим элементом. Через 80 лет шведский химик Берцелиус впервые ввёл символ элемента *Bi* в химическую номенклатуру.

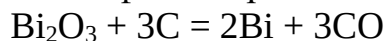
Способы получения висмута

Получение висмута основано на переработке полиметаллических медных и свинцовых концентратов и висмутовых руд методами пирометаллургии и гидрометаллургии. Для получения висмута из сульфидных соединений висмута, получаемых при попутной переработке медных концентратов, используют осадительную плавку с железным скрапом и флюсом.

Процесс идёт по реакции:

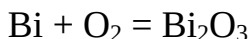


В случае использования окисленных руд висмут восстанавливают углеродом под слоем легкоплавкого флюса при температурах 900-1000 °С:



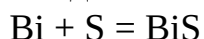
Химические свойства висмута

В соединениях висмут проявляет степени окисления -3, +1, +2, +3, +4, +5. При комнатной температуре в среде сухого воздуха не окисляется, но в среде влажного воздуха покрывается тонкой плёнкой оксида. Нагрев до температуры плавления приводит к окислению висмута, которое заметно интенсифицируется при 500 °С. При достижении температуры выше 1000 °С сгорает с образованием оксида Bi_2O_3 :

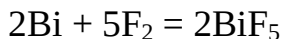


Взаимодействие озона с висмутом приводит к образованию оксида Bi_2O_5 .

Взаимодействие висмута с серой или с сернистым газом сопровождается образованием сульфидов BiS , Bi_2S_3 .



Взаимодействие висмута с фтором, хлором, бромом и иодом сопровождается образованием различных галогенидов:



С металлами способен образовывать интерметаллиды – висмутиды.

2. Химические свойства гидридов.

За исключением висмута, все элементы VA группы образуют водородные соединения состава ЭН₃, некоторые характеристики которых приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристики водородных соединений элементов VA группы

Водородное соединение	NH ₃ аммиак	PH ₃ фосфин	AsH ₃ арсин	SbH ₃ стибин
Валентный угол НЭН, град	107	94	92	91
Длина связи Э–Н, нм	0,101	0,142	0,152	0,179
Дипольный момент молекулы, Кл·м	$0,5 \cdot 10^{-29}$	$0,19 \cdot 10^{-29}$	$0,07 \cdot 10^{-29}$	$0,04 \cdot 10^{-29}$
Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	-46,2	+5	+66,4	+145,1
Средняя энергия связи Э–Н, кДж/моль	380	323	282	256
тпл/ ткип, °С	-78/(-33)	-134/(-63)	-117/(-63)	-94/(-18)

Аммиак – бесцветный газ с резким удушающим запахом. Молекула NH₃ имеет форму тригональной пирамиды. Атом азота в молекуле NH₃ находится в состоянии sp³-гибридизации. Неподеленная пара электронов азота отчетливо ориентирована в пространстве, поэтому молекула NH₃ – резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью.

Полярность связи N–H обуславливает наличие водородной связи между молекулами NH₃. Поэтому температура плавления (-77,75°C) и кипения (-33,42°C) аммиака довольно высока, что не соответствует его малой молекулярной массе. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, с повышением температуры растворимость падает (при 20°C в одном объеме H₂O растворяется около 700 объемов NH₃). Хорошая растворимость в воде объясняется образованием водородной связи между NH₃ и H₂O.

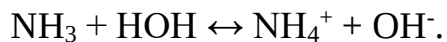
Химические свойства аммиака

Аммиак химически активен и способен принимать участие как в реакциях, протекающих как без изменения степени окисления азота, так и в окислительно-восстановительных реакциях.

Реакции, протекающие без изменения степени окисления атома азота

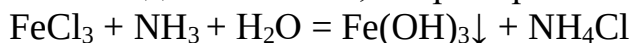
1. Взаимодействие с водой

Аммиак обратимо растворяется в воде. Получающийся при этом гидрат аммония диссоциирует с образованием катионов аммония и гидроксид-ионов:



О наличии гидроксид-ионов в растворе аммиака можно сделать вывод по появлению в нём розовой окраски фенолфталеина. Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого основания.

Водный раствор аммиака, как и растворы щелочей, используют для получения нерастворимых в воде оснований, например:



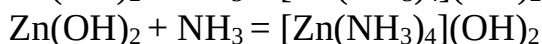
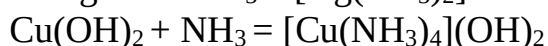
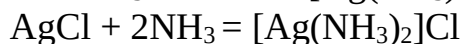
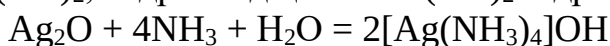
2. Взаимодействие с кислотами

При взаимодействии аммиака с кислотами образуются соли аммония, содержащие катион аммония NH_4^+ , например:



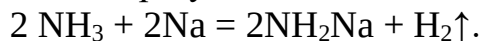
3. Образование аммиакатов

Наличие неподелённой электронной пары на атоме азота в молекуле аммиака позволяет ему выступать в роли лиганда и образовывать связи по донорно-акцепторному механизму не только с катионом водорода H^+ , но и с катионами некоторых переходных металлов, например с катионами серебра(I), меди(I), меди(II), никеля(II), цинка и др. В результате такого взаимодействия образуются комплексные соединения, называемые аммиакатами. Так, в аммиаке легко растворяются такие нерастворимые в воде соединения, как оксид серебра(I) Ag_2O , хлорид серебра(I) AgCl , гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др.:



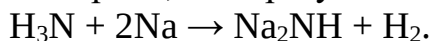
Гидроксид диамминсеребра(I), называемый также «аммиачным раствором оксида серебра», используется для качественного обнаружения альдегидов, хлорид диамминсеребра(I) – для качественного обнаружения алкинов с концевой тройной связью.

4. Атомы водорода в аммиаке могут замещаться на металлы. Если замещен один атом водорода, то образуются амиды:

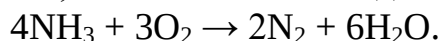


В этой реакции аммиак ведёт себя как кислота и как окислитель, но за счёт атомов водорода в степени окисления +1.

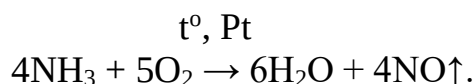
Если замещены два атома водорода, то образуются имиды:



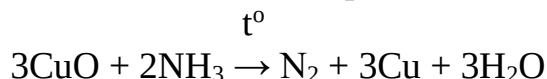
NH_3 проявляет только восстановительные свойства, так как степень окисления азота равна (-3). При нагревании NH_3 проявляет восстановительные свойства, окисляясь обычно до азота:



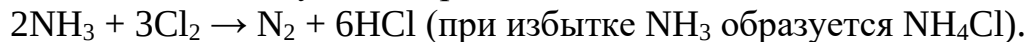
В присутствии катализатора:



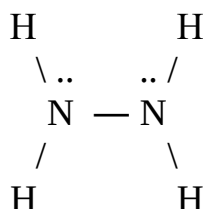
Аммиак энергично восстанавливает некоторые металлы из оксидов:



Аммиак взаимодействует с хлором:



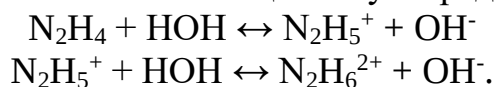
Гидразин (диамид) – N_2H_4 или $\text{NH}_2\text{-NH}_2$.



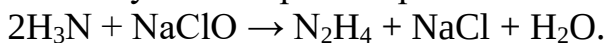
Степень окисления азота в гидразине равна (-2).

Гидразин – бесцветная жидкость ($t_{\text{кип.}} = 113,5^{\circ}\text{C}$). Молекулы гидразина соединены водородной связью.

С водой и спиртом смешивается в любых соотношениях. Водные растворы гидразина показывают слабощелочную среду:



Гидразин получается при осторожном окислении аммиака гипохлоритом:



В молекуле гидразина имеются две неподеленные пары электронов, которые с кислотами обуславливают такие же свойства, как у NH_3 :

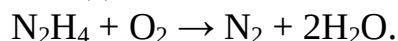
а) реакции присоединения с кислотами дают соли:



б) реакции окисления: гидразин – сильный восстановитель:



На воздухе горит с большим выделением теплоты:

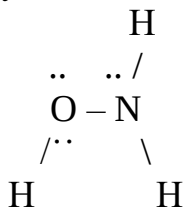


Окислительные свойства у гидразина практически отсутствуют.

в) реакции замещения: $2\text{Na} + 2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NaN}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\uparrow$.

Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

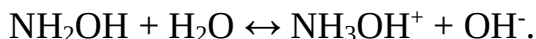
Гидроксиламин NH_2OH по составу и структуре занимает промежуточное положение между H_2O_2 и гидразином. С.О. азота = -1.



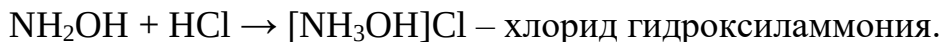
Гидроксиламин получают восстановлением раствора HNO_3 атомарным водородом в процессе электролиза:



Гидроксиламин – это белое кристаллическое вещество ($t_{\text{плавл.}} = 33^\circ\text{C}$). Атом азота в молекуле NH_2OH имеет неподеленную пару электронов, как и в H_3N , поэтому тоже проявляет основные свойства (по отношению к H_2O и кислотам):



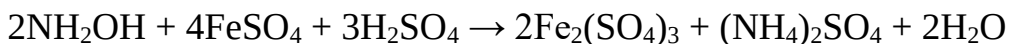
Но это более слабое основание, чем NH_3 . С водой смешивается в любых отношениях. Аналогично аммиаку, гидроксиламин с кислотами дает соли гидроксиламмония:



Так как С.О. азота = -1, поэтому NH_2OH проявляет окислительно-восстановительную двойственность. При этом NH_2OH в щелочной среде проявляет восстановительные свойства, а в кислой – окислительные свойства.



восстановитель



окислитель

При нагревании NH_2OH диспропорционирует:



Азотистоводородная кислота (азидоводород) – HN_3 или HNN_2 .

Образуется при действии азотистой кислоты на водный раствор гидразина:

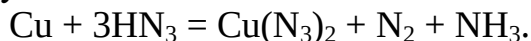


Н.

/

Структура молекулы: $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{N}$

В обычных условиях HN_3 – бесцветная летучая жидкость ($t_{\text{кип.}} = 37^\circ\text{C}$) с резким запахом. При ударе или повышении температуры HN_3 и ряд азидов распадается со взрывом. На этом основано применение азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в качестве детонатора. Водные растворы HN_3 не взрывчаты, относительно устойчивы ионные азиды, которые при повышении температуры (300°C) разлагаются без взрыва. Водный раствор HN_3 – азотистоводородная кислота ($K = 2,6 \cdot 10^{-5}$) по силе близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на HCl . В разбавленных растворах HN_3 практически устойчивая. По окислительным свойствам HN_3 напоминает HNO_3 . Так, если HNO_3 при взаимодействии с металлами (Cu) восстанавливается до NO и H_2O , то HN_3 образует N_2 и NH_3 :



3. Термодинамические условия протекания реакций синтеза аммиака.

Условия для максимального выхода NH_3

Согласно принципу Ле Шателье, оптимальные условия:

Температура: $400\text{--}500^\circ\text{C}$

Низкие температуры благоприятствуют экзотермической реакции, скорость слишком мала. Компромисс между термодинамикой и кинетикой.

При 400°C выход ~15-20%, при 200°C – ~80%, но реакция идет крайне медленно.

Давление: 150–300 атм

Увеличение давления смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газа (4 моля реагентов → 2 моля продукта).

Таблица 4.3 – Термодинамические параметры реакции

Параметр	Значение	Влияние на равновесие
Энтальпия (ΔH°)	–92.4 кДж/моль (экзотермическая)	Повышение температуры смещает равновесие влево (меньше NH_3)
Энтропия (ΔS°)	–198.7 Дж/(моль·К)	Уменьшение энтропии из-за уменьшения числа молей газа
Энергия Гиббса (ΔG°)	Зависит от температуры: • 25°C: –16.4 кДж/моль • 400°C: +21.8 кДж/моль	При высоких Т реакция термодинамически менее выгодна

При 300 атм выход NH_3 в 3 раза выше, чем при 100 атм.

Соотношение реагентов: $\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$

Избыток N_2 повышает выход NH_3 , так как он менее дорогой, чем H_2 .

Пример: При 400°C и 200 атм, если исходная смесь 1:3:

Решение дает выход ~18% NH_3 .

Промышленные условия:

450–500°C, 200–300 атм, катализатор Fe.

Многостадийный процесс с рециклом непрореагировавших N_2 и H_2 .

Энергозатраты: ~30 МДж на 1 кг NH_3 (основные затраты — сжатие газов).

Электрохимический синтез: При комнатной температуре и атмосферном давлении (в разработке, $K_p \sim 10^6$, но низкая скорость).

Биологическая фиксация: Фермент нитрогеназа (у бактерий), но непригоден для промышленности.

4.Строение молекул азота и характер химических связей в них.

1. Строение молекулы N_2

Молекула азота состоит из двух атомов, связанных тройной ковалентной связью:

Тип гибридизации: sp

Геометрия: линейная

Длина связи: 110 пм (одна из самых коротких)

Энергия связи: 941 кДж/моль (рекордно высокая для двухатомных молекул)

2. Характер химических связей

Связь $\text{N}\equiv\text{N}$ включает:

σ-связь: образуется перекрыванием sp-гибридных орбиталей
Две π-связи: образуются перекрыванием p-орбиталей (p_x и p_y)

4. Физические свойства

- Температура кипения: -195.8°C
- Магнитные свойства: диамагнетик
- Растворимость: 23 мл/л воды при 20°C

5. Особенности химического поведения

1. **Инертность** при нормальных условиях
2. **Высокая энергия активации** для большинства реакций
3. **Склонность к комплексообразованию** в активированном состоянии

6. Практическое значение

1. Основной компонент воздуха (78%)
2. Сырье для производства аммиака
3. Создание инертной атмосферы
4. Криогенное применение (жидкий азот)

Тройная связь в молекуле N₂ делает её исключительно устойчивой, что объясняет химическую инертность азота при обычных условиях. Для вовлечения азота в реакции требуются специальные катализаторы или экстремальные условия.

Лекция 5: Кислородосодержащие соединения азота

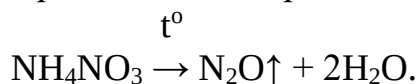
1. Оксиды азота.
2. Азотистая кислота, ее соли.
3. Азотная кислота и ее соли

1. Оксиды азота

Всего имеется пять оксидов азота: N₂O, NO – несолеобразующие оксиды; N₂O₃, NO₂, N₂O₅ – кислотные оксиды.

а) **N₂O – закись азота.**

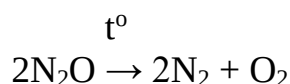
Получают разложением нитрата аммония при 250°C.



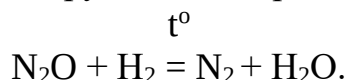
Это – газ с приятным слабым запахом. Вдыхание малых количеств этого газа оказывает опьяняющее действие, поэтому называется «веселящий газ». В больших дозах вызывает потерю болевой чувствительности. Молекула N₂O имеет линейное строение



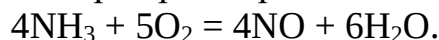
N₂O хорошо растворяется в H₂O, но устойчивых соединений не образует. Ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами не реагирует. Уже при слабом нагревании N₂O распадается, выделяя O₂.



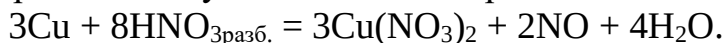
Поэтому N_2O является окислителем по отношению ко всем веществам, которые непосредственно реагируют с кислородом.



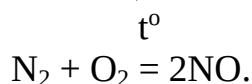
б) **NO – оксид азота (II)**. Тоже - несолеобразующий оксид. В обычных условиях NO – бесцветный газ. В промышленности получают при окислении H_3N на платиновом катализаторе при нагревании:



В лаборатории NO получают действием разбавленной HNO_3 на Cu:



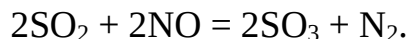
В отличие от всех остальных оксидов азота NO образуется также прямым взаимодействием простых веществ:



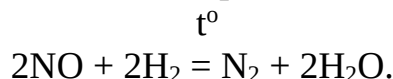
Структурная формула NO такова: $: \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{O}} :$, один электрон в NO – разрыхляющий, а 6 электронов - связывающих, то есть порядок связи равен 2,5. Молекула NO достаточно устойчива и её распад замечен лишь при 500°C . NO – химически активное соединение, обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Под действием O_2 воздуха легко окисляется до NO_2 , окисляется также галогенами:



Как окислитель NO легко окисляет SO_2 до SO_3 ;

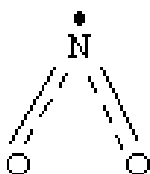


С водородом (особенно когда равные объемы) при нагревании NO взрывается:



В воде NO мало растворяется и с водой не реагирует.

в) **NO₂ – оксид азота (IV)** - красно-бурый ядовитый газ с характерным запахом.



Его молекула имеет угловую форму, порядок связи между N и O равен 1,5. Молекула NO_2 даже в парах частично димеризована:



Эти два соединения находятся в равновесии между собой при температурах от -11° до 140°C . Молекула NO_2 характеризуется высокой химической активностью. При повышении температуры NO_2 – один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят C, S, P). При температуре более 500°C NO_2 разлагается на NO и O_2 . При растворении в воде образуются две кислоты:



то есть NO_2 – смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот.

Аналогично со щелочью:



$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ (эта реакция используется в промышленности для получения HNO_3).

В лабораторных условиях NO_2 получают:

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 (\text{конц.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ или термическим разложением нитратов:



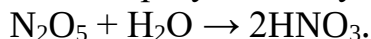
г) N_2O_5 – **оксид азота (V)** – азотный ангидрид получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом (осторожным обезвоживанием) или окислением NO_2 озоном.



N_2O_5 – это белое кристаллическое вещество. При комнатной температуре N_2O_5 постепенно разлагается на NO_2 и O_2 , при нагревании взрывается:



При взаимодействии с H_2O образует азотную кислоту:



N_2O_5 – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

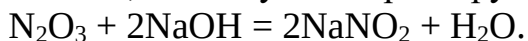
д). N_2O_3 – **оксид азота (III)** – азотистый ангидрид, образуется по реакции:



Равновесие этой реакции даже при 25°C сдвинуто влево, то есть N_2O_3 – малоустойчивое соединение. Существует только при низких температурах в твердом состоянии (светло-синие кристаллы). В виде жидкости и пара сильно диссоциирует: $\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$.

N_2O_3 может быть также получен при разложении HNO_2 , которая очень неустойчива: $2\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$.

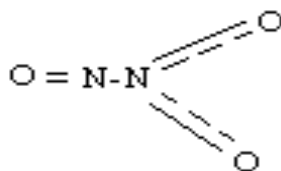
N_2O_3 – кислотный оксид, поэтому легко реагирует со щелочами:



При растворении в воде получается HNO_2 :

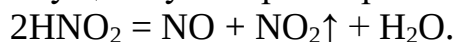


Строение N_2O_3 :



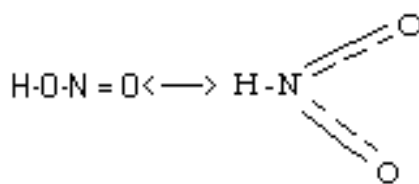
2. Азотистая кислота, ее соли.

Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в разбавленных водных растворах. В чистом виде не существует. При нагревании разлагается:



HNO_2 – кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$).

Молекула HNO_2 существует в двух таутомерных формах:



Нитриты металлических элементов достаточно устойчивы, а нитриты щелочных металлов даже возгоняются без разложения.

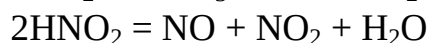
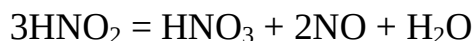
Азот в HNO_2 имеет С.О. = +3, то есть промежуточная степень окисления, поэтому и кислота, и соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^- :



Сильные восстановители обычно восстанавливают NO_2^- до NO :



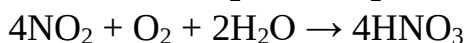
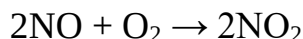
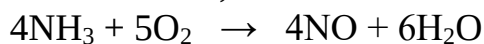
Кроме того, соединения азота (III) склонны к реакциям диспропорционирования:



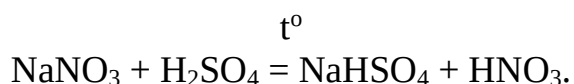
3. Азотная кислота, ее соли.

Азотную кислоту HNO_3 получают в промышленности каталитическим окислением NH_3 до NO , затем NO окисляют кислородом воздуха до NO_2 , а затем смесь NO_2 с избытком воздуха поглощают водой (или разбавленной HNO_3).

t, kat



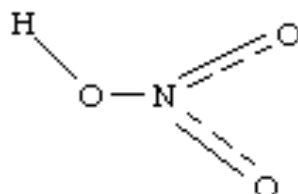
В лаборатории HNO_3 получают действием концентрированной H_2SO_4 на нитрат натрия:



При обычных условиях HNO_3 – бесцветная жидкость ($\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$), кипящая при $84,1^{\circ}\text{C}$. С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях. В водном растворе HNO_3 – сильная кислота, которая практически полностью диссоциирована. При хранении HNO_3 (особенно при нагревании и освещении) разлагается: $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

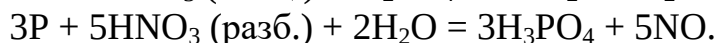
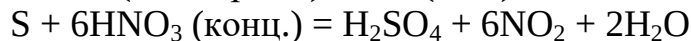
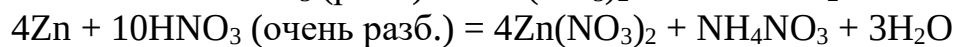
На воздухе она «дымит», так как её пары с влагой воздуха образуют мелкие капельки тумана.

HNO_3 имеет плоское строение:



Ковалентность азота в HNO_3 равна 4.

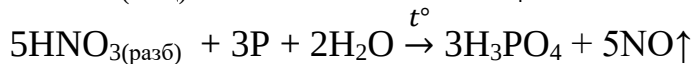
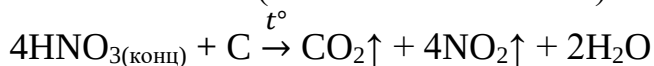
HNO_3 относится к сильным окислителям. Она разрушает животные и растительные ткани, пары её ядовиты. Окисляет многие металлы и неметаллы:



Смесь из одного объёма HNO_3 и трёх объёмов концентрированной HCl , называется «царской водкой». Это более сильный окислитель, чем HNO_3 и реагирует с такими благородными металлами, как золото и платина, переводя их в комплексные хлориды:

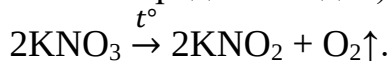


Окисляет неметаллы (сильный окислитель).

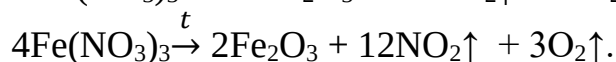
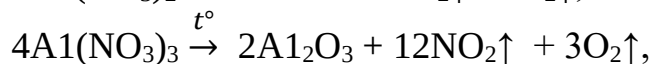
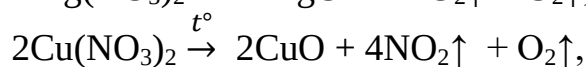


Отношение солей азотной кислоты к нагреванию (термолизу, прокаливанию)

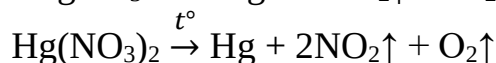
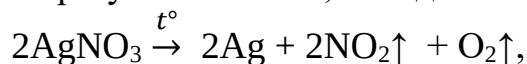
1. В э электрохимическом ряду металл расположен до магния (магний в этот ряд не входит). Образуются нитрит металла и кислород:



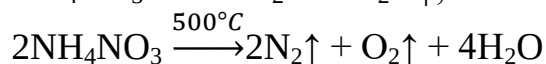
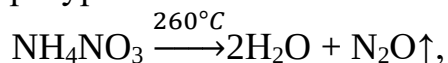
2. В электрохимическом ряду металлы расположены от магния (включительно) до меди (включительно). Образуются оксид металла, оксид азота (IV) и кислород:



3. В электрохимическом ряду металлы расположены за медью. Образуются металл, оксид азота (IV) и кислород:



Природа продуктов разложения нитрата аммония зависит от температуры:



Лекция 6: Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

- 1 Фосфористый и фосфорный ангидриды.
- 2 Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли.
- 3 Изменение устойчивости кислотно - основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов элементов (III, V) в ряду мышьяк-висмут.

1. Фосфористый и фосфорный ангидриды.

1. Фосфористый ангидрид (P_4O_6)

Строение:

- Молекула имеет тетраэдрическую структуру (аналогичную P_4), где каждое ребро тетраэдра "перекрыто" атомом кислорода.
- Формула: P_4O_6 (название "фосфористый" указывает на степень окисления фосфора +3).

Физические свойства:

- Белые кристаллы или летучая жидкость ($t_{\text{пл}} = 23.8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 175^\circ\text{C}$).
- Резкий запах, ядовит.

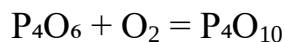
Химические свойства и реакции:

1. Реакция с водой (медленный гидролиз):

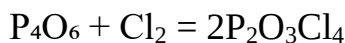


Примечание: В горячей воде реакция ускоряется.

2. Окисление кислородом:



3. Реакция с галогенами:



4. Реагирует со щелочами:



2. Фосфорный ангидрид (P_4O_{10})

Строение:

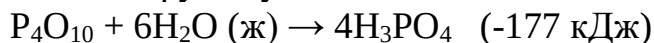
- Образуется при полном окислении фосфора.
- Имеет молекулярную структуру на основе тетраэдра P_4 , где каждый атом фосфора связан с тремя кислородами (два мостиковых и один терминальный).
- Формула: P_4O_{10} (степень окисления P: +5).

Физические свойства:

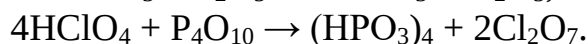
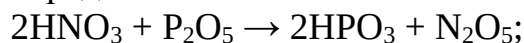
- Белый порошок, гигроскопичен.
- Сублимируется при 360°C .

Химические свойства и реакции:

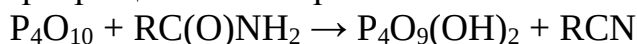
P_4O_{10} очень активно взаимодействует с водой (Н- форма поглощает воду даже со взрывом), образуя смеси фосфорных кислот, состав которых зависит от количества воды и других условий:



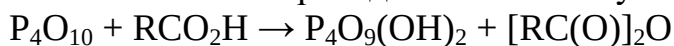
Он также способен извлекать воду из других соединений, представляя собой сильное дегидратирующее средство:



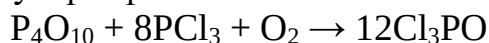
Оксид фосфора (V) широко применяется в органическом синтезе. Он реагирует с амидами, превращая их в нитрилы:



Карбоновые кислоты переводит в соответствующие ангидриды:



Также взаимодействует со спиртами, эфирами, фенолами и другими органическими соединениями. При этом происходит разрыв связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ и образуются фосфорорганические соединения. Реагирует с NH_3 и с галогеноводородами, образуя фосфаты аммония и оксигалогениды фосфора:



При сплавлении P_4O_{10} с основными оксидами образует различные твердые фосфаты, природа которых зависит от условий реакции (табл. 6.1).

Таблица 6.1 – Сравнительная таблица свойств

Свойство	P_4O_6 (фосфористый)	P_4O_{10} (фосфорный)
Степень окисления Р	+3	+5
Реакция с водой	Медленный гидролиз	Бурный гидролиз
Кислотный продукт	H_3PO_3 (фосфористая)	H_3PO_4 (фосфорная)
Окислительные свойства	Слабо выражены	Сильные (дегидратирующий агент)
Токсичность	Высокая	Умеренная

Практическое применение

1. P_4O_6 :

- Лабораторный синтез фосфористой кислоты.
- Получение фосфорорганических соединений.

2. P_4O_{10} :

- Мощный **дегидратирующий агент** (используется для осушки газов).
- Производство фосфорных удобрений.
- В органическом синтезе для получения эфиров фосфорной кислоты.

2. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли.

Фосфорноватистая (фосфиновая) кислота H_3PO_2 – одноосновная кислота средней силы. Молекула фосфорноватистой кислоты имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом фосфора, а в вершинах – два атома водорода, атом кислорода и гидроксогруппа. Поэтому фосфористая кислота, несмотря на наличие трёх атомов водорода, является одноосновной, так как содержит только одну гидроксогруппу:

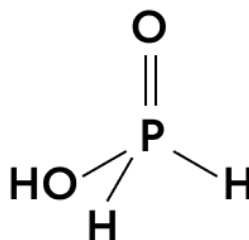
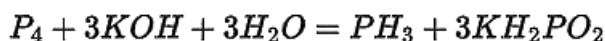
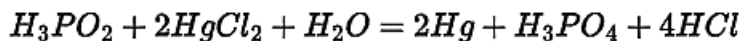
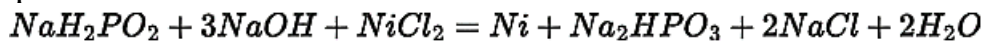


Рис. 6.1 – Фосфорноватистая кислота

Соли фосфорноватистой кислоты – гипофосфиты, могут быть получены в результате реакции диспропорционирования белого фосфора в концентрированных растворах щелочей:



Наличие двух связей Р–Н обуславливает сильные восстановительные свойства фосфорноватистой кислоты и гипофосфитов. Продуктами их окисления могут быть соединения фосфора в степени окисления +3 или +5, например:



При температуре около 50°C фосфорноватистая кислота диспропорционирует:



Фосфористая (фосфоновая) кислота – кислота средней силы. Её молекула имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом фосфора, а в вершинах – атом водорода, атом кислорода и две гидроксигруппы. Поэтому фосфористая кислота, несмотря на наличие трёх атомов водорода, является двухосновной, так как содержит две гидроксигруппы:

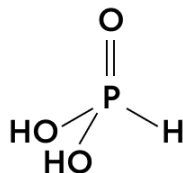
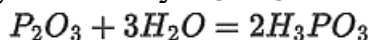


Рис. 6.2 – Фосфористая кислота

При взаимодействии оксида фосфора (III) с водой на холоде образует соответствующую фосфористую кислоту H_3PO_3 :



Окисление концентрированной серной кислотой:



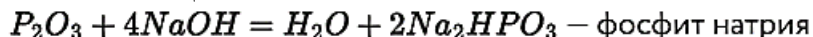
Окисление перманганатом в кислой среде:



Разложение минеральных солей:



Как двухосновная фосфористая кислота образует два ряда солей – фосфиты (например, Na_2HPO_3) и гидрофосфиты, (например, NaH_2PO_3), которые получают при взаимодействии оксида фосфора (III) и фосфористой кислоты с щелочами:



Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, очень хорошо растворимое в воде, гигроскопична. Является трёхосновной кислотой средней силы.

Окислительные свойства ортофосфорная кислота проявляет только за счёт ионов водорода H^+ , но не за счёт фосфат-ионов.

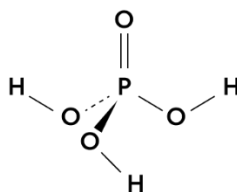
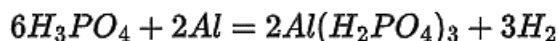


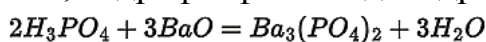
Рис. 6.3 – Ортофосфорная кислота

Ортофосфорная кислота проявляет все химические свойства, характерные для кислот, а именно:

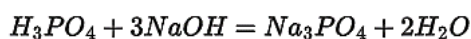
взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:



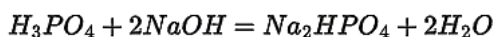
взаимодействует с основными оксидами и щелочами с образованием трёх видов солей – фосфатов, гидрофосфатов и дигидрофосфатов:



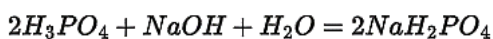
Фосфат бария



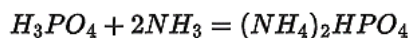
Фосфат натрия



Гидрофосфат натрия



Дигидрофосфат натрия

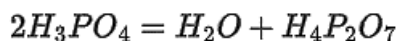


Гидрофосфат аммония

вступает в реакции ионного обмена с солями:



При нагревании (при температуре 200-250°C) безводная ортофосфорная кислота теряет воду и превращается в пиррофосфорную (дифосфорную) кислоту $H_4P_2O_7$:



Пиррофосфорная кислота – четырёхосновная кислота средней силы, чуть сильнее ортофосфорной. Молекула пиррофосфорной кислоты состоит из двух тетраэдров $[PO_4]$, соединенных общей вершиной:

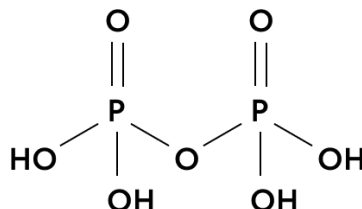
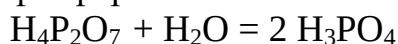


Рис. 6.4 – Пиррофосфорная кислота

Химические свойства пиррофосфорной кислоты

1. Гидролиз пиррофосфорной кислоты



2. Взаимодействие со щелочью



Соли пиррофосфорной кислоты – пиррофосфаты, например $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, используют в составе моющих средств для предотвращения образования накипи.

3. Изменение устойчивости кислотно - основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов элементов (III, V) в ряду мышьяк-висмут.

1. Кисотно-основные свойства гидроксидов

В ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ наблюдается **ослабление кислотных и усиление основных свойств** гидроксидов в степенях окисления +3 и +5 (табл. 6.2 и 6.3).

Таблица 6.2 – Гидроксиды в степени окисления +3

Элемент	Гидроксид	Характер	Реакции с кислотами/щелочами
As	$\text{As}(\text{OH})_3$	Амфотерный	С NaOH: $\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ С HCl: $\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	Преимущественно основной	С HCl: $\text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ С конц. NaOH: $\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$
Bi	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Основной	Только с кислотами: $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 6.3 – Гидроксиды в степени окисления +5

Элемент	Гидроксид*	Характер	Устойчивость
As	H_3AsO_4	Кислотный	Устойчив, аналогичен H_3PO_4
Sb	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Слабокислотный	Разлагается при нагревании
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Окислитель	Существует только в растворе, неустойчив

Примечание: для Sb(V) и Bi(V) гидроксиды в свободном виде не выделены, известны их соли.

2. Окислительно-восстановительные свойства

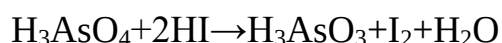
В ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$:

- Устойчивость высшей степени окисления (+5) падает.
- Окислительная активность соединений +5 растет.

Примеры реакций

1. As(V):

- H_3AsO_4 – слабый окислитель (восстанавливается только сильными восстановителями):



2. Sb(V):

- $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ окисляет HCl :



3. Bi(V):

- NaBiO_3 – сильный окислитель (окисляет Mn^{2+} до MnO_4^-):



Таблица 6.4 – Тенденции в ряду As-Sb-Bi

Свойство	As(III, V)	Sb(III, V)	Bi(III, V)
Кислотность +3	Амфотерная	Слабоамфотерная	Основная
Кислотность +5	Кислотная	Очень слабая	Не существует*
Устойчивость +5	Высокая	Средняя	Низкая (Bi_2O_5 разлагается)
Окислительная сила +5	Слабая	Средняя	Очень сильная

Примечание: Bi(V) существует только в форме солей (NaBiO_3) или комплексов.

4. Причины изменений

1. **Увеличение радиуса атома:** От As к Bi растет металлический характер, что усиливает основные свойства.
2. **Энергетическая выгодность +3:** Для Bi(III) степень окисления +3 более стабильна из-за инертного эффекта $6s^2$ -электронов.
3. **Снижение прочности связи Э–О:** В ряду As-Sb-Bi связь с кислородом ослабевает, делая высшие оксиды менее устойчивыми.

5. Практическое значение

- **As(V)**: Мышьяковая кислота (H_3AsO_4) – в аналитической химии.
- **Sb(V)**: $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – реактив на Na^+ (образование белого осадка).
- **Bi(V)**: NaBiO_3 – качественный анализ на Mn^{2+} .

Лекция 7: Элементы IVA группы

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами.
2. Оксиды углерода.
3. Кремниевые кислоты и их соли.

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами.

Элементы подгруппу углерода составляют IV– группу Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, к ним относятся: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb.

На внешнем электронном слое атомы этих элементов содержится 4 электрона, что соответствует электронной конфигурации ns^2np^2 . В подгруппе с ростом порядкового номера элемента увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются: углерод и кремний – неметаллы, германий, олово, свинец – металлы.

Элементы этой подгруппы проявляют как положительную, так и отрицательную степени окисления: -4, +2, +4. Углерод, образующий органические соединения, может проявлять все степени окисления от -4 до +4. Низшую степень окисления элементы подгруппы углерода проявляют в соединениях с металлами, а углерод также и в соединениях с водородом. Устойчивость степени окисления -4 от углерода к свинцу уменьшается. Высшая степень окисления наиболее характерна для углерода и кремния, в ряду Si– Ge– Sn– Pb её устойчивость понижается. Неорганические соединения свинца в степени окисления +4 проявляют сильные окислительные свойства.

С возрастанием порядкового номера элементов подгруппы углерода увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, неметаллические свойства ослабевают.

Высшие оксиды и гидроксиды углерода CO_2 и кремния SiO_2 обладают кислотными свойствами, высшие оксиды остальных элементов подгруппы – GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 – амфотерны. Угольная кислота H_2CO_3 и кремниевая кислота H_2SiO_3 – слабые кислоты. Гидроксиды германия, олова и свинца амфотерны.

Элементы IV–группы образуют летучие водородные соединения состава RH_4 , химическая устойчивость которых падает в ряду CH_4 – SiH_4 – SnH_4 – PbH_4 .

Свойства p –элементов IV-A группы

Элемент	Электронная конфигурация	Степень окисления
C	...2S²2p²	+2, +4, -4
Si	...3S²3p²	+4,-4
Ge	...4S² 3d¹⁰4p²	+4,+2
Sn	...5S² 4d¹⁰5p²	+4, +2
Pb	...6S² 4f¹⁴5d¹⁰6p²	+4, +2

Олово не принадлежит к числу широко распространенных металлов (содержание в земной коре 0,04%) но оно легко выплавляется из руд и поэтому стало известно человеку в виде его сплавов с медью (бронза) со времен глубокой древности. Встречается в виде кислородного соединения SnO₂ (оловянного камня, из которого получается посредством восстановления углем). В свободном состоянии олово – серебристо-белый мягкий металл. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга.

Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или станиолом.

Кроме обычного белого олова, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует другое видоизменение олова – серое олово, кристаллизующееся в кубической системе и имеющее меньшую плотность. Белое олово устойчиво при температурах выше 14°C, а серое – при температурах ниже 14°C, поэтому при охлаждении белое олово превращается в серое. В связи со значительным изменением плотности металл при этом рассыпается в серый порошок. Это явление получило название оловянной чумы. Быстрее всего превращение белого олова происходит при температурах около 30°C; оно ускоряется в присутствии зародышей кристаллов серого олова.

Сплавы олова с сурьмой и медью применяются для изготовления подшипников. Эти сплавы (оловянные баббиты) обладают высокими антифрикционными свойствами. сплавы олова со свинцом – припой – широко применяются для пайки. В качестве легирующего компонента олово входит в некоторые сплавы меди. На воздухе олово при комнатной температуре не окисляется, но нагретое выше температуры плавления постепенно превращается в диоксид олова SnO₂ вода не действует на олово.

Элементы IV группы образуют с металлами ионные, ковалентные или металлоподобные соединения (табл. 7.1).

Таблица 7.1 – Типы соединений элементов IV и характер связи

Элемент	Тип связи	Примеры соединений	Свойства
Углерод (C)	Ковалентная/ионная	CaC_2 (карбид кальция)	Ионные карбиды (CaC_2) гидролизуются водой: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
Кремний (Si)	Ковалентная/металлоподобная	Mg_2Si (силицид магния)	Реагирует с кислотами: $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4 \uparrow$
Германий (Ge)	Металлоподобная	NaGe (германид натрия)	Полупроводниковые свойства
Олово (Sn)	Металлическая	Cu_6Sn_5 (бронза)	Устойчивы к коррозии
Свинец (Pb)	Металлическая	PbNa_2 (плюмбид натрия)	Реагирует с водой: $\text{PbNa}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Pb} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$

Закономерность:

- Углерод и кремний образуют ковалентные связи с металлами (карбиды, силициды).
- Германий, олово и свинец – металлические связи (интерметаллиды).

2. Связи с неметаллами

Элементы IV группы образуют с неметаллами ковалентные соединения с разной полярностью (табл. 7.2).

Таблица 7.2 – Типы соединений элементов IV и характер связи

Неметалл	Пример соединения	Тип связи	Свойства
Водород (H)	CH_4 (метан), SiH_4 (силан)	Ковалентная	CH_4 – устойчив, SiH_4 – самовоспламеняется на воздухе
Кислород (O)	CO_2 , SiO_2	Ковалентная полярная	CO_2 – газ, SiO_2 – тугоплавкий кристалл
Галогены (F, Cl, Br, I)	CCl_4 , SiCl_4	Ковалентная полярная	CCl_4 – негорючий растворитель, SiCl_4 – гидролизуется водой

Неметалл	Пример соединения	Тип связи	Свойства
Сера (S)	CS ₂ , SiS ₂	Ковалентная	CS ₂ – летучая жидкость, SiS ₂ – полимер
Азот (N)	(CN) ₂ (циан), Si ₃ N ₄	Ковалентная	Si ₃ N ₄ – керамический материал

Реакции:

1. С кислородом:
 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (горение)
 $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ (нагревание)
2. С галогенами:
 $Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$ (летучая жидкость)
3. С водородом:
 $Si + 2H_2 \rightarrow \text{кат.} SiH_4$ (силан)

2. Оксиды углерода.

Углерод образует два важнейших оксида – оксид углерода (II), или угарный газ, и оксид углерода (IV), или углекислый газ.

Строение молекулы оксида углерода(IV)

В молекуле углекислого газа атом углерода находится в состоянии sp-гибридизации; sp-гибридные орбитали образуют с атомами углерода 4 ковалентные связи – две σ- и две π-связи. Валентность углерода в молекуле углекислого газа равна IV, степень окисления +4, то есть валентность и степень окисления численно совпадают. Молекула углекислого газа имеет линейное строение:

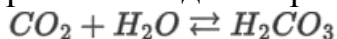


При обычных условиях оксид углерода (IV) – бесцветный газ без запаха, слегка кисловатый на вкус, растворим в воде (при 20 °С в 100 объёмах воды растворяется 88 объёмов углекислого газа). Углекислый газ примерно в полтора раза тяжелее воздуха, поэтому его можно переливать из одного сосуда в другой, как будто он является невидимой жидкостью. При комнатной температуре под давлением около 60 атм углекислый газ переходит в жидкое состояние. Если жидкий углекислый газ быстро вылить из сосуда, то он превратится в твёрдую снегообразную массу, называемую «сухими льдом». При температуре -79 °С твёрдый оксид углерода (IV) сублимируется, т. е. переходит из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое.

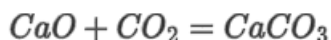
Углекислый газ не поддерживает дыхания и горения. При его концентрации до 3 % у человека наблюдается учащенное дыхание, а при концентрации более 10 % происходит потеря сознания и наступает смерть.

Химические свойства оксида углерода (IV)

Оксид углерода (IV) – типичный кислотный оксид. Он обратимо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной угольной кислоты:



Углекислый газ взаимодействует с оксидами активных металлов с образованием солей угольной кислоты – карбонатов:



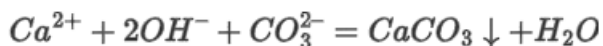
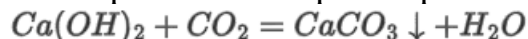
При взаимодействии с щелочами углекислый газ в зависимости от соотношения реагентов образует два вида солей – карбонаты и гидрокарбонаты. В избытке щёлочи образуются карбонаты:



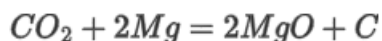
а в избытке углекислого газа – гидрокарбонаты:



Качественная реакция на углекислый газ – помутнение известковой воды за счёт образования нерастворимого карбоната кальция $CaCO_3$:



За счёт атома углерода в высшей степени окисления +4 углекислый газ проявляет окислительные свойства. Так, магний, зажжённый на воздухе, горит в атмосфере углекислого газа и восстанавливает его до углерода:



Раскалённый уголь восстанавливает углекислый газ до угарного газа:



Эта реакция протекает при неправильной топке печи, появление угарного газа в помещении может привести к гибели людей.

Получение углекислого газа

В промышленности углекислый газ получают при обжиге известняка, основным компонентом которого является карбонат кальция $CaCO_3$:



В лаборатории углекислый газ получают при взаимодействии мрамора, основным компонентом которого является карбонат кальция $CaCO_3$, с соляной кислотой:



Оксид углерода(II) – угарный газ

Строение молекулы оксида углерода (II)

В молекуле оксида углерода (II) CO атомы связаны тремя ковалентными связями: две связи образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному (рис. 7.1). Кислород является донором электронов, а углерод, атом которого имеет свободную орбиталь – акцептором: CO, поэтому валентность углерода и кислорода в CO равна III, а степень окисления +2.

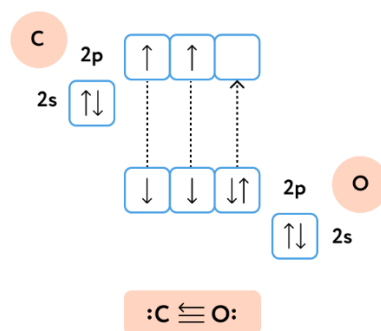
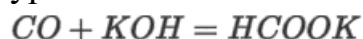


Рис. 7.1 – Схема образования молекулы CO

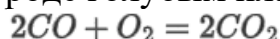
Химические свойства оксида углерода (II)

Оксид углерода (II) – несолеобразующий оксид, но при пропускании через расплав щелочи при высоком давлении он образует формиат натрия – соль муравьиной кислоты:

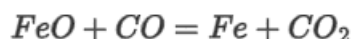


За счёт атома углерода в промежуточной степени окисления, равной +2, оксид углерода (II) способен проявлять окислительно-восстановительную двойственность, но для него более характерны восстановительные свойства.

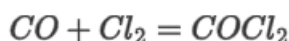
В отличие от углекислого газа, угарный газ горюч, он сгорает в кислороде голубым пламенем:



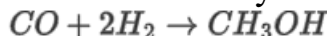
При нагревании оксид углерода (II) восстанавливает металлы из оксидов, например:



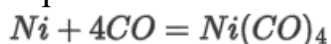
В присутствии катализатора или на свету оксид углерода (II) окисляется хлором с образованием ядовитого газа фосгена COCl_2 :



Смесь оксида углерода (II) с водородом называется «синтез-газом», который широко используется в органическом синтезе. Так, из синтез-газа в промышленности получают метанол CH_3OH :



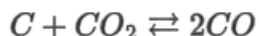
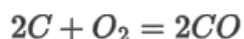
Со многими переходными металлами CO образует карбонилы, например:



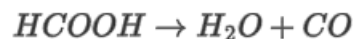
Карбонилы металлов при нагревании разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется для получения металлов особой чистоты.

Получение оксида углерода (II)

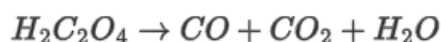
В промышленности оксид углерода (II) образуется при неполном сгорании кокса или при пропускании углекислого газа над раскалённым углем:



В лаборатории оксид углерода (II) получают термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



Муравьиная кислота



Щавелевая кислота

3. Кремниевые кислоты и их соли.

Кремниевые кислоты – очень слабые, малорастворимые в воде соединения общей формулы $nSiO_2 \cdot mH_2O$. Образует коллоидный раствор в воде.

Метакремниевая H_2SiO_3 существует в растворе в виде полимера:

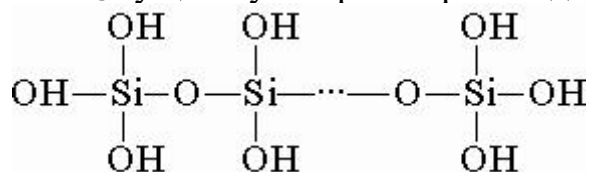
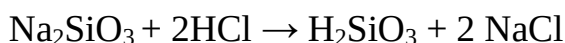


Рис. 7.2 – Строение кремниевой кислоты

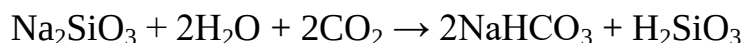
Способы получения

Кремниевая кислота образуется при действии сильных кислот на растворимые силикаты (силикаты щелочных металлов).

Например, при действии соляной кислоты на силикат натрия:



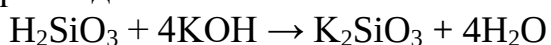
Даже слабая угольная кислота вытесняет кремниевую кислоту из солей:



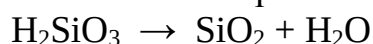
Химические свойства

1. Кремниевая кислота – нерастворимая. Кислотные свойства выражены очень слабо, поэтому кислота реагирует только с сильными основаниями и их оксидами:

Например, кремниевая кислота реагирует с концентрированным гидроксидом калия:



2. При нагревании кремниевая кислота разлагается на оксид и воду:

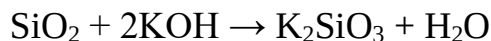
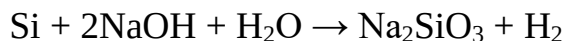
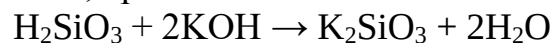


Силикаты

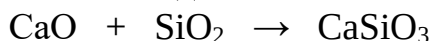
Силикаты – это соли кремниевой кислоты. Большинство силикатов нерастворимо в воде, кроме силикатов натрия и калия, их называют «жидким стеклом».

Способы получения силикатов:

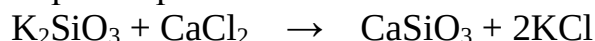
1. Растворение кремния, кремниевой кислоты или оксида в щелочи:



2. Сплавление с основными оксидами:

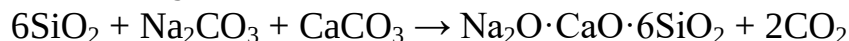


3. Взаимодействие растворимых силикатов с солями:



Оконное стекло (натриевое стекло) – силикат натрия и кальция: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Стекло получают при сплавлении в специальных печах смеси соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и белого песка SiO_2 :



Для получения специального стекла вводят различные добавки, так стекло содержащее ионы Pb^{2+} – хрусталь; Cr^{3+} – имеет зеленую окраску, Fe^{3+} – коричневое бутылочное стекло, Co^{2+} – дает синий цвет, Mn^{2+} – красновато-лиловый.

Лекция 8: Общий обзор металлов

1. Положение в периодической системе.
2. Закономерности изменения свойств гидроксидов металлов в периодах и группах периодической системы.
3. Общие методы получения металлов и их очистки.

1. Положение в периодической системе.

Среди известных сейчас элементов насчитывается более 80 металлов. Первая, вторая и третья группы периодической системы почти полностью состоят из металлов (за исключением водорода и бора). В остальных группах металлы составляют побочные подгруппы. Кроме того, последние (нижние) места в главных подгруппах также занимают металлы (германий, олово, свинец, висмут, полоний). Но наиболее типичные металлы находятся в главных подгруппах первой и второй группы, а самый активный металл на Земле – франций.

Металлы, встречающиеся в природе в свободном состоянии, называют самородными. Это малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, например золото и платина. Иногда в самородном состоянии

встречаются серебро, медь, ртуть и олово. Но даже самородные металлы приходится добывать, т. е. отделять их от пустой породы.

Остальные (более активные) металлы встречаются в природе в виде соединений и получают их химической переработкой руд.

Обычно легкие металлы встречаются в виде солей соляной, серной, угольной и фосфорной кислот. Руды тяжелых металлов представляют собой оксиды, сульфиды и карбонаты.

Большая часть известных химических элементов образует простые вещества металлы.

Важнейшие руды-оксиды – это магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 , красный железняк (гематит) Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, красная медная руда (куприт) Cu_2O , оловянный камень (касситерит) SnO_2 , пиролюзит MnO_2 , боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

К рудам-сульфидам относятся железный, или серый колчедан (пирит) FeS_2 , медный блеск Cu_2S , свинцовый блеск PbS , цинковая обманка ZnS , серебряный блеск Ag_2S , киноварь HgS .

Руды-карбонаты: магнезит MgCO_3 , железный шпат FeCO_3 , цинковый шпат ZnCO_3 , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и др.

Встречающиеся в природе бедные руды, т. е. руды с малым содержанием металлов, обогащают, освобождают их от пустой породы и получают концентрат. Существуют специальные методы обогащения руд: гравитационное (основанное на различной плотности руды и пустой породы), магнитное, электростатическое обогащение, пенная флотация и т. п.

Пиromеталлургия объединяет методы, основанные на восстановлении металлов из руд при высоких температурах. Чаще всего оно осуществляется при помощи углерода или окиси углерода, но иногда в этих же целях используют алюминий и водород.

Физические и химические свойства металлов

Некоторые физические и химические свойства можно считать общими для металлов.

Твердое агрегатное состояние характерно для всех металлов (за исключением ртути). Однако твердость металлов весьма различна. Хром по твердости приближается к алмазу, а натрий и калий легко режутся ножом.

Металлический блеск – результат отражения световых лучей. Он характерен для металлов, находящихся в виде компактной массы и имеющих гладкую поверхность. В мелкораздробленном состоянии металлы (железо, платина и др.) теряют блеск, приобретают черную или серую окраску. Но алюминий и магний сохраняют блеск даже в порошкообразном состоянии.

Серебро и палладий, отличающиеся хорошим блеском, используют для изготовления зеркал.

Электропроводность – характерное свойство металлов (проводников первого рода), которые проводят электрический ток без химических изменений. Лучшими проводниками электричества считают серебро и медь, худшими – свинец и ртуть.

С повышением температуры электропроводность металлов падает, а при понижении температуры снова растет. Около абсолютного нуля она стремится к бесконечности – явление сверхпроводимости.

Теплопроводность большинства металлов также очень высока. Наибольшей теплопроводностью обладают металлы, отличающиеся наилучшей электропроводностью.

Пластичность, легкая деформируемость (особенно при повышенной температуре) – ценные свойства металлов, большинство из которых легко прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку, поддаются ковке, штамповке, прессованию. Наиболее пластичны золото, серебро и медь. Из 1 г золота можно получить проволочку длиной в 3 км. Удастся изготовить «золотую фольгу» толщиной 0,0001 мм.

Плотность металлов весьма различна. При этом металлы с плотностью не выше 5 г/см³ называют легкими, а остальные – тяжелыми. Как правило, легкие металлы и самые легкоплавкие; например, щелочной металл цезий плавится при +28° С. Большинство тяжелых металлов тугоплавко; наибольшую температуру плавления имеет вольфрам (3380°С). Кипят металлы при очень высоких температурах: платина – при 4350°С, медь – при 2877°С и т. п.

Пространственная кристаллическая решетка каждого металла состоит из положительных ионов одного размера. К тому же ионы расположены в кристалле очень плотно и компактно. Можно считать, что они располагаются в кристаллах по способам наиболее плотной «упаковки» шаров одинакового диаметра. Если в кристаллах одного металла каждый ион-шар окружен двенадцатью другими шарами, а в кристаллах другого – только десятью, то говорят, что структура первого кристалла более плотная, компактная.

Эти представления о внутреннем строении металлов позволяют объяснить их общие свойства. Пластичность металлов обусловлена тем, что под внешним воздействием одни слои ионов в кристаллах легко смещаются (скользят) по отношению к другим. Для сплавов, состоящих из ионов разного диаметра, это нехарактерно. Кроме того, металлы теряют пластичность после механической обработки (ковки), нарушающей правильное кристаллическое строение.

К металлам относятся все элементы побочных (Б) подгрупп, а также элементы главных подгрупп, расположенные ниже диагонали «бериллий – астат» (рис. 8.1). Кроме того, химические элементы металлы образуют группы лантаноидов и актиноидов.

Электропроводность металлов объясняется присутствием в кристаллах свободных электронов, которые могут перемещаться в том или ином направлении. При нагревании в кристалле усиливаются колебательные движения ионов, что затрудняет передвижение электронов, ведет к понижению электропроводности. Но при охлаждении металла происходит обратный процесс.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H ¹ Водород						(H)	He ² Гелий
2	Li ³ Литий	Be ⁴ Бериллий	B ⁵ Бор	C ⁶ Углерод	N ⁷ Азот	O ⁸ Кислород	F ⁹ Фтор	Ne ¹⁰ Неон
3	Na ¹¹ Натрий	Mg ¹² Магний	Al ¹³ Алюминий	Si ¹⁴ Кремний	P ¹⁵ Фосфор	S ¹⁶ Сера	Cl ¹⁷ Хлор	Ar ¹⁸ Аргон
4	K ¹⁹ Калий	Ca ²⁰ Кальций	Ga ³¹ Галлий	Ge ³² Германий	As ³³ Мышьяк	Se ³⁴ Селен	Br ³⁵ Бром	Kr ³⁶ Криптон
5	Rb ³⁷ Рубидий	Sr ³⁸ Стронций	In ⁴⁹ Индий	Sn ⁵⁰ Олово	Sb ⁵¹ Сурьма	Te ⁵² Теллур	I ⁵³ Иод	Xe ⁵⁴ Ксенон
6	Cs ⁵⁵ Цезий	Ba ⁵⁶ Барий	Tl ⁶¹ Таллий	Pb ⁶² Свинец	Bi ⁶⁴ Висмут	Po ⁶⁵ Полоний	At ⁶⁶ Астат	Rn ⁶⁷ Радон
7	Fr ⁸⁷ Франций	Ra ⁸⁸ Радий						

Рис. 8.1 – Расположение металлов среди элементов подгрупп А (выделены синим)

Высокая электропроводность и теплопроводность наблюдаются у одних и тех же металлов, потому что переносчиками тепла от нагретых слоев кристалла к холодным являются те же электроны.

2. Закономерности изменения свойств гидроксидов металлов в периодах и группах периодической системы.

Свойства элементов металлов

Рассмотрим закономерности изменения некоторых свойств металлов в группах и периодах.

В периодах с увеличением заряда ядра радиус атомов уменьшается. Ядра атомов все сильнее притягивают внешние электроны, поэтому возрастает электроотрицательность атомов, металлические свойства уменьшаются (рис. 8.2).



Рис. 8.2 – Изменение металлических свойств в периодах

В главных подгруппах сверху вниз в атомах металлов возрастает число электронных слоев, следовательно, увеличивается радиус атомов. Тогда внешние электроны будут слабее притягиваться к ядру, поэтому наблюдается уменьшение электроотрицательности атомов и увеличение металлических свойств (рис. 8.3).

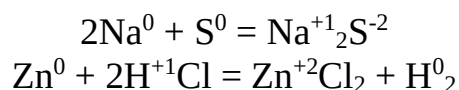


Рис. 8.3 – Изменение металлических свойств в подгруппах

Перечисленные закономерности характерны и для элементов побочных подгрупп, за редким исключением.

Атомы элементов металлов склонны к отдаче электронов. В химических реакциях металлы проявляют себя только как восстановители, они отдают электроны и повышают свою степень окисления.

Принимать электроны от атомов металлов могут атомы, составляющие простые вещества неметаллы, а также атомы, входящие в состав сложных веществ, которые способны понизить свою степень окисления. Например:



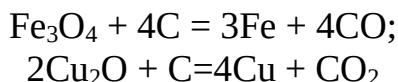
3. Общие методы получения металлов и их очистки.

Большинство металлов обладают высокой химической активностью и поэтому находятся в природе в связанном состоянии в виде различных химических соединений – минералов.

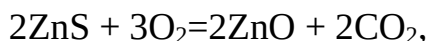
В самородном виде в природе могут находиться такие металлы, которые трудно окисляются кислородом воздуха: золото, серебро, платина, реже – ртуть, медь.

Активные щелочные и щёлочноземельные металлы встречаются в виде солей (карбонатов, нитратов, сульфатов, хлоридов, фосфатов и др.):

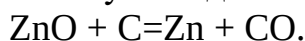
Из руды-окисла непосредственно восстанавливают металл углем (коксом) при нагревании:



При переработке руд-сульфидов процесс ведут в две стадии. Сернистую руду сначала обжигают в специальной печи и получают окисел металла, например:



а затем окисел восстанавливают углем до свободного металла:

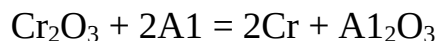


Подобно этому карбонаты сначала разлагают при нагревании на окисел металла и углекислый газ:

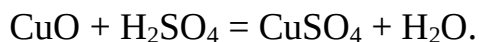


Окислы восстанавливают углем до свободного металла.

Тугоплавкие металлы (хром, марганец, ванадий) получают с помощью металлотермии, частным случаем которой является алюминотермия, открытая Н. Н. Бекетовым. Металл восстанавливается из окисла алюминием:



Гидрометаллургия основана на получении металлов из растворов их солей. Добываемый металл сначала выделяют из пустой породы при помощи подходящего растворителя (серной кислоты, едкого натра, цианистого калия и т. п.). Затем из раствора осаждают чистый металл или его соединение (подвергаемое дальнейшей переработке). Например, руды, содержащие до 0,5% меди, обрабатывают серной кислотой и получается растворимая в воде сернокислая медь:



Из раствора тем или иным способом выделяют свободную медь.

Электрометаллургия – это получение металлов с помощью электролиза. При этом электрический ток на катоде играет роль сильнейшего восстановителя. Наиболее активные металлы (например, калий, кальций и др.) получают только электролизом, так как химические восстановители для них недостаточно энергичны. Электролизу подвергают расплавленные соли или гидроокиси этих металлов, но не водные растворы.

Электролизом очищают также металлы от примесей.

Современная техника (атомная, ракетная, полупроводниковая) нуждается в металлах высокой чистоты, которые обладают многими ценными свойствами. Разработаны методы получения металлов с содержанием примесей не больше сотых долей в вакууме разложение летучих соединений металлов, «зонная» плавка, ионо-обменная хроматография и др.

Без металлов немыслимо народное хозяйство, производство машин и средств транспорта. Необходимы металлы для обороны нашей страны.

В промышленности металлы классифицируют на черные, редкие и драгоценные. Черные металлы – это железо и его сплавы. К драгоценным металлам относят золото, серебро, платину и иридий. Редкими называют титан, бериллий, ванадий, германий, цирконий, лантан, индий, бериллий, ванадий, молибден, некоторые другие металлы. Остальные металлы (включая магний и алюминий) считают цветными. Кроме того, различают щелочные (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и щелочно-земельные (кальций, стронций, барий) металлы.

Общие свойства металлов обусловлены и общими особенностями их внутреннего строения. В узлах металлической пространственной кристаллической решетки правильно расположены положительные ионы. А между ними в кристалле перемещаются относительно свободные электроны -

электронный газ. Электроны, переходящие от одного положительного иона к другому, как бы осуществляют связь между ними и превращают весь кристалл металла в единое целое.

Самое характерное химическое свойство металлов — их восстановительная активность, склонность атомов отдавать валентные электроны, превращаться в положительные ионы, проявлять положительную валентность. Для металлов типичны низкие потенциалы ионизации. Например, у щелочных металлов они составляют 3,86 -5,37 эВ. Кроме того, атомы металлов лишены сродства к электрону, не присоединяют электронов и не превращаются в электроотрицательные ионы.

Восстановительная активность, т. е. легкость отдачи валентных электронов атомами, у металлов неодинакова. Наблюдать это можно с помощью реакций вытеснения одних металлов другими из их солей. Впервые такие опыты проводил Н. Н. Бекетов, составивший ряд активности металлов. Сейчас этот ряд называют рядом напряжений, так как положение каждого металла в нем определяется величиной электрического напряжения (разности потенциалов), возникающего при погружении металла в раствор его соли. Рассмотрим ряд напряжений более подробно:

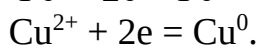
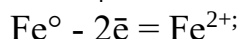
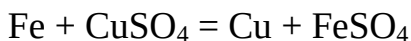
Уменьшение восстановительной активности нейтральных атомов

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Hg, Cu, Hg, Ag, Au

Уменьшение окислительной активности положительных ионов

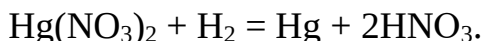
Слева направо в ряду уменьшается восстановительная активность металлов, т. е. свойство нейтральных атомов отдавать валентные электроны. Справа налево, наоборот, уменьшается окислительная активность положительных ионов или свойство их присоединять электроны.

Это означает, что любой металл, стоящий в ряду напряжений левее, восстанавливает все металлы, расположенные правее, т. е. вытесняет их из солей. Так, если опустить железную пластинку в раствор медного купороса, то поверхность ее покрывается слоем свободной меди:

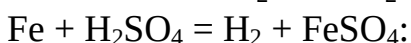
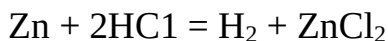


В этой окислительно-восстановительной реакции роль восстановителя играет железо. При погружении медной пластинки в раствор сернокислого железа (II) реакция не происходит, так как медь менее активна, чем железо.

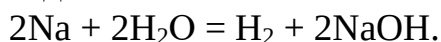
В ряду напряжений находится также и водород. При определенных условиях он вытесняет металлы, стоящие правее него, из растворов их солей. Например:



И наоборот, все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот:



Наиболее активные (щелочные и щелочноземельные) металлы вытесняют водород даже из воды:



Концентрированные кислоты взаимодействуют почти со всеми металлами, независимо от положения их в ряду напряжений, но водород при этом никогда не вытесняется. Продукт, до которого восстанавливается кислота, зависит как от восстановительной активности металла, так окислительных свойств самой кислоты. Например, концентрированная серная кислота, взаимодействуя с медью, восстанавливается до двуокиси серы, с цинком – до свободной серы и с кальцием – до сероводорода,

Сплавы

В технике наряду с чистыми металлами широко используют металлические сплавы. Сплавами называют системы, состоящие из двух или нескольких металлов (или металлов и неметаллов). Они сохраняют высокую электропроводность, теплопроводность и другие присущие металлам свойства. Сплавам уделяют большое внимание потому, что им можно придать свойства, ценные в техническом отношении. Например, дюралюмин по легкости приближается к алюминию, а по твердости – к стали.

Свойства сплавов не бывают средними арифметическими из свойств сплавляемых компонентов. Наоборот, сплавы более тверды и химически стойки, отличаются более низкими температурами плавления, чем исходные металлы. Например, сплав Вуда плавится при 75°C, а самый легкоплавкий компонент этого сплава - олово – характеризуется температурой плавления 232°C. Сплав Деварда (50% меди, 45% алюминия и 5% цинка) легко растирается в порошок, вытесняет водород из воды, хотя ни один из исходных металлов этим свойством не обладает. Очевидно, у сплавов появляются новые свойства.

Русские ученые П. П. Аносов и Д. Л. Чернов показали, что свойства сплавов зависят не только от состава, но и от кристаллического строения. Обычные химические методы оказались малопригодными для изучения сплавов. Поэтому академик Н. С. Курнаков предложил новый метод изучения сплавов – физико-химический анализ. С помощью этого метода установлено, что растворение одних металлов в других аналогично смешению жидкостей. Поэтому различают металлы ограниченно растворимые один в другом и смешивающиеся в любых отношениях. Свинец и цинк – металлы с ограниченной взаимной растворимостью. При охлаждении жидкого сплава их получают два слоя: верхний – цинковый, содержащий немного свинца, и нижний - свинцовый с примесями цинка.

Расплавленные серебро и золото смешиваются в любых отношениях. Так же ведут себя медь и никель. Сплавы их однородны и называются твердыми растворами. В твердых растворах атомы обоих металлов образуют общую пространственную кристаллическую решетку. Некоторые металлы образуют в сплавах соединения: CuZn , CuZn_3 , Cu_5Zn_8 , Mg_2Pb и другие.

Соединения, образуемые металлами, называют интерметаллическими. Состав их не соответствует классическим представлениям о валентности. Существование соединений с переменным (непостоянным) составом предполагал еще французский ученый

К. Бертолле. Поэтому по предложению Н. С. Курнакова такие соединения были названы бертоллидами. Некоторые сплавы можно рассматривать как смеси исходных металлов с продуктами их химического взаимодействия.

В последнее время широко практикуют добавки к сплавам редких элементов. Если к обычной стали добавить немного бора (тысячную долю процента), то она приобретает сходство с никелевой или хромовой сталями. Электропроводность бериллиевой бронзы выше, чем у чистой меди. Из вольфрамовых сталей и сплавов изготавливают сверхтвердые резцы. Добавки титана сообщают сплавам стойкость к действию кислот, пластичность, прочность, износоустойчивость.

Лекция 9: Металлы А-групп

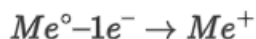
1. Щелочные металлы.
2. Бериллий, магний – щелочноземельные металлы.
3. Алюминий.

1. Щелочные металлы.

К щелочным металлам относятся элементы главной подгруппы I группы Периодической системы Д.И. Менделеева: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций.

Для щелочных металлов характерны большие атомные и ионные радиусы и самые низкие значения электроотрицательности и потенциалов ионизации. Радиусы атомов в группе возрастают сверху вниз, так же увеличивается и химическая активность.

Атомы щелочных металлов на внешнем электронном уровне содержат один s-электрон, который они легко отдают в химических реакциях, образуя катион с зарядом +:



Физические свойства щелочных металлов

Щелочные металлы характеризуются незначительной твёрдостью (они мягкие и легко режутся ножом), малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий (0,53 г/см³), а самую низкую температуру плавления – франций (около 27°C).

Нахождение щелочных металлов в природе

Щелочные металлы принадлежат к числу наиболее химически активных элементов и поэтому в природе в свободном состоянии не

встречаются. К числу наиболее распространённых природных соединений щелочных металлов относятся:

$NaCl$ – галит,

$NaNO_3$ – чилийская селитра,

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – глауберова соль,

KCl – сильвин,

$NaCl \cdot KCl$ – сильвинит.

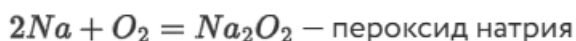
Химические свойства щелочных металлов

Щелочные металлы – сильные восстановители.

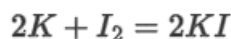
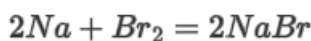
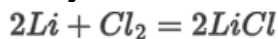
На воздухе щелочные металлы быстро окисляются кислородом воздуха, поэтому их хранят под слоем керосина, а литий, имеющий наименьшую плотность, под слоем вазелина. Из щелочных металлов только литий при взаимодействии с кислородом образует оксид:



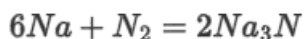
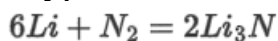
Остальные щелочные металлы при взаимодействии с кислородом образуют не оксиды, а пероксиды или надпероксиды:



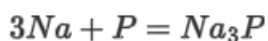
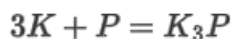
Щелочные металлы энергично взаимодействуют с галогенами, образуя соответствующие галогениды:



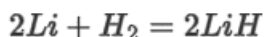
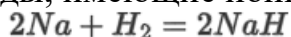
При нагревании щелочные металлы взаимодействуют с азотом с образованием нитридов. Литий вступает в реакцию с азотом при комнатной температуре:



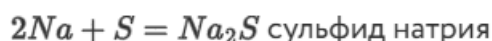
При взаимодействии с фосфором щелочные металлы образуют фосфиды:



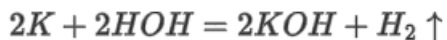
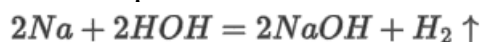
При нагревании в атмосфере водорода щелочные металлы образуют гидриды, имеющие ионное строение:



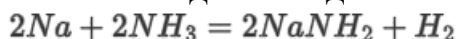
При взаимодействии с серой щелочные металлы образуют сульфиды:



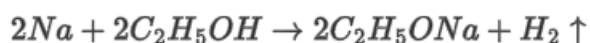
Щелочные металлы бурно взаимодействуют с водой с выделением водорода и образованием щёлочи:



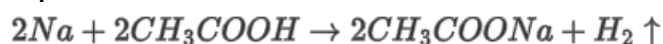
Щелочные металлы взаимодействуют с жидким аммиаком с образованием амидов и выделением водорода:



Щелочные металлы способны взаимодействовать со многими органическими веществами. Например, при взаимодействии со спиртами они образуют алкоголяты:



С органическими кислотами щелочные металлы образуют соли:



Натриевые соли высших жирных кислот – мыла.

Качественное определение щелочных металлов

Соли щелочных металлов окрашивают пламя в характерные цвета:

Цвет пламени:

Li – карминно-красный

Na – жёлтый

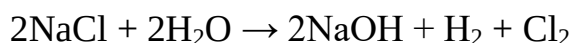
K – фиолетовый

Rb – буро-красный

Cs – фиолетово-красный

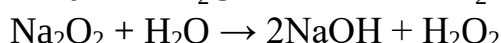
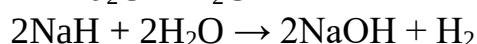
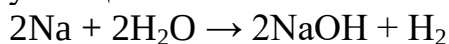
Способы получения

1. Щелочи получают электролизом растворов хлоридов щелочных металлов:



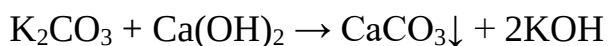
2. При взаимодействии щелочных металлов, их оксидов, пероксидов, гидридов и некоторых других бинарных соединений с водой также образуются щелочи.

Например, натрий, оксид натрия, гидрид натрия и пероксид натрия при растворении в воде образуют щелочи:



3. Некоторые соли щелочных металлов (карбонаты, сульфаты и др.) при взаимодействии с гидроксидами кальция и бария также образуют щелочи.

Например, карбонат калия с гидроксидом кальция образует карбонат кальция и гидроксид калия:



2. Бериллий, магний – щелочноземельные металлы.

Щелочноземельные металлы расположены во второй группе главной подгруппе периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. К щелочноземельным металлам относят только кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Бериллий Be по свойствам больше похож на алюминий, магний Mg проявляет некоторые свойства щелочноземельных металлов, но в целом отличается от них. Однако, согласно номенклатуре ИЮПАК, щелочноземельными принято считать все металлы II группы главной подгруппы.

Электронное строение и закономерности изменения свойств

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня щелочноземельных металлов: ns^2 , на внешнем энергетическом уровне в основном состоянии находится 2 s-электрона. Следовательно, типичная степень окисления щелочноземельных металлов в соединениях +2.

Рассмотрим некоторые закономерности изменения свойств щелочноземельных металлов.

В ряду Be-Mg-Ca-Sr-Ba-Ra, в соответствии с Периодическим законом, увеличивается атомный радиус, усиливаются металлические свойства, ослабевают неметаллические свойства, уменьшается электроотрицательность.

Физические свойства

Все щелочноземельные металлы – вещества серого цвета и гораздо более твердые, чем щелочные металлы.

Бериллий Be устойчив на воздухе. Магний и кальций (Mg и Ca) устойчивы в сухом воздухе. Стронций Sr и барий Ba хранят под слоем керосина.

Кристаллическая решетка щелочноземельных металлов в твёрдом состоянии – металлическая. Следовательно, они обладают высокой тепло- и электропроводимостью. Кипят и плавятся при высоких температурах.

Нахождение в природе

Как правило, щелочноземельные металлы в природе присутствуют в виде минеральных солей: хлоридов, бромидов, йодидов, карбонатов, нитратов и др. Основные минералы, в которых присутствуют щелочноземельные металлы:

Доломит – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – карбонат кальция-магния.

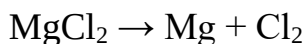
Магнезит MgCO_3 – карбонат магния.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат сульфата кальция.

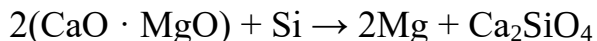
Барит BaSO_4 – сульфат бария.

Способы получения

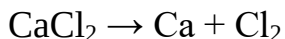
Магний получают электролизом расплавленного карналлита или хлорида магния с добавками хлорида натрия при 720–750°C:



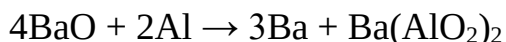
или восстановлением прокаленного доломита в электропечах при 1200–1300°C:



Кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция с добавками фторида кальция:



Барий получают восстановлением оксида бария алюминием в вакууме при 1200 °C:



Качественные реакции

Качественная реакция на щелочноземельные металлы – окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов.

Цвет пламени:

Ca – кирпично-красный

Sr – карминово-красный (алый)

Ba – яблочно-зеленый

Бериллий Be – это светло-серый, легкий, хрупкий металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Восстановитель.

Относительная молекулярная масса $M_r = 9,012$; относительная плотность для твердого и жидкого состояния $d = 1,85$; $t_{\text{пл}} = 1287^\circ \text{C}$; $t_{\text{кип}} = 2507^\circ \text{C}$.

Способ получения

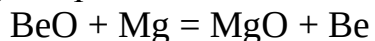
1. В результате электролиза расплава хлорида бериллия образуются бериллий и хлор :



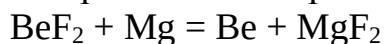
2. Расплав фторида бериллия подвергают электролизу, в результате чего на выходе образуется бериллий и фтор:



3. Оксид бериллия легко восстанавливается магнием при 700 - 800° C, образуя бериллий и оксид магния:



4. Фторид бериллия также легко восстанавливается магнием при 700 - 750° C с образованием бериллия и фторида магния:



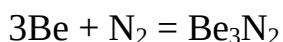
Качественная реакция

Качественная реакция на бериллий – окрашивание пламени горелки в коричнево – красный цвет.

Химические свойства

1. Бериллий – сильный восстановитель. Поэтому он реагирует почти со всеми неметаллами:

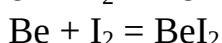
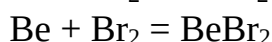
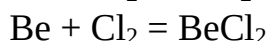
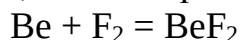
1.1. Бериллий взаимодействует с азотом при 700 - 900° С образуя нитрид бериллия:



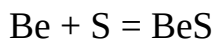
1.2. Бериллий сгорает в кислороде (воздухе) при 900° С с образованием оксида бериллия:



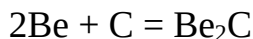
1.3. Бериллий активно реагирует при комнатной температуре с фтором (комнатная температура), хлором (250° С), бромом (480° С) и йодом (480° С). При этом образуются фторид бериллия, хлорид бериллия, бромид бериллия, йодид бериллия:



1.4. С серой бериллий реагирует при температуре 1150° С с образованием сульфида бериллия:



1.5. С углеродом бериллий реагирует при 1700 — 1900° С и вакууме, образуя карбид бериллия:



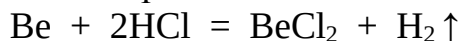
2. Бериллий активно взаимодействует со сложными веществами:

2.1. Бериллий при кипении реагирует с водой. Взаимодействие бериллия с водой приводит к образованию гидроксида бериллия и газа водорода:

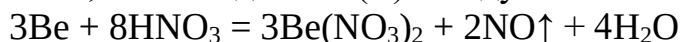


2.2. Бериллий взаимодействует с кислотами:

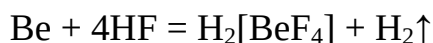
2.2.1. Бериллий реагирует с разбавленной соляной кислотой, при этом образуются хлорид бериллия и водород:



2.2.2. Реагируя с разбавленной и горячей азотной кислотой бериллий образует нитрат бериллия, газ оксид азота (II) и воду:

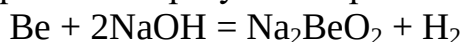


2.2.3. В результате реакции концентрированной фтороводородной кислоты и бериллия образуется осадок тетрафторобериллат водорода и газ водород:

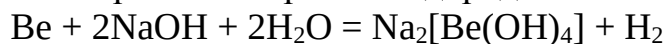


2.3. Бериллий может взаимодействовать с основаниями:

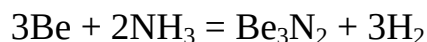
2.3.1. Бериллий взаимодействует с гидроксидом натрия в расплаве при температуре 400 - 500° С, при этом образуется бериллат натрия и водород:



Бериллий взаимодействует с гидроксидом натрия в растворе, при этом образуется тетрагидроксобериллат натрия и водород:

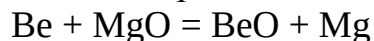


2.4. Бериллий вступает в реакцию с газом аммиаком при 500 - 700° С. В результате данной реакции образуется нитрид бериллия и водород:



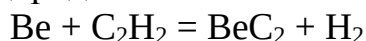
2.5. Бериллий может вступать в реакцию с оксидами:

В результате взаимодействия бериллия и оксида магния при температуре 1075° С образуется оксид бериллия и магний:



3. Бериллий взаимодействует с органическими веществами:

Бериллий может вступать в реакцию с ацетиленом при 400 - 450° С, образуя карбид бериллия и водород:



Магний Mg – это щелочной металл. Серебристо-белый, относительно мягкий, пластичный, ковкий металл. На воздухе покрыт оксидной пленкой. Сильный восстановитель.

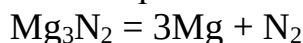
Относительная молекулярная масса $M_r = 24,305$; относительная плотность для твердого и жидкого состояния $d = 1,737$; $t_{\text{пл}} = 648^\circ \text{C}$; $t_{\text{кип}} = 1095^\circ \text{C}$.

Способ получения

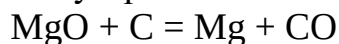
1. В результате электролиза расплава хлорида магния образуются магний и хлор :



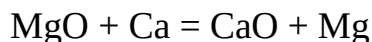
2. Нитрид магния разлагается при 700 - 1500° С образуя магний и азот:



3. Оксид магния легко восстанавливается углеродом при температуре выше 2000° С, образуя магний и угарный газ:



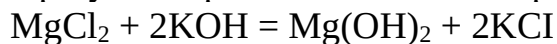
4. Оксид магния также легко восстанавливается кальцием при 1300° С с образованием магния и оксида кальция:



Качественная реакция

Качественной реакцией для магния является взаимодействие соли магния с любой сильной щелочью, в результате которой происходит выпадение студенистого осадка:

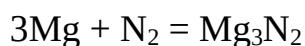
1. Хлорид магния взаимодействует с гидроксидом калия и образует гидроксид магния и хлорид калия:



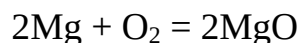
Химические свойства

1. Магний – сильный восстановитель. Поэтому он реагирует почти со всеми неметаллами:

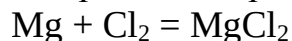
1.1. Магний взаимодействует с азотом при 780 - 800° С образуя нитрид магния:



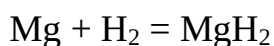
1.2. Магний сгорает в кислороде (воздухе) при 600 – 650°С с образованием оксида магния:



1.3. Магний активно реагирует при комнатной температуре с влажным хлором. При этом образуется хлорид магния:



1.4. С водородом магний реагирует при температуре 175°С, избыточном давлении и в присутствии катализатора MgI_2 с образованием гидрида магния:



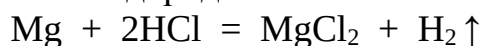
2. Магний активно взаимодействует со сложными веществами:

2.1. Магний реагирует с горячей водой. Взаимодействие магния с водой приводит к образованию гидроксида магния и газа водорода:

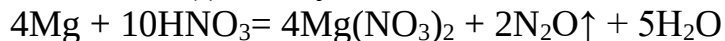


2.2. Магний взаимодействует с кислотами:

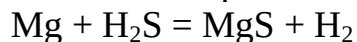
2.2.1. Магний реагирует с разбавленной соляной кислотой, при этом образуются хлорид магния и водород:



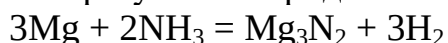
2.2.2. Реагируя с разбавленной азотной кислотой магний образует нитрат магния, оксид азота (I) и воду:



2.2.3. В результате реакции сероводородной кислоты и магния при 500°С образуется сульфид магния и водород:



2.3. Магний вступает в реакцию с газом аммиаком при 600 — 850°С. В результате данной реакции образуется нитрид магния и водород:

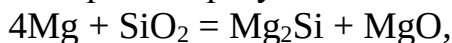


2.4. Магний может вступать в реакцию с оксидами:

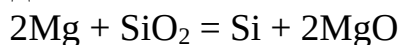
2.4.1. В результате взаимодействия магния и оксида азота (IV) при температуре 150°С в вакууме, в этилацетилене образуется нитрат магния и оксид азота (II):



2.4.2. Магний взаимодействует с оксидом кремния при температуре ниже 800°С в атмосфере водорода образуя силицид магния и оксид магния:



а если температуру поднять до 1000°С, то в результате реакции образуется кремний и оксид магния:



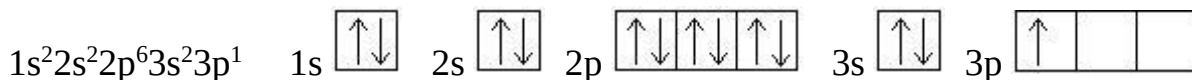
3. Алюминий.

Алюминий расположен в главной подгруппе III группы (или в 13 группе в современной форме ПСХЭ) и в третьем периоде периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

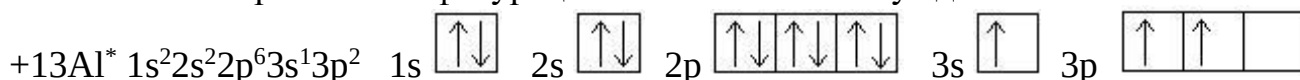
Электронное строение алюминия и свойства

Электронная конфигурация алюминия в основном состоянии:

+13Al



Электронная конфигурация алюминия в возбужденном состоянии:



Алюминий проявляет парамагнитные свойства. Алюминий на воздухе быстро образует прочные оксидные плёнки, защищающие поверхность от дальнейшего взаимодействия, поэтому устойчив к коррозии.

Физические свойства

Алюминий – лёгкий металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, литью, механической обработке. Обладает высокой тепло- и электропроводностью.

Температура плавления 660°C, температура кипения 1450°C, плотность алюминия 2,7 г/см³.

Алюминий – один из наиболее ценных цветных металлов для вторичной переработки. На протяжении последних лет цена на лом алюминия в пунктах приема непреклонно растет. По ссылке можно узнать о том, как сдать лом алюминия.

Нахождение в природе

Алюминий – самый распространенный металл в природе, и 3-й по распространенности среди всех элементов (после кислорода и кремния). Содержание в земной коре – около 8%.

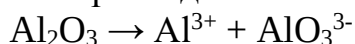
В природе алюминий встречается в виде соединений:

Бокситы $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$) – гидрат оксида алюминия.

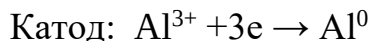
Корунд Al_2O_3 . Красный корунд называют рубином, синий корунд называют сапфиром.

Способы получения

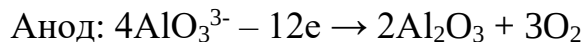
Алюминий образует прочную химическую связь с кислородом. Поэтому традиционные способы получения алюминия восстановлением из оксида протекают требуют больших затрат энергии. Для промышленного получения алюминия используют процесс Холла-Эру. Для понижения температуры плавления оксид алюминия растворяют в расплавленном криолите (при температуре 960-970°C) Na_3AlF_6 , а затем подвергают электролизу с углеродными электродами. При растворении в расплаве криолита оксид алюминия распадается на ионы:



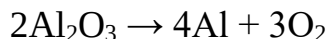
На катоде происходит восстановление ионов алюминия:



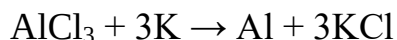
На аноде происходит окисление алюминат-ионов:



Суммарное уравнение электролиза расплава оксида алюминия:



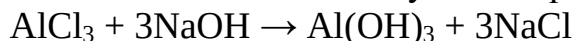
Лабораторный способ получения алюминия заключается в восстановлении алюминия из безводного хлорида алюминия металлическим калием:



Качественные реакции

Качественная реакция на ионы алюминия взаимодействие избытка солей алюминия со щелочами. При этом образуется белый аморфный осадок гидроксида алюминия.

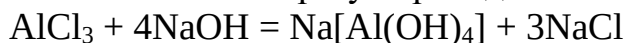
Например, хлорид алюминия взаимодействует с гидроксидом натрия:



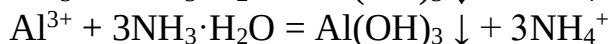
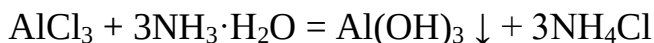
При дальнейшем добавлении щелочи амфотерный гидроксид алюминия растворяется с образованием тетрагидроксоалюмината:



Обратите внимание, если мы поместим соль алюминия в избыток раствора щелочи, то белый осадок гидроксида алюминия не образуется, т.к. в избытке щелочи соединения алюминия сразу переходят в комплекс:



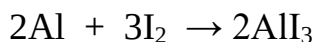
Соли алюминия можно обнаружить с помощью водного раствора аммиака. При взаимодействии растворимых солей алюминия с водным раствором аммиака также выпадает полупрозрачный студенистый осадок гидроксида алюминия.



Химические свойства

1. Алюминий – сильный восстановитель. Поэтому он реагирует со многими неметаллами.

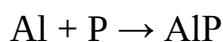
1.1. Алюминий реагирует с галогенами с образованием галогенидов:



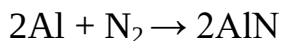
1.2. Алюминий реагирует с серой с образованием сульфидов:



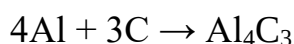
1.3. Алюминий реагирует с фосфором. При этом образуются бинарные соединения – фосфиды:



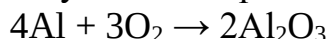
1.4. С азотом алюминий реагирует при нагревании до 1000°C с образованием нитрида:



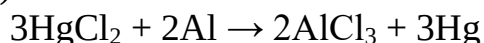
1.5. Алюминий реагирует с углеродом с образованием карбида алюминия:



1.6. Алюминий взаимодействует с кислородом с образованием оксида:

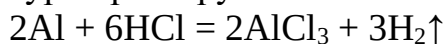


Амальгаму алюминия можно получить, выдержав кусочки алюминия в растворе хлорида ртути (II):



Алюминий взаимодействуют с минеральными кислотами (с соляной, фосфорной и разбавленной серной кислотой). При этом образуются соль и водород.

Например, алюминий бурно реагирует с соляной кислотой:

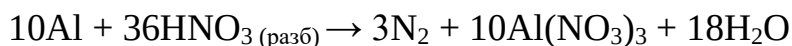


При обычных условиях алюминий не реагирует с концентрированной серной кислотой из-за пассивации – образования плотной оксидной пленки. При нагревании реакция идет, образуются оксид серы (IV), сульфат алюминия и вода:



Алюминий не реагирует с концентрированной азотной кислотой также из-за пассивации.

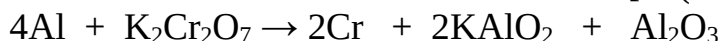
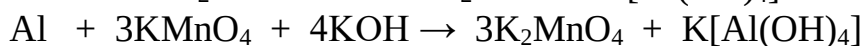
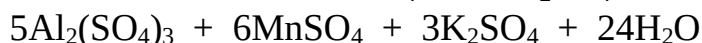
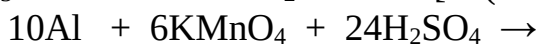
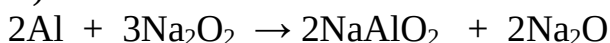
С разбавленной азотной кислотой алюминий реагирует с образованием молекулярного азота:



При взаимодействии алюминия в виде порошка с очень разбавленной азотной кислотой может образоваться нитрат аммония:



Восстановительные свойства алюминия также проявляются при взаимодействии его с сильными окислителями: пероксидом натрия, нитратами и нитритами в щелочной среде, перманганатами, соединениями хрома (VI):



Лекция 10: Переходные элементы (металлы В групп)

1. Характерные типы связей в соединениях.
2. Закономерности в изменении свойств простых веществ и соединений переходных элементов в периодах и группах.
3. Общая характеристика групп меди и цинка.

1. Характерные типы связей в соединениях.

Характеристика. К d-металлам относятся элементы, у атомов которых внешний уровень содержит 2s-электрона и имеются различия в заполненности предвнешнего энергетического уровня, содержащего от 8 до 18 электронов, т. е. от $(n-1)d^{10}ns^2$ до $(n-1)d^{10}ns^2$. d-Металлы расположены в В-группах (побочных группах) периодической системы элементов. Ближайшими родственными элементами d-металлов IIIB-группы являются s-элементы, в атомах которых появляется от 1 до 14 электронов в / подуровне третьего снаружи уровня. Эти элементы образуют семейства лантаноидов (шестой период) и актиноидов (седьмой период) по 14 элементов. На долю d- и металлов приходится 67 элементов (включая элемент № 112), наиболее известными и применяемыми из которых являются d-металлы четвертого периода.

В четвертый период входят (в порядке заполнения электронами d-орбиталей третьего уровня атомов) скандий Sc, титан Ti, ванадий V, хром Cr, марганец Mn, занимающие места соответственно с IIIB- по VIIIB-группу. Железо Fe, кобальт Co и никель Ni находятся в VIIIB-группе, образуя ее первую триаду – семейство железа. Медь Cu и цинк Zn располагаются соответственно в IB- и IIB-группе.

Физические свойства d-металлов четвертого периода. В виде простых веществ эти элементы образуют блестящие металлические кристаллы. От Sc к Cu увеличивается электрическая проводимость; аномально низкой электрической проводимостью обладает Mn. По плотности Sc ($\rho = 3,0 \text{ г/см}^3$) и Ti ($4,54 \text{ г/см}^3$) относятся к легким металлам, остальные можно считать тяжелыми, из которых наибольшей плотностью обладают Ni ($8,90 \text{ г/см}^3$) и Cu ($8,93 \text{ г/см}^3$). По механическим свойствам Sc, V и Cu относятся к пластичным металлам; остальные по возрастанию твердости можно расположить в следующий ряд: Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Cr, Mn. При этом ничтожные примеси, способствуя образованию атомных связей в кристалле, резко увеличивают твердость этих металлов. Все d-металлы четвертого периода, кроме Zn, плавятся при температурах выше 1000°C и считаются тугоплавкими.

Применение d-металлов четвертого периода. Титан и его сплавы, устойчивые к коррозии, являются важными конструкционными материалами новой техники. По удельной прочности титан превосходит все другие металлы. Различают а-сплавы титана (с Al и Cr), предназначенные для

эксплуатации при температурах ниже 800°C, и 3-сплавы (с Mo и V) – для работы в высокотемпературных условиях. Получаемый сплав титана с железом (ферротитан) используется как добавка к сталям, повышающая их прочность. Титаном покрывают внутри емкости, предназначенные в пищевых производствах для особо агрессивных сред, например, для получения пектина из плодов.

Ванадий в виде феррованадия вводится в состав специальных сталей, из которых делают детали машин, работающие при знакопеременных нагрузках. Такие стали отличаются большой пластичностью и высоким пределом усталости, так как ванадий связывает растворенные в стали H_2 , N_2 , «раскисляя» ее. Добавка 0,2% V к стали повышает упругость и стойкость к истиранию, из ванадиевых сталей делают инструменты и детали машин (в частности, цилиндры двигателей внутреннего сгорания).

Хром входит в состав многих железных сплавов, придавая им прочность и твердость, но снижая пластичность. Инструментальный сплав содержит 12% Cr (с V или Mo); при введении более 12% Cr получается нержавеющая сталь. Сплавы Cr с Ni (с добавками Mo, Ti, V или Si) называют нихромами и используют как конструкционные материалы, сохраняющие прочность до 1200 °C. Из сплавов Cr на основе Cu – хромистых бронз – делают трущиеся электрические контакты. Широко используется хромирование – нанесение на поверхность металла упрочняющего, декоративного и коррозионно-стойкого покрытия из хрома.

Чистый марганец лишен пластичности, поэтому он не может быть основой конструкционных сплавов. Марганец в виде ферромарганца вводится как добавка (до 20% Mn) в стали для их раскисления и обессеривания. Легирующая способность марганца проявляется в повышении твердости и прочности сплава и в снижении его пластичности. Из сталей, содержащих марганец, делают молоты, шары для дробилок, катки дорожных машин и пр. Используются сплавы Mn на основе Cu – марганцовистые бронзы.

Железо получают в черной металлургии в виде чугуна. Доменные чугуны бывают литейные (содержание до 3% C и предназначенные для отливок деталей машин, станин, труб) и предельные (содержащие до 6% C и идущие на дальнейшую переработку в сталь). Чугуны в зависимости от состояния в них углерода могут быть белыми и серыми. В белом чугуне углерод входит в состав цементита Fe_3C . При медленном охлаждении цементит разлагается с выделением мелких чешуек графита, тогда получается серый чугун. Серый чугун хуже работает на изгиб и на растяжение. Особые способы позволяют получить выделяющийся графит в виде хлопьев, и тогда получается ковкий чугун.

При уменьшении в сплаве содержания углерода (путем его выжигания или разбавления расплава железным ломом) образуются высоко-, средне- и низкоуглеродистые стали. В высокоуглеродистых сталях содержание углерода составляет 0,4-0,6%. Стали легируют добавками различных

металлов. Низколегированные стали содержат до 5% добавок, высоколегированные – гораздо больше. Например, один из типов жаропрочных сталей содержит 1% Ti, 2% Mo, 12% Ni и 24% Cr.

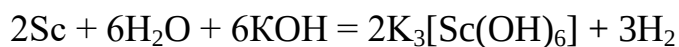
Кобальт и никель применяют для получения жаропрочных сплавов и сплавов специального назначения: виталлиума (65% Co с Cr, W и Mo), стеллита (до 60% Co с Cr, W и C), сплавов никеля с хромом (нимоник, инконель, хастеллой, нихром), с медью (монель), с железом (инвар, пермаллой). В больших количествах никель расходуется на никелирование. Ni является катализатором процесса гидрогенизации жиров.

Медь применяют в радио- и электротехнике, ее пластичность позволяет вытягивать из нее очень тонкую проволоку диаметром до 0,005 мм, необходимую для электронных приборов. Высокая теплопроводность меди дает возможность использовать ее в теплообменниках. На основе Cu производится много сплавов, самые древние из них – бронзы (содержащие до 20% Sn и до 4% Zn) и латуни (до 40% Zn). Легирующие добавки упрочняют медь, но снижают ее теплопроводность и электрическую проводимость. Этого недостатка почти лишены хромистые бронзы.

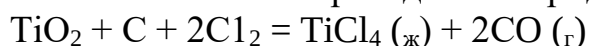
Цинк, вырабатываемый в виде литого металла, из-за своей хрупкости в определенном интервале температур не находит самостоятельного применения как конструкционный материал. Его используют для изготовления сплавов на основе Cu, Al, Ni, для нанесения на черные металлы в виде защитных покрытий, для сухих гальванических элементов. Цинк, выпускаемый в виде порошка, используют в химических процессах в качестве восстановителя.

Металлы IIIВ-группы. Их называют d1-элементами, так как их атомы содержат во внешнем слое по 28-электрона. Это скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac. Первые три металла и семейство лантаноидов из четырнадцати элементов относятся к редкоземельным элементам (РЗЭ).

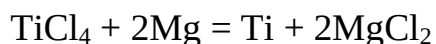
d1-Металлы химически очень активны (их E° не превышает $-2,1$ В) и при нагревании энергично реагируют с серой, азотом и галогенами, образуя сульфиды, нитриды и галогениды. Во всех соединениях их степень окисления равна +3. Под действием кислорода воздуха они покрываются плотной пленкой тугоплавких оксидов Me_2O_3 , что защищает их от дальнейшей коррозии. Амфотерный Sc_2O_3 и основной Y_2O_3 – плохо растворимы в воде, а La_2O_3 и Ac_2O_3 при растворении в воде образуют щелочи: $La(OH)_3$ и $Ac(OH)_3$. Осадок $Sc(OH)_3$ растворим в кислотах и в щелочах с образованием гидроксоскандиатов типа $K_3[Sc(OH)_6]$, которые при прокаливании теряют воду и переходят в мета-форму – K_3ScO_3 . Из-за амфотерности своего гидроксида металлический скандий растворим в водном растворе щелочи:



Металлический титан получают из его природного соединения – TiO_2 , который из-за его тугоплавкости вначале переводят в хлорид:



а затем в среде благородного газа из хлорида титан восстанавливают магнием:



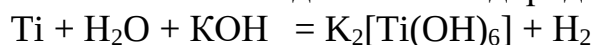
Подобные процессы перевода тугоплавких соединений металлов в их легкоплавкие хлориды с последующим восстановлением из них металлов являются основой «хлорной металлургии».

Металлы IVB-группы – активные и в соединениях проявляют следующие степени окисления: +2, +3 и +4, из которых последняя – наиболее устойчива.

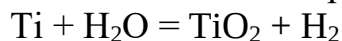
Их диоксиды MeO_2 – амфолиты. Нерастворимые в воде гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_4$ называют кислотами. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ – ортоформа титановой кислоты при ее дегидратации переходит в мета-форму H_2TiO_3 , а при дальнейшем прокаливании в TiO_2 . При получении титановой кислоты в процессе ионного обмена ($\text{Ti}^{4+} + 4\text{OH}^-$) образуется ее рыхлая α -форма, растворимая и в кислотах, и (еще легче) в растворах щелочей. При образовании титановой кислоты в результате окисления титана она получается в виде плотной нерастворимой в кислотах и щелочах β -формы.

Координационное число ионов Ti^{4+} равно 6, а ионов Zr и Hf^{4+} – 8 и при растворении их гидроксидов в щелочах образуются гидроксокомплексы: титанаты $[\text{Ti}(\text{OH})_6]_2$, цирконаты $[\text{Zr}(\text{OH})_8]^{4-}$ и гафниаты $[\text{Hf}(\text{OH})_8]^{4-}$.

Цирконий и гафний устойчивы к действию водных растворов щелочей, в то время как титан окисляется ими с выделением водорода:



При сильном нагревании титан окисляется парами воды.



При нагревании эти металлы окисляются азотом и углеродом с образованием тугоплавких нитридов и карбидов переменного состава. При взаимодействии с галогенами получают жидкие галогениды MeG_4 , при действии воды подвергающиеся полному гидролизу с образованием $\text{Me}(\text{OH})_4$.

Металлы VB-группы. Ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta – d^3 -элементы, являющиеся тяжелыми и тугоплавкими металлами. Металлический ванадий получают алюмотермией из его оксида V_2O_5 .

Эти металлы достаточно активны и в соединениях проявляют следующие степени окисления: +2, +3, +4 и +5, из которых наиболее устойчивыми являются +4 и +5. Кислород и фтор окисляют ванадий до V_2O_5 и VF_5 , а хлор – до VCl_4 .

d^3 -металлы с азотом, серой и углеродом при нагревании дают нитриды, сульфиды и карбиды переменного состава. Эти металлы устойчивы к действию растворов щелочей, но при сплавлении со щелочами с добавлением окислителей (KNO_3 , KMnO_4 и т. п.) они превращаются в соли своих высших кислородных кислот (типа KMnO_3): ванадаты, ниобаты и танталаты.

Ниобий и тантал более устойчивы к действию кислот, чем ванадий, который растворим в крепком растворе серной кислоты при нагревании с

образованием VOSO_4 и выделением SO_2 и в азотной кислоте, которая окисляет его в ванадиевую кислоту. Газообразным горячим хлороводородом ванадий окисляется до VC1_2 и VC1_3 .

2. Закономерности в изменении свойств простых веществ и соединений переходных элементов в периодах и группах.

Общие свойства простых веществ.

Взаимодействуя между собой, атомы металлических элементов образуют простые вещества металлы, которые обладают рядом общих физических и химических особенностей, отличающих их от простых веществ неметаллов:

а) металлы хорошо и несравненно лучше, чем неметаллы, проводят тепло и электрический ток;

б) в компактном состоянии металлы обладают характерным блеском, который так и называется – металлический;

в) все металлы непрозрачны к видимому диапазону электромагнитного излучения;

г) при обычных условиях все металлы (кроме ртути) находятся в твёрдом агрегатном состоянии;

д) большинство металлов пластичны (т.е. изменяют форму под действием приложения силы, но не восстанавливают исходную форму после прекращения её действия), тягучи (способны вытягиваться в проволоку),ковки (изменяют свою форму под действием механической нагрузки, превращаясь в тонкие листы и не разрушаясь при этом).

Для некоторых металлов характерно явление фотоэлектрического эффекта, что объясняется слабостью связи валентных электронов с атомными ядрами. Наиболее выражен фотоэлектрический эффект у щелочных металлов.

Величина электрической проводимости у различных металлов сильно колеблется. Она увеличивается слева направо в ряду:



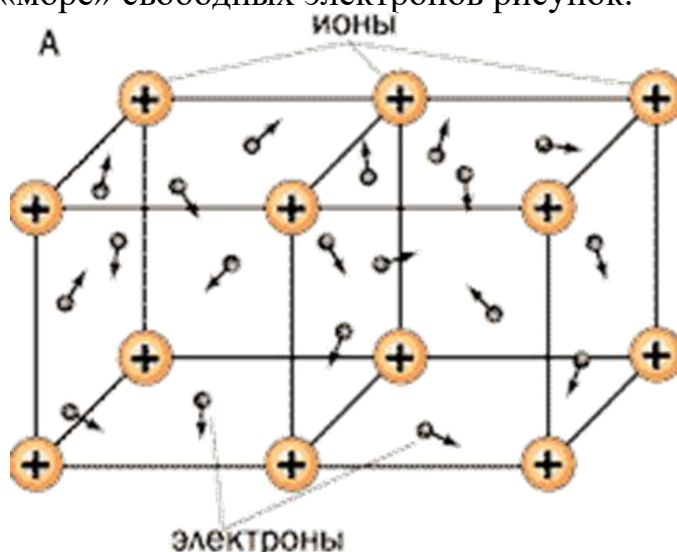
Из химических особенностей простых веществ металлов отметим, что в реакциях они в большинстве случаев ведут себя как восстановители.

Металлическая связь.

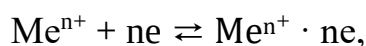
В конденсированном состоянии между атомами металлов образуется специфическая связь, которую называют *металлической*.

Характерные оптические, тепловые и электрические свойства металлов требуют, чтобы в их простых веществах имелись свободные электроны, т.е. электроны, делокализованные по всему объёму металла. Именно из такого предположения и исходила первая теория металлической связи, которую часто называют *моделью электронного газа* (электронно-газовая модель) в том смысле, что заключённые внутри кристаллической решётки металла электроны ведут себя почти так же свободно, как и молекулы в газе.

Согласно этой модели, кристаллическая решётка металла образована плотно упакованными положительно заряженными ионами металлов, в пространстве между которыми перемещаются слабосвязанные валентные электроны. Металлы можно рассматривать как совокупность катионов, погружённых в делокализованное «море» свободных электронов рисунок:



Между ионами металлов и свободными электронами существует подвижное равновесие:



свободные электроны то присоединяются к ионам, то вновь отрываются от них и присоединяются к другим.

Таким образом, в кристаллах металлов валентные электроны обобществляются не парами соседних атомов, как в ковалентных кристаллах, а делокализуются на весь кристалл, подобно π -электронам в атомных плоскостях графита. Следовательно, **химическая связь в металлах** в отличие от ковалентных кристаллов **носит направленный характер**.

В отличие от ковалентной металлическая связь является **многоцентриковой**; это объясняет высокие координационные числа металлических структур, т.е. металлическая связь не проявляет **свойств насыщаемости**, столь характерных для ковалентной связи.

Металлической можно назвать ненаправленную, ненасыщаемую и многоцентриковую связь, обусловленную электростатическим притяжением между относительно свободными электронами и положительно заряжёнными ионами металлов.

Способность металлов проводить теплоту при нагревании (теплопроводность) прямо пропорциональна их электрической проводимости. Это указывает на то, что в металлах теплота (как и электричество) в основном передаётся электронной средой, а не колебательным движением атомов или ионов. Наибольшей

теплопроводностью характеризуется серебро и медь, наименьшей – висмут и ртуть.

Пластичность и ковкость металлов гораздо выше, чем у неметаллов, однако зависят от природы кристаллической решётки металла. Пластичность металла тем выше, чем больше в металлической решётке плоскостей (три – вверх, вниз и в горизонтальном направлении) параллельного переноса слоёв (плоскостей скольжения). Анализ показывает, что больше всего таких плоскостей для металлов, кристаллизующихся в решётке типа КПУ (ГЦК), поэтому такие металлы (Cu, Ag, Pb, Au) наиболее ковкие и пластичны. Золото можно расплющить в фольгу толщиной всего 0,003 мм. Наименьшей ковкостью и пластичностью обладают металлы с гексагональной кристаллической решёткой (Zn, Be, Cd) занимают в этом отношении промежуточное положение.

Наименьшей пластичностью и ковкостью отличаются сурьма и висмут, которые легко растираются в порошок. Данный факт можно объяснить тем, что в простых веществах сурьме и висмуте химическая связь не чисто металлическая, а со значительным вкладом ковалентной составляющей.

Плотность металлов ρ колеблется в очень широких пределах. Для самого лёгкого металла лития $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$, у самого тяжёлого осмия $\rho = 22,7 \text{ г/см}^3$. По плотности металлы условно делят на *лёгкие* ($\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$) и *тяжёлые* ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$). К лёгким относятся щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий, алюминий, магний, титан, скандий. Большинство металлов относят к группе тяжёлых, среди которых выделим иридий ($\rho = 22,65 \text{ г/см}^3$), платину ($\rho = 21,45 \text{ г/см}^3$), рений ($\rho = 20,99 \text{ г/см}^3$), платину ($\rho = 21,45 \text{ г/см}^3$), рений ($\rho = 20,99 \text{ г/см}^3$) и уже упоминавшийся осмий.

В пределах одной и той же группы зависимость $t_{\text{пл}}$ от атомного номера элемента Z носит разный характер. В целом наблюдается следующие закономерности: в главных подгруппах с ростом Z значения $t_{\text{пл}}$ уменьшаются, в побочных подгруппах с ростом Z значение $t_{\text{пл}}$ увеличиваются. Однако наблюдаются и исключения: для побочной подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg) температура плавления с ростом Z уменьшается (419,73°C; 321,1°C; –38,9°C для цинка, кадмия и ртути соответственно). В главной подгруппе алюминия (Al, Ga, In, Tl) значение температуры плавления уменьшаются при переходе от алюминия (660°C) к галлию (29,8°C), а затем от галлия к таллию снова возрастают (In–156°C, Tl–304°C). В подгруппе меди значения температуры плавления также изменяются зигзагообразно (Cu–1084°C, Ag – 962°C, Au – 1065°C).

Примерно так же, как и температура плавления, в зависимости от атомного номера элемента изменяются и температуры кипения металлов. Максимум температур кипения приходится на переходные элементы середины периодов (V–VII группы).

Металлы значительно различаются по твёрдости. **Твёрдость** – это сопротивление поверхностных слоёв материала к нагрузкам. По твёрдости металлы условно делятся на *мягкие* (ртуть, щелочные, щелочноземельные

металлы, кадмий, золото, серебро, медь) и **твёрдые** (рений, осмий, ванадий, иридий). Самый твёрдый металл – хром, в этом отношении он близок к алмазу (царапает стекло). Некоторые мягкие металлы (натрий, калий) можно резать ножом. Между твёрдостью и температурой плавления в целом наблюдается согласованная зависимость: более твёрдые металлы, как правило, имеют и большие значения температуры плавления.

Вступая в химические превращения, атомы металлов обычно отдают валентные электроны. Количественно способность атома отдавать электроны характеризуется **энергией ионизации**. Это энергия, которую необходимо затратить на отрыв электрона от атома. О лёгкости отдачи электронов атомами металлов можно судить по низким значениям их энергии ионизации.

Лёгкость отдачи электронов возрастает с уменьшением числа электронов на внешнем энергетическом уровне и с удалением внешнего энергетического уровня от атома ядра. В обоих случаях это обусловлено увеличением размера атома. Большинство атомов элементов-металлов имеет 1-3 электрона на внешнем энергетическом уровне, например, один у натрия, два у магния, три у алюминия. У некоторых металлов на внешнем уровне атома располагаются четыре или пять электронов (на четвёртом, пятом или шестом энергетическом уровне), например $\text{Sn} \dots 5s^2 5p^2$, $\text{Bi} \dots 6s^2 6p^3$. Лишь у полония имеется шесть электронов (на шестом уровне).

Следовательно, способность атомов отдавать электроны и металличность элементов в периодах будет уменьшаться, а в подгруппах – увеличиваться с ростом порядкового номера элемента.

3. Общая характеристика групп меди и цинка.

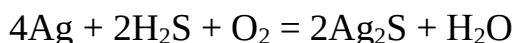
Металлы IV-группы. Медь Cu, серебро Ag и золото Au – d^9 -элементы, являющиеся тяжелыми цветными металлами. Из-за своей химической пассивности они встречаются в природе в самородном состоянии (см. с. 392). Медь образует сульфидные руды: медный блеск Cu_2S и медный колчедан CuFeS_2 , из которых ее восстанавливают так, как описано в разделе 16.1.

В своих соединениях медь проявляет степень окисления +1, +2 (наиболее устойчивая) и +3; серебро +1 (устойчивая) и +2 и золото +1 и +3 (устойчивая).

Золото не подвержено коррозии. Медь во влажном воздухе образует зеленый гидрокарбонат, состав которого соответствует составу малахита:

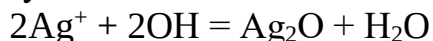


Серебро чернеет в присутствии следов сероводорода, содержащихся в воздухе:



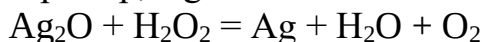
Медь растворима в крепких растворах серной и азотной кислот с образованием Cu^{2+} и выделением SO_2 и NO (или NO_2 в зависимости от концентрации азотной кислоты). Серебро окисляется азотной кислотой в AgNO_3 , а золото растворяется в «царской водке».

Гидроксиды пассивных металлов легко отщепляют воду, переходя в оксиды. Для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$ это происходит при их нагревании, а для Ag^+ процесс дегидратации его гидроксида протекает самопроизвольно, поэтому гидроксид серебра не существует:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет основной характер, а $\text{Au}(\text{OH})_3$ – амфолит, который растворим и в кислотах (с образованием катионов Au^{3+}) и в щелочах (с образованием анионов – тетрагидроксоауратов – $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$).

Ионы меди, серебра и особенно золота и их соединения являются сильными окислителями. Например, Ag_2O окисляет H_2O_2 :



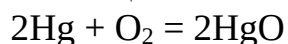
Катионы этих металлов – сильные комплексообразователи. Для ионов Cu^+ к. ч. = 2 и 4, для Cu^{2+} – 4 и 6, для Ag^+ – 2 и для Au^{3+} – 4.

Их хлориды, сульфаты и нитраты – растворимы в воде за исключением CuCl , AgCl и Ag_2SO_4 . Соли Au^{3+} при разбавлении водой подвергаются полному гидролизу с образованием $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Металлы ПБ-группы. Цинк Zn , кадмий Cd и ртуть Hg – d-элементы, являющиеся легкоплавкими металлами. При обычных условиях ртуть – жидкость.

Цинк и кадмий – активные металлы, а ртуть пассивна; $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = +0,85$ В. В своих соединениях они проявляют степень окисления +2. Катионы Hg^{2+} способны к димеризации с образованием $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$, т. е. Hg_2^{2+} . Соединения, содержащие такие катионы, называли соединениями одновалентной ртути.

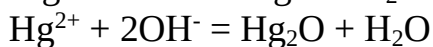
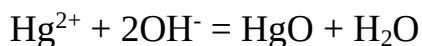
Цинк и кадмий устойчивы к коррозии из-за образования на их поверхности плотных пленок оксидов MeO , а при нагревании ртути на ее поверхности появляется налет красного цвета:



ZnO имеет амфотерный характер, поэтому в отличие от кадмия цинк растворим в водных растворах щелочей с образованием его гидроксокомплексов – тетрагидроксоцинкатов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и выделением H_2 .

Во всех сильных кислотах цинк и кадмий растворимы с образованием ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . Ртуть окисляется крепкой H_2SO_4 в нерастворимый сульфат HgSO_4 с выделением SO_2 . В разбавленной HNO_3 ртуть окисляется в $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с выделением NO , а в крепкой HNO_3 в $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с выделением NO_2 . Хлориды ртути получают путем ионного обмена – сулему HgCl_2 (слабый электролит) и каломель Hg_2Cl_2 .

При действии на растворы солей ртути щелочами в осадки выпадают ее оксиды:

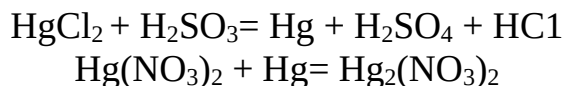


При действии на раствор сулемы раствором аммиака выпадает белый осадок – «преципитат»:



В своих комплексных соединениях катионы Zn^{2+} и Hg_2^{2+} проявляют к. ч. = 4, а Cd^{2+} к. ч. = 4 и 6. В ряду однолигандных комплексных соединений их константы нестойкости от Zn^{2+} к Hg_2^{2+} уменьшаются и, следовательно, растёт их устойчивость.

Катионы Hg_2^{2+} – сильные окислители, при восстановлении в Hg_2^{2+} $E^\circ = +0,92$ В. Например, соли ртути(II) способны окислять и H_2SO_3 , и металлическую ртуть:

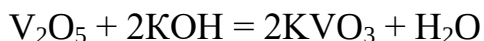


Сульфиды этих металлов нерастворимы в воде, а их окраска зависит от способа получения. Например, при образовании HgS в реакции ионного обмена получается осадок черного цвета, а в результате окислительно-восстановительной реакции ($\text{Hg} + \text{S}$) он имеет красную окраску.

Применение соединений d^0 -металлов четвертого периода. Тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1870^\circ\text{C}$) и химически инертный TiO_2 служит белым наполнителем в производстве пластмасс, резины и бумаги и как белый пигмент в лакокрасочной промышленности (титановые белила). Его производные применяют для дубления и наполнения кож.

Соль титановой – титанат бария BaTiO_3 используют в качестве одного из главных сегнетоэлектриков, т. е. вещества, способного самополяризоваться (с возникновением разноименных зарядов на противоположных концах образца) при определенной температуре в отсутствие внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики являются ценными материалами для радио- и электротехнической промышленности.

V_2O_3 применяют как протраву при крашении тканей, а V_2O_5 – как катализатор в производстве серной кислоты контактным способом и во многих реакциях органического синтеза, как сырье для получения феррованадия и в стекольном производстве. V_2O_5 мало растворим в воде, со щелочами реагирует при сплавлении, образуя соли ванадиевой кислоты – ванадаты:



Ванадат аммония NH_4VO_3 применяют в текстильной промышленности как протраву при крашении хлопчатобумажных тканей и для фиксации анилина на шелке; он входит в состав чернил и типографских красок, с его помощью готовят анилины.

Оксид цинка ZnO применяют в качестве белого пигмента для красок (цинковые белила), как наполнитель в производстве резины, его используют при получении стекла, керамики, спичек, пластмасс (целлулоида), зубного цемента, косметических средств (пудры). Хлорид цинка ZnCl_2 и сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют для консервирования древесины, производства вискозных волокон, получения цинковых белых красок. ZnCl_2 служит флюсом при горячем цинковании, лужении и паянии, им протравливают металлы, в частности, для получения рельефных валов, нужных для печати по тканям.

Лекция 11: Общая характеристика элементов групп хрома, марганца, элементов семейства железа

1. Свойства простых веществ.
2. Окислительные свойства соединений хрома (VI).
3. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

1. Свойства простых веществ.

VI В группа представлена следующими элементами: Cr, Mo и W. Все они являются d-элементами, так как у них застраиваются электронами d-подуровень предвнешнего уровня. Валентными электронами этих элементов являются электроны внешнего S-подуровня и предвнешнего d-подуровня - всего 6 электронов.

Электронная конфигурация внешнего уровня и предвнешнего d-подуровня: Cr – $3d^5 4S^1$; Mo – $4d^5 5S^1$; W – $5d^4 6S^2$.

d-элементы 6 группы (табл. 11.1) занимают 4 место в своей декаде d-элементов, поэтому d-подуровень должен содержать 4 электрона, а на внешнем уровне должны находиться два s-электрона, как это и наблюдается для вольфрама. Для хрома и молибдена имеет место «проскок» одного s-электрона с внешнего уровня на предвнешний d-подуровень, в результате чего каждая d-орбиталь будет занята одним электроном, что соответствует наиболее устойчивому состоянию атома.

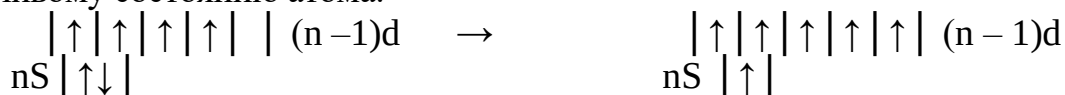


Таблица 11.1 – Основные параметры атомов элементов VI группы

	Радиус атома r_a , нм	Радиус иона r_{ϑ^+} , нм	$E_{\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+}$, эВ	r	химическая активность
Cr	0,127	0,035	6,76	2	уменьшается ↓
Mo	0,137	0,065	7,10	6	
W	0,140	0,065	7,98	84	

Анализируя эти данные, можно сказать, что наблюдается общая для всех d-элементов закономерность: радиусы атомов сверху вниз в подгруппе увеличиваются, но незначительно. Поскольку масса атомов в том же ряду сильно возрастает, то это приводит к уплотнению электронных оболочек у молибдена и особенно у вольфрама. Вырвать электрон из такой уплотненной структуры труднее, поэтому энергия ионизации при переходе от хрома к вольфраму возрастает, вследствие чего химическая активность элементов

сверху вниз в подгруппе уменьшается. Ввиду того, что молибден и вольфрам имеют примерно одинаковый атомный и ионный радиусы, по свойствам они ближе друг к другу, чем к хрому.

В соединениях хром и его аналоги проявляют степени окисления (С.О.) 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. Максимальная С.О. соответствует числу валентных электронов. Характерные С.О. хрома +3 и в меньшей мере +6 и +2. У молибдена и вольфрама, как и у других 4d- и 5d- элементов, наиболее характерна высшая С.О., то есть +6. Таким образом, для элементов подгруппы Cr наблюдается общая для d – элементов закономерность: повышение в группе сверху вниз устойчивой С.О. Поэтому окислительная способность соединений, где элементы проявляют высшую С.О., равную +6, сверху вниз в подгруппе уменьшается, так как устойчивость соединений в этом ряду увеличивается.

Для Cr, Mo, W наиболее типичны координационные числа 6 и 4. Известны также производные, в которых к.ч. Mo и W достигает 8.

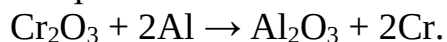
Примеры: $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

При этом в образовании связей могут участвовать d-орбитали предвнешнего уровня, а также s- и p-орбитали внешнего уровня.

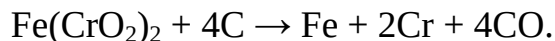
Характер связи элементов подгруппы Cr в соединениях определяется во многом С.О. элемента. Для Cr, Mo, W при низких С.О. (+1, +2) характерны ионные связи, а при высоких С.О. – ковалентные связи. В соответствии с этим Cr^{+2}O – основной оксид, $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ – амфотерный, а Cr^{+6}O_3 – кислотный. Аналогично $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – основание, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид, H_2CrO_4 – кислота.

Содержание хрома в земной коре составляет 0,02% (масс), молибдена – $10^{-3}\%$ (масс), вольфрам – $7 \cdot 10^{-3}\%$ (масс). Основной рудой хрома является хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хромит). Молибден встречается в виде минерала молибденита MoS_2 (молибденовый блеск), а также молибдатов: PbMoO_4 (вульфенит) и MgMoO_4 . Важнейшие вольфрамовые руды – вольфрамит (смесь FeWO_4 и MnWO_4), шеелит CaWO_4 и stolzит PbWO_4 .

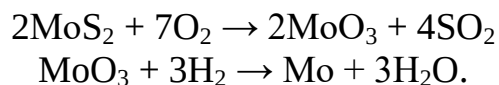
Для получения чистого хрома сначала получают оксид Cr_2O_3 , который затем восстанавливают алюмотермическим способом:



Для целей металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром). Для этого хромистый железняк восстанавливают углем в электрической печи.



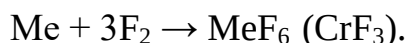
Молибден и вольфрам получают, переводя перечисленные выше минералы в оксиды, из которых металл восстанавливают водородом при высоких температурах:



В виде простых веществ хром, молибден и вольфрам – серовато-белые блестящие металлы. Все они тугоплавки, а вольфрам является самым тугоплавким из металлов ($T_{\text{пл.}} = 3380^\circ\text{C}$).

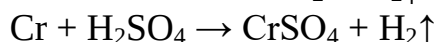
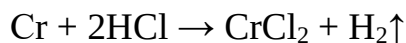
Электропроводность металлов при переходе от хрома к вольфраму в целом увеличивается и составляет для молибдена и вольфрама приблизительно 30% электропроводности серебра. На свойства металлов в большой степени влияют примеси. Так, технический хром – один из самых твердых металлов, в то время как чистый хром пластичен.

Химическая активность в ряду $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ заметно понижается. При обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь со фтором:

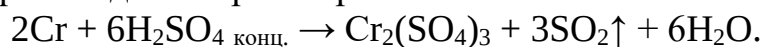


В обычных условиях эти металлы устойчивы к кислороду воздуха и воде.

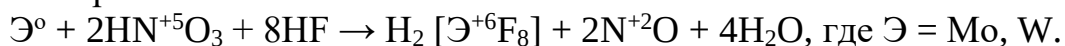
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов хром стоит до водорода между цинком и железом, молибден также до водорода, но недалеко от него, а вольфрам находится после водорода. Поэтому хром вытесняет водород из разбавленных HCl и H_2SO_4 .



В концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 на холоду хром пассивируется. При нагревании хром медленно растворяется в этих кислотах

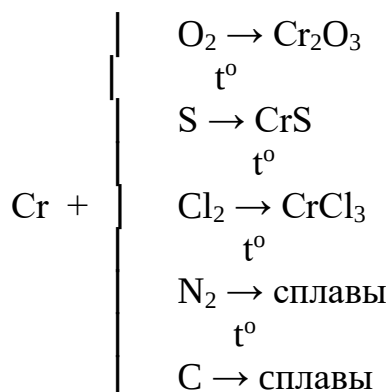


Соляная кислота и разбавленная H_2SO_4 на Mo и W не действуют. Молибден растворяется лишь в горячей конц. H_2SO_4 . Вольфрам растворяется только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот



При высокой температуре, особенно в мелкораздробленном состоянии, Cr , Mo , W довольно легко окисляются многими неметаллами:

t°



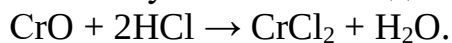
При этом в случае хрома образуются чаще всего соединения с наиболее устойчивой С.О. хрома (+3). При взаимодействии Mo и W с неметаллами, как правило, образуются соединения, в которых С.О. элемента равна +6.

Общим для элементов подгруппы хрома является отсутствие взаимодействия с водородом.

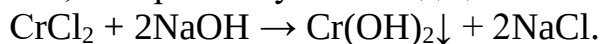
1.Черный оксид хрома (II) CrO получить очень трудно. Он образуется при окислении амальгамы хрома (то есть оксидной пленки нет) воздухом при обычных условиях: $\text{Cr} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}$.

При нагревании окисление продолжается до Cr_2O_3 .

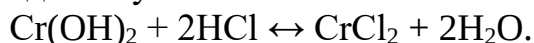
CrO – неустойчивое соединение основного характера:



2.Гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂ – нерастворимое в воде желтое вещество, которое получают подщелачиванием растворов солей хрома (II):

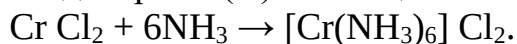


Гидроксид хрома (II) имеет основной характер, то есть взаимодействует только с кислотами и не растворяется в растворах щелочей:



Cr(OH)₂ является слабым основанием.

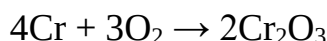
Cr (II) образует ряд комплексов. Для хрома в С.О. +2 характерно координационное число 6. Например, в водных растворах ион Cr^{2+} гидратируется, образуя аквакомплексы синего цвета $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Галогениды хрома (II) поглощают газообразный аммиак, образуя аммиакаты:



У хрома С.О. +3 в соединениях является наиболее устойчивой.

Оксид хрома (III) Cr₂O₃ получают:

а) при накаливании порошка металлического хрома на воздухе:



б) прокаливанием оксида хрома (VI) или бихромата аммония:



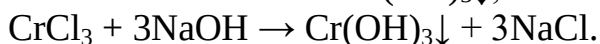
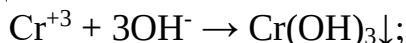
в) при нагревании гидроксида хрома (III):



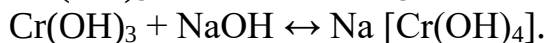
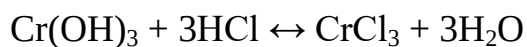
Аморфный оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок. Кристаллическая модификация Cr_2O_3 – черный порошок. Он отличается высокой тугоплавкостью, химически инертен. *В воде, кислотах и растворах щелочей не растворяется.* Однако, при сплавлении оксида Cr (III) со щелочами и основными оксидами образуются соли метакромистой кислоты:



Гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ осаждают из растворов солей хрома (III) щелочами в виде объемистого студенистого серовато-зеленоватого осадка, нерастворимого в воде.

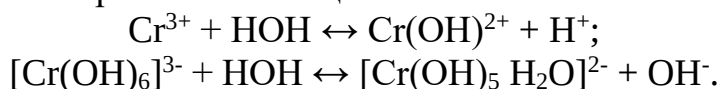


Гидроксид хрома Cr(OH)_3 имеет амфотерный характер и свежеполученный гидроксид хрома (III) легко растворяется в кислотах и в растворах щелочей.

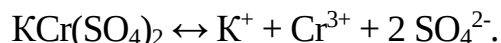


Основные и особенно кислотные свойства гидроксида хрома (III) выражены слабо. Поэтому соли Cr^{+3} подвергаются в растворах

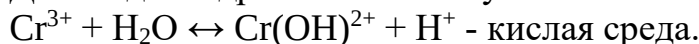
значительному гидролизу, а растворимые хромиты при отсутствии избытка щелочи гидролизуются практически нацело.



Квасцы. Cr (III), как и Al (III), образует с активными металлами и NH_4^+ двойные соли – квасцы. Пример: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Они образуются при взаимодействии растворов $\text{M}_2^{+1}\text{SO}_4$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В растворе эти соли диссоциируют:



Далее идет гидролиз по катиону Cr^{3+} .



Cr (III) как и Cr (II) – активный комплексообразователь.

Координационное число Cr (III) равно 6 и 4.

Примеры: аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – сине-фиолетовый цвет;

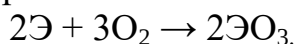
гидроксокомплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – изумрудно-зеленый цвет;

аминокомплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – фиолетовый цвет.

Соединения, в которых С.О. элемента равна +6, наиболее характерна для Mo, W и в меньшей степени для Cr.

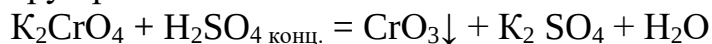
1) оксиды ЭО₃ (CrO_3 , MoO_3 и WO_3).

MoO_3 и WO_3 образуются при накаливании металлов на воздухе:



CrO_3 может быть получен лишь косвенным путем, так как при нагревании Cr в воздухе образуется Cr_2O_3 .

CrO_3 осаждается при добавлении избытка концентрированной H_2SO_4 к насыщенному раствору хромата:

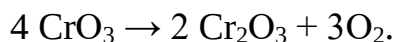


MoO_3 – бесцветные кристаллы;

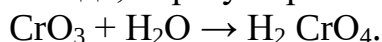
WO_3 – светло-желтые кристаллы;

CrO_3 – темно-красные кристаллы.

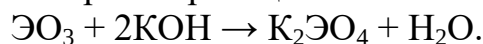
MoO_3 и WO_3 устойчивы и при нагревании в газовую фазу переходят без разложения. При нагревании CrO_3 легко разлагается, выделяя O_2 .



CrO_3 легко растворяется в воде, образуя хромовую кислоту

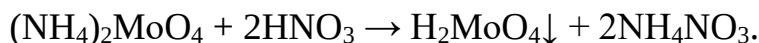


MoO_3 и WO_3 в воде не растворяются. Кислотная природа этих оксидов проявляется при растворении в растворах щелочей:



При этом образуются соли соответственно хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот.

Хромовую кислоту получают, растворяя CrO_3 в H_2O . Молибденовую и вольфрамовую кислоты получают косвенным путем - подкислением растворов их солей:



Сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$ – убывает.

Хромовая кислота H_2CrO_4 – кислота средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$), в свободном состоянии не выделена.

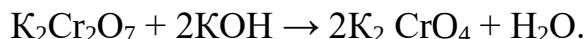
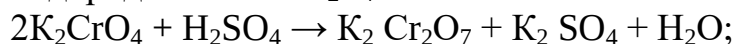
H_2MoO_4 выделена в свободном виде. Это – белый порошок, почти не растворим в воде. Константы первой ступени кислотной и основной диссоциации H_2MoO_4 имеют порядок соответственно 10^{-2} и 10^{-13} .

Большинство солей кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ малорастворимы в H_2O . Хорошо растворяются лишь соли Na^+ и K^+ . Хроматы окрашены в желтый цвет иона CrO_4^{2-} , молибдаты и вольфраматы – бесцветны. Все соли хромовых кислот ядовиты.

При подкислении раствора хромата образуется гидрохромат, который очень неустойчив и, выделяя воду, превращается в бихромат:

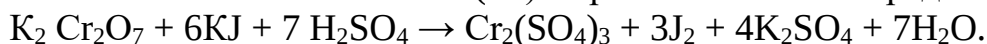


При этом желтая окраска раствора сменяется на оранжевую, характерную для иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это равновесие очень подвижно. Его можно сместить изменением pH среды: прибавление к раствору кислот (ионов H^+) смещает равновесие в сторону образования дихромата, а прибавление щелочи – влево (за счет связывания ионов H^+). Таким образом, в присутствии избытка ионов OH^- в растворе практически существуют только ионы CrO_4^{2-} , а при избытке ионов водорода – ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ значительно сильнее хромовой, $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$. В свободном виде также не выделена.

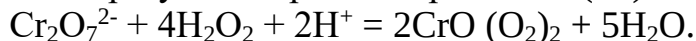
Соединения Cr (VI) – сильные окислители, переходят в окислительно-восстановительных реакциях в производные Cr(III). Наиболее сильно окислительные свойства Cr(VI) выражены в кислой среде.



При этом оранжевый цвет раствора бихромата калия сменяется на зеленый или зеленовато-фиолетовый цвет растворов Cr^{3+} .

В противоположность хрому, окислительные свойства производных Mo(VI) и W (VI) даже в кислой среде проявляются лишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями, например с водородом в момент выделения.

При обработке кислого раствора хромата или дихромата пероксидом водорода образуется пероксид хрома $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ или CrO_5 .



$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ – голубого цвета, в водном растворе нестойк и распадается на кислород и аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Пероксид хрома устойчив в эфире и образует пероксо-комплекс $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$, где L – эфир, пиридин и др.

Пероксид хрома в своем составе содержит две пероксидные группы ($-\text{O}-\text{O}-$), за счет которых проявляет окислительные свойства.

2. Окислительные свойства соединений хрома (VI).

Хром Cr, молибден Mo и вольфрам W d4-элементы, которые в своих природных соединениях проявляют различные степени окисления: хром +3 в хромистом железняке $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, молибден +4 в молибдените MoS, и вольфрам +6 в шеелите CaWO_4 . Степени окисления элементов в их природных соединениях являются наиболее устойчивыми. Кроме наиболее устойчивых хром в своих соединениях имеет степени окисления, равные +2 и +6, молибден +3, +5 и +6, вольфрам +2, +4 и +5.

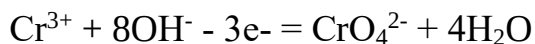
Хром – активный металл (для процесса $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$, $E^\circ = -0,74 \text{ В}$), а молибден и вольфрам – малоактивные металлы: $(\text{MoO}_2/\text{Mo}) = -0,07 \text{ В}$ и $E^\circ = -0,09 \text{ В}$. Все они – устойчивы к коррозии.

При окислении хрома холодной хлороводородной кислотой получается голубой раствор CrCl_2 и выделяется H_2 . При обычных условиях образуется темно-зеленый раствор Cr_3 . Серная и азотная кислоты действуют на металлический хром, как на алюминий. Водными растворами щелочей хром из-за амфотерности своего гидроксида окисляется в гидроксоком – $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ с выделением водорода.

При окислении Cr^{3+} в нейтральной или кислой среде окислительно-восстановительный потенциал процесса



составляет +1,33 В (при стандартных условиях). Поэтому дихромат-ионы в кислой среде являются сильными окислителями. В щелочной среде E° снижается и для процесса

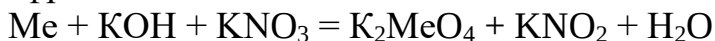


$E^\circ = +0,95 \text{ В}$. Поэтому хром(III) окисляют в хром (VI) в щелочной а хром(VI) восстанавливают в хром(III) в кислой среде.

В нейтральной и щелочной средах хром (VI) существует в виде хромат-анионов CrO_4^{2-} , придающих раствору желтую окраску, а в кислой среде – в виде дихромат-анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжевого цвета

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – двухромовая кислота и ее соли – дихроматы «хромпики» – сильные окислители.

Молибден и вольфрам при повышенной температуре с кислородом образуют MeO_3 . Горячие растворы H_2SO_4 и HNO_3 превращают молибден в осадок молибденовой кислоты $(\text{H}_2\text{MoO}_4)_n$ с выделением SO_2 или NO_2 . В расплавах щелочей с добавлением окислителя (например, KNO_3) Mo и W превращаются в соли своих высших кислот (молибденовой и вольфрамовой) – в молибдаты и вольфраматы:

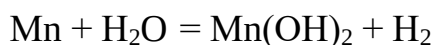


Металлы VIIВ-группы. Марганец Mn, технеций Tc и рений Re – d⁵-элементы, являющиеся тугоплавкими металлами. В природе на долю марганца приходится около 0,1% (масс, доля), на долю рения – только 10⁻⁷%, а технеций получен искусственным путем.

Марганец получают из его природного соединения пиролюзита MnO_2 восстановлением при высоких температурах углеродом. В своих соединениях марганец проявляет следующие степени окисления: +2, +3, +4 (наиболее устойчивая), +6 и +7; технеций +2, +4 и +7 (устойчивая) и рений +3, +4 и +7 (устойчивая).

При описании окислительно-восстановительной способности элементов следует иметь в виду, что элемент, находящийся в степени окисления, которая ниже его устойчивой степени окисления, будет предпочтительнее проявлять восстановительные свойства, теряя электроны и стремясь перейти в устойчивую степень окисления. Элемент же, проявляющий степень окисления, которая выше его устойчивой степени окисления, будет проявлять окислительные свойства, принимая электроны и понижая свою степень окисления. Поэтому соединения марганца(II) и (III) являются преимущественно восстановителями, а соединения марганца(VI) и особенно (VII) – окислителями.

Марганец активнее рения: его $E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,19 \text{ В}$; для перехода рения в устойчивую степень окисления $E^\circ (\text{ReO}_4/\text{Re}) = -0,58 \text{ В}$. Порошок марганца окисляется водой:



Марганец растворяется в хлороводородной, серной и азотной кислотах с образованием солей, содержащих катион Mn^{2+} . В концентрированных серной и азотной кислотах происходит его пассивация из-за возникновения на его поверхности плотной пленки MnO_2 .

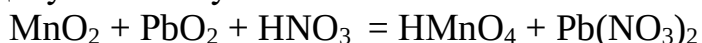
При действии на рений крепкой азотной кислоты образуется рениевая кислота HReO_4 и выделяется NO .

Оксиды марганца имеют различный характер в зависимости от содержания в них кислорода и степени окисления марганца: MnO – основной, Mn_2O_3 и MnO_2 – амфотерные; MnO_3 и Mn_2O_7 – кислотные. MnO_2 в крепких растворах кислот, например H_2SO_4 , растворяется с образованием солей типа $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, которые легко гидролизуются, давая осадок $\text{Mn}(\text{OH})_4$. При сплавлении со щелочью MnO_2 образует соль марганцовистой кислоты – манганит – типа K_2MnO_3 .

При восстановлении водородом MnO_2 переходит в MnO . При осторожном окислении в щелочной среде MnO_2 образует соль зеленого цвета – манганат:

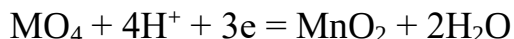


При более сильном окислении в кислой среде MnO_2 превращается в фиолетовую марганцовую кислоту:

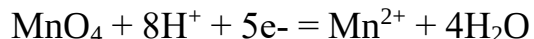


Это сильная кислота, при ее дегидратации образуется Mn_2O_7 , разлагающийся со взрывом на MnO_2 и O_2 . Ее соли – перманганаты – сильные окислители. Перманганат калия KMnO_4 («марганцовка») в зависимости от продукта своего восстановления, на результат которого влияет характер среды, имеет различные значения своих окислительно-восстановительных

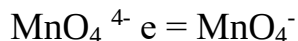
потенциалов. При восстановлении в слабокислой или в нейтральной среде получается устойчивый диоксид MnO_2 и E° имеет максимальное значение +1,69 В:



В сильноокислой среде $E^\circ = +1,51$ В и MnO_4 восстанавливается полнее: до Mn^{2+} :



В щелочной среде $E^\circ = +0,54$ В, и раствор из малинового становится зеленым из-за образования ионов MnO_4^- :



Манганаты неустойчивы и диспропорционируют с образованием перманганат-ионов и осадка диоксида марганца:



Металлы VIIIB-группы (семейство железа). Из-за того, что на десять d-элементов каждого периода в таблице элементов имеется восемь групп, в VIIIB-группе расположены триады металлов: в четвертом периоде – железо Fe, кобальт Co и никель Ni, составляющие «семейство железа»; в пятом периоде рутений Ru, родий Rh, поллодий Pd и в шестом периоде – осмий Os, иридий Ir и платина Pt, образующие «семейство платины».

Железо, кобальт и никель – активные металлы, являющиеся соответственно d^6 -, d^7 - и d^8 -элементами, которые в своих соединениях проявляют следующие степени окисления: железо +2, +3 (наиболее устойчивая) и +6; кобальт и никель +2 (устойчивая), +3 и +4.

Железо корродирует, образуя ржавчину: в сухом воздухе – Fe_2O_3 , а во влажном – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{FeO}(\text{OH})$. Кобальту и никелю устойчивость к коррозии придают плотные пленки оксидов MeO, которыми эти металлы покрываются на воздухе. Мелкораздробленные порошки всех трех металлов – пирофорны, т. е. обладают способностью самопроизвольно возгораться на воздухе.

Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_2$ – слабые основания, а $\text{Me}(\text{OH})_3$ проявляет признаки амфотерности. Поэтому $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с трудом при нагревании можно растворить в концентрированном растворе щелочи с образованием ортоформы гидроксоферрата (III) типа $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, а Fe_2O_3 при сплавлении с сухой щелочью дает мета-форму феррата(III) – K_3FeO_3 или KFeO_2 .

Железо растворяется в кислотах, в которых окислителями являются ионы H^+ (HCl , разбавленная H_2SO_4 и др.), с образованием ионов Fe^{2+} , а в крепкой серной кислоте и в азотной кислоте получают ионы Fe^{3+} . Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо за счет быстрого образования на его поверхности плотной пленки оксида Fe_2O_3 . Кобальт и никель окисляются HCl , H_2SO_4 и HNO_3 до ионов Me^{2+} .

Железо при сплавлении с неметаллами, имеющими невысокую электроотрицательность (с бором, углеродом, кремнием, фосфором и т. п.), образует твердые растворы.

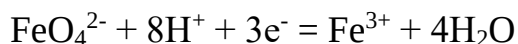
Металлические Fe, Co и Ni образуют с оксидом углерода CO – устойчивые комплексы – карбонилы (см. гл. 5; 5.2). В комплексных

соединениях ионы Me^{2+} и Me^{3+} проявляют к. ч. = 6, например $K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая соль); $K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия (красная кровавая соль).

При сплавлении Fe_2O_3 с окислителями (например, KNO_3) в присутствии щелочи образуется соединение железа, в котором его степень окисления равна +6 – феррат(VI):



K_2FeO_4 – сильный окислитель. В подкисленном растворе для процесса его восстановления



E° более +1,9 В. K_2FeO_4 – неустойчив и диспропорционирует, разлагаясь на $KFeO_2$ и O_2 .

3. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

Побочная подгруппа VIII группы периодической системы охватывает три тройки (*триады*) d-элементов. Первую триаду образуют элементы железо, кобальт и никель, вторую триаду – рутений, родий и палладий, третью – осмий, иридий и платина. d-Элементы VIII группы делятся также еще на 3 подгруппы: подгруппа железа, подгруппа кобальта и подгруппа никеля.

Опыт показывает, что по свойствам Fe, Co, Ni, относящиеся к первой триаде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в семейство железа. Остальные шесть d-элементов VIII группы также имеют много общих свойств и в природе всегда встречаются вместе, поэтому их объединяют в семейство платиновых металлов.

Наблюдается общая для всех d-элементов закономерность, а именно: в пределах каждой подгруппы (подгруппы железа, кобальта и подгруппы никеля) радиусы атомов сверху вниз увеличиваются, но незначительно. При этом в каждой подгруппе радиусы атомов элементов семейства платиновых металлов (рутения и осмия; родия и иридия; палладия и платины) практически одинаковы. Энергия ионизации ($E_{\rightarrow \rightarrow^+}$) в каждой подгруппе сверху вниз, в общем, возрастает, вследствие чего химическая активность элементов в этом же ряду уменьшается. Восстановительная способность элементов в каждой подгруппе сверху вниз уменьшается: элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) в ряду стандартных электродных потенциалов (E° , в) стоят до водорода, а все элементы семейства платиновых металлов – после водорода.

В соединениях d-элементы VIII группы проявляют переменную степень окисления (от 0 до +8). Для элементов семейства железа характерны С.О. равные +2 и +3 (для железа еще +6). Для платиновых металлов наиболее типичные соединения, в которых их степень окисления равна +4, для

палладия и платины характерна еще С.О. равная +2, а для осмия и рутения +8.

Характер связи d-элементов VIII группы в соединениях с другими элементами определяется во многом степенью окисления элемента: от преимущественно ионного характера для низких степеней окисления до ковалентного в случае высоких С.О. Так, для железа (II) характерны в основном ионные соединения (FeSO_4 , FeCl_2), железо (VI) встречается лишь в виде оксоанионов – FeO_4^{2-} .

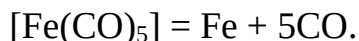
Железо – самый распространенный после алюминия металл: на его долю приходится около 1,5% атомных (или 4% массовых) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. Химически чистое железо находят лишь в метеоритах. К важнейшим рудам железа относятся магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 , пирит или железный колчедан FeS_2 и др.

Содержание кобальта в земной коре – 0,001% (атомный), а содержание никеля в земной коре – 0,003%. Кобальт и никель встречаются в природе в виде соединений с мышьяком и серой.

Ядро земли, по мнению ученых, состоит из железа и никеля.

Химически чистое железо можно получить электролизом водных растворов его солей (сульфатов и хлоридов). Очень чистое железо получается при термическом разложении без доступа воздуха пентакарбонила железа:



Железо можно получить также восстановлением оксидов железа водородом или алюминием:



Получение чистых Co и Ni довольно затруднительно. В результате ряда операций получают оксиды, которые затем восстанавливают углем, водородом, иногда методом алюмотермии:



Особо чистый кобальт и никель получают электролизом раствора сульфата кобальта или никеля, а также термическим разложением карбониллов кобальта или никеля:

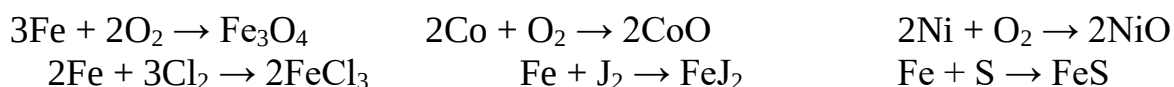


Это – металлы с характерными металлическими свойствами: металлический блеск, тугоплавки, прочны. Железо и никель относительно мягки. По сравнению с железом кобальт более тверд и хрупок. Железо относительно легко проводит электрический ток (около 19% электропроводности серебра). Электропроводность и теплопроводность кобальта и никеля примерно в 7 раз ниже, чем у серебра.

Для элементов семейства железа особенно характерны ферромагнитные свойства. Кроме притягивания магнитом, важная

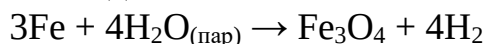
особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что под действием электрического тока они сами становятся магнитами.

По химическим свойствам железо, кобальт и никель являются металлами средней активности, причем активность уменьшается в ряду $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. В отсутствие влаги они довольно устойчивы и при обычных условиях заметно не реагируют даже с такими типичными неметаллами, как O_2 , S , Cl_2 , Br_2 . Но при нагревании, особенно в мелкораздробленном состоянии, взаимодействие идет довольно энергично почти со всеми неметаллами:

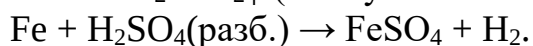
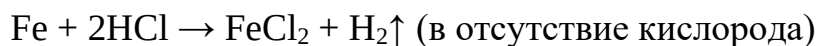


При взаимодействии с углеродом, кремнием, фосфором и азотом при нагревании образуются соответственно Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , Fe_4N .

С водой при обычных условиях элементы семейства железа не взаимодействуют. При сильном нагревании железо постепенно вытесняет из воды водород, превращаясь в оксид:



С водородом элементы семейства Fe не реагируют. В ряду стандартных электродных потенциалов металлов Fe, Co, Ni стоят до водорода, поэтому взаимодействуют с разбавленными кислотами с выделением водорода, причем активность уменьшается при переходе от Fe к Ni.



В умеренно концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 железо окисляется до Fe (III):



В концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 на холоду железо, кобальт и никель пассивируются.

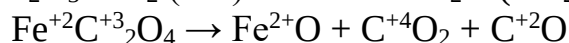
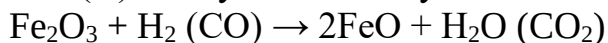
В обычных условиях в растворах щелочей все три металла не растворяются, но с горячим концентрированным раствором NaOH железо реагирует.



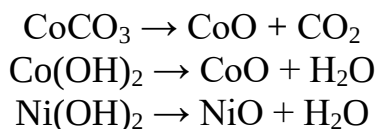
Соединения типа Э(II), то есть С.О. = +2.

Такая С.О. характерна для всех элементов семейства железа.

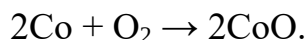
Эти оксиды (FeO – черного цвета, CoO – серо-зеленого цвета и NiO – зеленого цвета) практически не растворимы в воде. Оксид железа (II) может быть получен нагреванием Fe_2O_3 в токе H_2 (или CO) или путем термического разложения оксалата железа (II) в отсутствие воздуха.



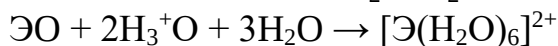
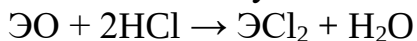
CoO и NiO получают разложением гидроксидов и карбонатов:



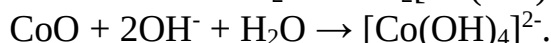
Оксид Co(II) образуется также при взаимодействии простых веществ:



Оксиды FeO, CoO, NiO взаимодействуют легко с кислотами

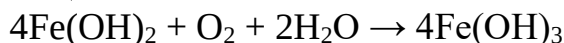


FeO и CoO при кипячении растворяются еще в концентрированных растворах щелочей, проявляя слабо амфотерный характер



Так как оксиды ЭО в H₂O не растворяются, гидроксиды получают косвенным путем. Общим методом получения Э(OH)₂, является взаимодействие растворов солей Э(II) и щелочей: $\text{Э}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Э(OH)}_2\downarrow$.

Образующиеся при этом объемистые осадки – белый Fe(OH)₂, розовокрасный Co(OH)₂ и зеленый Ni(OH)₂ – сильно отличаются друг от друга по отношению к кислороду воздуха. В то время как Ni(OH)₂ с ним не реагирует, а Co(OH)₂ окисляется лишь медленно, гидроксид Fe(OH)₂ быстро переходит в Fe(OH)₃ бурого цвета.



В воде все эти гидроксиды Э(OH)₂ не растворяются, но легко растворяются в кислотах $\text{Э(OH)}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{ЭCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

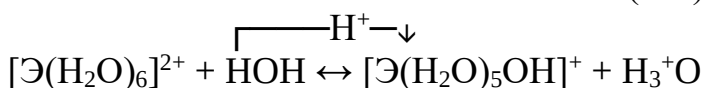
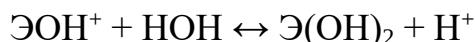
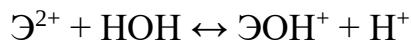
Ион Э²⁺ в растворе находится в виде аквакомплексов $[\text{Э(OH}_2)_6]^{2+}$.

Fe(OH)₂ и Co(OH)₂ проявляют амфотерные свойства, так как при кипячении растворяются в концентрированных растворах щелочей:



Ni(OH)₂ в растворах щелочей не растворяется, проявляя лишь основные свойства.

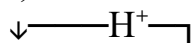
Образуемые ионами Э²⁺ соли сильных кислот (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ и др.) почти все хорошо растворяются в воде. В водных растворах подвергаются гидролизу, так как Э(OH)₂ – слабые основания.

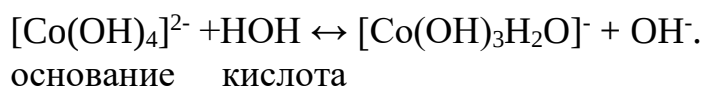


кислота основание

Реакция среды кислая.

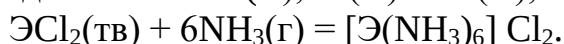
Производные анионных комплексов железа и кобальта ферраты (II) и кобальтаты (II) водой полностью гидролизуются



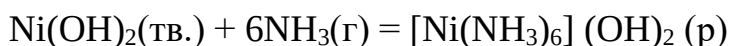


К труднорастворимым солям относятся многие соли сравнительно слабых кислот, в частности производные анионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-} .

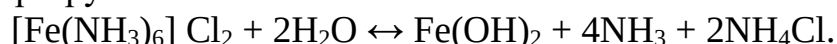
Железо, кобальт и никель в степени окисления +2 образуют **множество комплексов**. Для железа (II) наиболее типично координационное число 6, для кобальта (II) устойчивы координационные числа 6 и 4 и для никеля (II) также 6. Выше уже говорилось о катионных аквакомплексах этих элементов $[\text{Э}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Из катионных комплексов Э^{2+} известны также аминокомплексы $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Аммиакаты образуются при взаимодействии аммиака с безводными соединениями Fe(II), Co(II) и Ni(II), например:



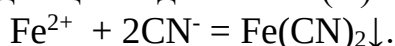
За счет образования аммиакатов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ легко растворяется в присутствии аммиака и солей аммония:



Аммиакаты железа (II), кобальта (II) и никеля (II) устойчивы лишь в твердом состоянии и при большом избытке NH_3 . При растворении в воде аммиакаты легко разрушаются:



Из анионных комплексных соединений железа важное значение имеет $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ («желтая кровяная соль»). Получается она при действии на растворы солей железа (II) растворимых цианидов (например, KCN). Вначале образуется белый осадок цианида железа (II):



В избытке KCN осадок растворяется с образованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



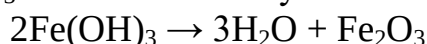
При растворении в воде комплексная соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{нест}} = 4 \cdot 10^{-36}$)

Соединения типа Э(III), то есть С.О.=+3.

Такая степень окисления наиболее характерна для Fe.

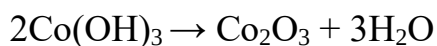
При этом в ряду Fe – Co – Ni степень окисления равная +3 для элементов становится все менее характерной. Производные Fe^{+2} и Fe^{+3} приблизительно одинаково многочисленны как среди простых, так и среди комплексных соединений. Для Co^{+3} известно много прочных комплексов, но лишь очень немного малоустойчивых простых солей. Наконец для Ni^{+3} известны лишь единичные комплексные производные.

Из этих оксидов в обычных условиях устойчив лишь Fe_2O_3 . Буро-красный порошок Fe_2O_3 может быть получен обезвоживанием его гидрата:

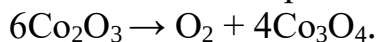


Кроме того, Fe_2O_3 встречается в природе в виде гематита Fe_2O_3 .

Co_2O_3 и Ni_2O_3 можно получить дегидратацией $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ в специальных условиях:



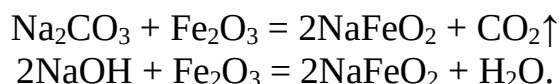
Co_2O_3 и Ni_2O_3 – неустойчивые соединения, легко разлагаются. Так, Co_2O_3 легко выделяет O_2 с переходом в Co_3O_4 :



Fe_2O_3 растворяется в кислотах с образованием светло - фиолетовых аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются оксоферраты (III) или ферриты (соли железистой кислоты HFeO_2):



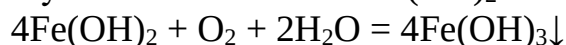
Ni_2O_3 и Co_2O_3 , растворяясь в кислотах, проявляют окислительные свойства, окисляя соляную кислоту до хлора, а из кислородсодержащих кислот выделяют O_2 .



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ получается при действии щелочей на растворы солей железа (III).

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ - бурый осадок, в воде практически нерастворим.

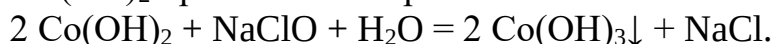
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно получить и окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$



$\text{Co}(\text{OH})_3$ можно получить окислением кислородом воздуха гидроксида $\text{Co}(\text{II})$:



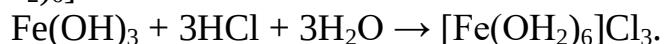
Окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха происходит гораздо медленнее, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Однако в присутствии сильных окислителей (NaClO) окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ протекает быстрее:



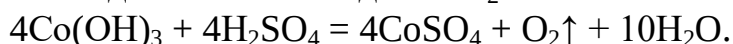
Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха не окисляется, поэтому черный $\text{Ni}(\text{OH})_3$ образуется при действии щелочей на соли никеля в присутствии сильных окислителей:



Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



При взаимодействии $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и кислородсодержащих кислот соли Э^{3+} не образуются, а происходит восстановление Co^{+3} и Ni^{+3} до степени окисления +2 с выделением свободного O_2 :



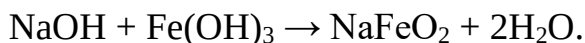
Из HCl выделяется Cl_2 :



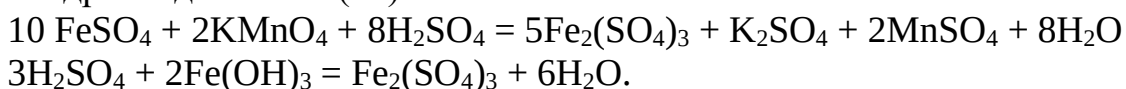
Свежеполученный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заметно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя гексагидроксоферраты (Ш).



При сплавлении со щелочами образуются оксоферраты (Ш), называемые ферритами:

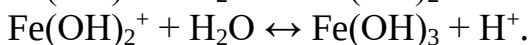
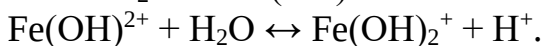
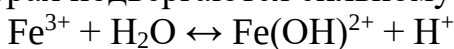


Соли $\text{Fe}(\text{III})$ получают окислением соответствующих солей $\text{Fe}(\text{II})$ азотной кислотой или H_2O_2 , KMnO_4 , Cl_2 и др., а также растворением в кислотах гидроксида железа (Ш).



Большинство солей хорошо растворимо в воде.

Так как основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выражены очень слабо, соли Fe^{3+} в растворах подвергаются сильному гидролизу:



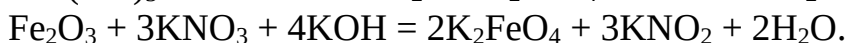
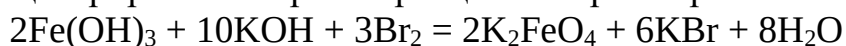
Соль $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ еще сильнее подвергается гидролизу.

Сульфат железа (Ш) с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли – квасцы, например, железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хорошо растворимые в воде кристаллы.

Соединения типа Э(VI).

Степень окисления +6 характерна лишь для Fe и проявляется в анионах FeO_4^{2-} .

FeO_3 и H_2FeO_4 (железная кислота) не получены, а соли (ферраты) выделены. Их можно получить при окислении Fe или соответствующих соединений в концентрированном растворе щелочи при нагревании:



Все ферраты являются очень сильными окислителями, особенно в кислой среде:



Содержание в живом организме и биологическое действие

Общее содержание железа в организме человека составляет около 4,5-5 г (0,007%). Из этого количества 57% находится в гемоглобине крови, 23% – в тканях и тканевых ферментах, а остальные 20% – депонированы в печени, селезенке, костном мозге и представляют собой "физиологический резерв" железа. Железо является жизненно необходимым элементом для организма. Оно входит не только в состав кровяного пигмента гемоглобина, но также и в состав протоплазмы всех клеток. Гемоглобин играет чрезвычайно важную роль в дыхательной функции крови. В состав гемоглобина входит атом двухвалентного железа, который, присоединяя кислород, превращает гемоглобин в оксигемоглобин. Это очень непрочное

соединение, легко диссоциирующее на гемоглобин и кислород. Железо, необходимое для синтеза гемоглобина, доставляется белком ферритином, находящимся в селезенке, печени, костном мозге. Железо также входит в состав цитохромов (сложные белки, относящиеся к классу хромопротеидов), участвующих в процессах тканевого дыхания. При недостатке железа в организме развивается железодефицитная анемия (малокровие). Даже незначительный дефицит железа ведет к утомлению, ухудшению способностей к обучению, ослаблению иммунной системы, снижению температуры тела, поседению волос, повышению ломкости ногтей, потере физической силы и выносливости, а также уменьшению выработки тиреоидного гормона. Рак желудка также связан с истощением запасов железа в организме. У женщин на истощение запасов железа может указывать постоянная неспособность сбрасывать лишний вес, связанная с пониженной активностью щитовидной железы. Кобальт принимает участие в процессе кроветворения, входит в состав витамина В₁₂ (цианокобаламина), многих важных ферментов. Кобальт необходим для усвоения железа. Органические соединения кобальта оказывают благоприятное влияние на иммунную активность. В организме взрослого человека около 1,2 мг ($2 \cdot 10^{-6}\%$) кобальта. Дефицит кобальта – это всегда дефицит витамина В₁₂, который вызывает злокачественную бессонницу, астму, невралгию и другие "злокачественные" заболевания. Назойливый звон и хронический шум в ушах, вызывающий потерю слуха, очень часто совпадает с дефицитом кобальта. У людей с диагнозом "депрессия" в крови отмечены крайне низкие показатели кобальта. Дефицит кобальта вызывает высокую частоту заболеваний эндокринной системы, особенно в районах с дефицитом кобальта в питании (наибольший дефицит кобальта выявлен в Латвии и Ярославской области). Подобная закономерность выявлена и в отношении системы кровообращения, рост заболевания которой, как правило, сопровождается дефицитом кобальта. Запущенные случаи дефицита кобальта вызывают разрушение слизистой желудка, малокровие, дистрофию костей и нарушения в печени. Недостаточности кобальта особенно подвержены курильщики, вегетарианцы и пожилые люди, а также все, кто страдает хроническим расстройством стула. Ведущую роль в обмене никеля в организме человека играют два белка: никельсодержащий гликопротеид (богатый аминокислотой гистидином) и никелеплазмин (относится к альфа 2-глобулинам). У человека этот белок содержит до 43% всего никеля плазмы крови. Никель участвует в гормональной регуляции организма и входит в состав ключевых ферментов. Уникальна способность никеля влиять на продукцию специальных транспортных белков, ответственных за транспорт большинства микроэлементов. Никель входит в состав факторов роста, управляющих процессами регенерации тканей, а также созреванием и дифференцировкой тканей плода. Соединения никеля управляют процессами кроветворения путем контроля обмена железа в организме (в том числе никель контролирует процессы всасывания железа в пищеварительном

тракте). Никель является структурным компонентом внутренних перегородок в клетках нашего организма и отвечает за их стабильность. Никель отвечает за регуляцию противоопухолевого иммунитета, так как дефицит никеля вызывает снижение активности специальных клеток. Эти иммунные клетки (никель-зависимые Т лимфоциты) выступают активаторами иммунных белков (цитокинов), запускающих ряд важнейших этапов иммунного ответа. Из органов человека наиболее богаты никелем печень, поджелудочная железа и гипофиз. Никель избирательно концентрируется в substantia nigra головного мозга. Средний пищевой рацион человека должен содержать не менее 20 мг железа. Всасывание железа происходит преимущественно в 12-перстной кишке, но в условиях дефицита железа в организме может всасываться уже в желудке, из тонких кишок и даже из толстой кишки. Железо выделяется с мочой (около 0,5 мг в сутки), а также потовыми железами. Суточная потребность в кобальте 14-78 мкг. Из пищи мы получаем в лучшем случае 3-4 мкг в сутки. К продуктам, наиболее богатым кобальтом, относятся печень, бобовые, молоко, мясо, рыба, свекла, салат, перушка, малина и черная смородина, но, к сожалению, низкое содержание кобальта в почвах, подвергающихся интенсивной агротехнике, не позволяет рассматривать эти продукты питания как надежные источники кобальта.

Избыток Fe, Co, Ni

Избыток железа и его проявления:

Железо, подобно большинству тяжелых металлов, оказывает резорбтивно-токсическое действие на организм только при введении его в кровь или под кожу. Отравление возможно при лечении препаратами железа. Явления отравления железом выражаются рвотой, диареей (иногда с кровью), падением АД, параличом ЦНС и воспалением почек. При лечении железом могут развиваться запоры, так как железо связывает сероводород, что ослабляет моторику кишечника.

Избыток кобальта и его проявления:

Избыток кобальта возникает при постоянном злоупотреблении инъекциями витамина B12 и пивом (ежедневное употребление в больших количествах). Избыток кобальта вызывает алергодерматозы и астматические бронхиты, "кобальтовую миокардиодистрофию" и гиперплазию щитовидной железы ("болезнь любителей пива").

Избыток никеля и его проявления:

Токсическое действие никеля проявляется при вдыхании никелевой пыли. Отмечаются носовые кровотечения, "никелевая экзема" и "никелевая чесотка". Особенно токсичен карбонил никеля Ni(CO)₄. При невысоких его концентрациях наблюдаются головные боли, при высоких – тошнота, рвота, одышка, повышение температуры по типу "литейной лихорадки", нарастание сердечной слабости, синюшность кожных покровов. Смерть наступает на 10–14 день.

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

1. Лабораторная работа 1. Общая характеристика водорода
2. Лабораторная работа 2. «Элементы VII А группы (галогены)»
3. Лабораторная работа 3. «Элементы VI А группы (халькогены)»
4. Лабораторная работа 4. «Кислородосодержащие соединения азота»

Лабораторная работа №1. Общая характеристика водорода

Опыт № 1. Проверка водорода на чистоту

(Наденьте очки или маску!) Работа с водородом требует большой осторожности. Водород горюч и в смеси с кислородом или воздухом образует взрывчатую смесь в широком интервале концентраций. Все опыты с водородом проводите только в очках или маске под наблюдением преподавателя.

Если водород необходимо нагреть в приборе или поджечь на выходе из него, вначале следует вытеснить из прибора воздух, а затем проверить водород на чистоту, т. е. убедиться в отсутствии в нем примеси кислорода.

Для проверки водорода на чистоту приготовьте две небольшие пробирки (рисунок 1). Наденьте на газоотводную трубку 2 из пробирки 1 с гранулированным цинком и кислотой сухую пробирку 3, через 5 – 10 с. медленно снимите ее и немедленно закройте отверстие пробирки большим пальцем. Поставьте на ее место вторую пробирку 4.

Поднесите заполненную водородом пробирку 3, перевернутую вверх дном, к пламени горелки (рис. 1 б) и откройте ее в непосредственной близости от пламени (горелку держите вдали от прибора с водородом!). Если водород чистый, то он загорается со слабым глухим звуком «п-па», а если загрязнен кислородом, то взрывается или сгорает со звонким свистящим звуком. Проверку чистоты выделяющегося водорода проводите со сменой пробирок до тех пор, пока собранный газ не будет загораться без свистящего звука (минимум две пробы!).

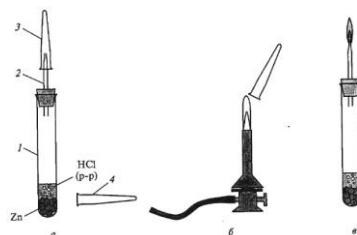


Рисунок 1. Получение водорода и проверка его на чистоту: а – заполнение пробирки водородом; б – проверка на чистоту; в – горение водорода (1 – пробирка; 2 – трубка; 3, 4 – пробирки для проверки водорода на чистоту)

Только, убедившись в чистоте выделяющегося водорода, можно с разрешения преподавателя поджечь его на выходе из газоотводной трубки прибора (рис. 1 в) и/или начать нагревание реакционной части прибора, заполненного водородом.

Для поджигания водорода *не используйте газовую горелку!*

Опыт № 2. Получение водорода

(Наденьте очки или маску!)

Действие металла на кислоту. Поместите в пробирку пять-восемь кусочков гранулированного цинка, прилейте 5 мл 20%-ного раствора соляной или серной кислоты и закройте пробирку пробкой с оттянутой газоотводной трубкой (рис. 1а). При использовании серной кислоты проверьте, как влияет на скорость выделения водорода добавление в реакционную смесь раствора сульфата меди, медных стружек или кристаллического хлорида натрия.

Проверьте водород на чистоту. Убедившись в чистоте выделяющегося водорода (под наблюдением преподавателя), подожгите его на выходе из газоотводной трубки.

Подержите над пламенем перевернутую холодную стеклянную воронку. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. После завершения эксперимента погасите пламя (накройте пламя пробиркой для сбора водорода) и разберите прибор. Цинк промойте и сдайте лаборанту.

Действие алюминия на щелочь. (Опыт проводите в вытяжном шкафу, наденьте очки! Реакция может идти очень бурно. Заранее подготовьте стакан с холодной водой!). Очистите поверхность алюминия наждачной бумагой или скальпелем от оксидной пленки, разрежьте на кусочки и поместите в пробирку, прилейте 2-3 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия. Если реакция долго не начинается или идет слишком медленно, подогрейте пробирку в стакане с теплой водой. Если реакция идет слишком бурно, то для замедления реакции рекомендуется охладить пробирку в стакане с холодной водой. После проверки водорода на чистоту подожгите его. Напишите уравнения реакций.

Действие металла на воду. Закройте большим пальцем заполненную водой до краев маленькую пробирку 1, переверните ее и опустите в кристаллизатор 3 с водой (рисунок 2). Подведите под пробирку при помощи пинцета 2 маленький кусочек кальция, завернутый в марлю. Заполните пробирку выделяющимся газом, закройте под водой большим пальцем и поднесите к пламени горелки. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

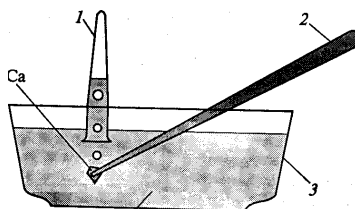


Рисунок 2. Получение водорода действием металла на воду:
1 – пробирка; 2 – пинцет; 3 – кристаллизатор с водой

Опыт № 3. Восстановление водородом оксидов металлов

(Наденьте очки или маску!)

Для восстановления водородом рекомендуется использовать оксиды меди, свинца, висмута, кадмия.

Соберите прибор (рисунок 4), состоящий из колбы Вюрца 1 с длинной воронкой 2, доходящей практически до дна колбы, и реакционной трубки 3, которую установите с небольшим наклоном в сторону выхода газа из прибора. Колбу Вюрца заполните примерно на четверть гранулированным цинком. В расширенную часть реакционной трубки внесите $\sim 0,3$ г оксида металла, взвешенного с точностью $\pm 0,01$ г. Реакционную трубку закройте пробкой с изогнутой вверх Г-образной трубкой с оттянутым кончиком 4, внутрь которой предварительно помещены кусочек медной сетки или полоска фольги, свернутая спиралью.

Проверьте надежность всех соединений.

Налейте в колбу Вюрца 1 через воронку 2 немного 20%-ного раствора соляной или серной кислоты, чтобы конец воронки 2 погрузился в кислоту примерно на 10 мм. При использовании серной кислоты для ускорения реакции, если необходимо, добавьте немного раствора сульфата меди. Проверьте прибор на герметичность. Для этого закройте выход из трубки 4 короткой резиновой трубкой с пробкой или с зажимом (см. рисунок 3). Прибор герметичен, если кислота из колбы 7 поднимается по воронке 2.

Убедитесь в чистоте выделяющегося водорода (под наблюдением преподавателя!). Проверив чистоту водорода, подожгите его на выходе из газоотводной трубки 4 (см. рисунок 3).

Осторожно прогрейте среднюю часть реакционной трубки в районе утолщения, а затем сильно нагрейте ту часть трубки, где находится оксид меди. Следите за тем, чтобы пламя горящего водорода сильно не уменьшалось, для этого своевременно добавляйте кислоту по мере ее расходования небольшими порциями в колбу Вюрца 1 через воронку 2. Если пламя погаснет, то немедленно прекратите нагревание, охладите прибор в токе водорода и лишь затем (в присутствии преподавателя) вновь проверьте водород на чистоту и продолжите опыт.

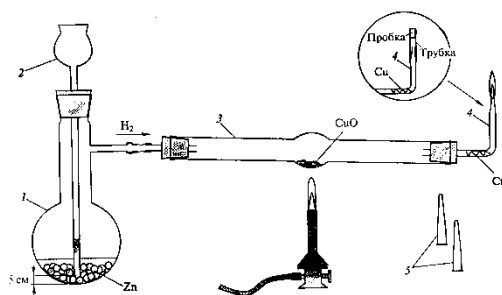


Рисунок 3. Прибор для восстановления оксидов металлов водородом (проверка герметичности прибора):

1 – колба Вюрца; 2 – воронка; 3 – реакционная трубка; 4 – Г-образная трубка с оттянутым кончиком; 5 – пробирки

По завершении восстановления оксида отключите газовую горелку и охладите реакционную трубку до комнатной температуры в токе водорода. Погасите пламя горящего водорода и разберите прибор (огонь вблизи не зажигать!). Оставшийся непрореагировавший цинк промойте водой и сдайте лаборанту.

(Ток водорода можно прекратить только после охлаждения реакционной трубки до температуры, близкой к комнатной!)

Лабораторная работа 2. «Элементы VII А группы (галогены)»

Опыт № 1. Галогены

(Опыты с галогенами выполняют только в вытяжном шкафу, в маске или очках и с разрешения преподавателя. Опыты с бромом проводят под наблюдением преподавателя в защитных перчатках и очках.)

Для нейтрализации свободных галогенов рекомендуется использовать кальцинированную соду – карбонат натрия.

Продукты реакции, содержащие свободные галогены сливают в специальные емкости (ни в коем случае не выливают в раковину!), расположенные в вытяжном шкафу. Реакционный сосуд затем два – три раза ополаскивают небольшими порциями воды (в вытяжном шкафу!), а промывные воды также сливают в эти емкости. После последнего ополаскивания реакционный сосуд промывают раствором соды. Содовый раствор можно вылить в раковину под тягой, а прибор вынести из вытяжного шкафа.

Хлор – ядовитый зеленовато-желтый газ. Вдыхание небольших количеств вызывает кашель, при вдыхании больших количеств возможны тяжелые последствия, в том числе воспаление и отек легких. При тяжелом отравлении хлором до прибытия врача необходим покой и свежий воздух.

При несильном отравлении пострадавшего выводят на свежий воздух до полного исчезновения симптомов отравления.

Бром – тяжелая жидкость, образующая темно-красные пары, способные вызвать отравление, слезотечение, удушье и поражение дыхательных путей. Попадание жидкого брома на кожу приводит к образованию труднозаживающих язв. Наливать бром в пробирки и капельные воронки следует осторожно через воронку в защитных перчатках и очках под наблюдением преподавателя. Для нейтрализации попавшего на кожу брома рекомендуется использовать 2–3%-ный раствор тиосульфата натрия. При случайном вдыхании паров брома необходимы покой, вдыхание паров разбавленного (2%-ного) раствора аммиака или паров этанола и свежий воздух.

Йод – кристаллическое вещество. Пары йода, темно-фиолетового цвета, имеют неприятный запах, похожий на запах хлора, раздражающе действуют на слизистые оболочки. Для нейтрализации йода используют тиосульфат натрия.

Опыт № 2. Получение галогенов

Реакции образования хлора

В качестве индикатора выделения газообразного хлора используйте полоску фильтровальной бумаги, смоченную каплей раствора йодида калия (рисунок 5).

1. Поместите в пробирку несколько кристалликов перманганата калия и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Прделайте следующие опыты и ответьте на вопросы.

А. Поднесите к пробирке полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором йодида калия. Как изменяется окраска йодида калия при действии хлора? Напишите уравнения реакций.

Б. Подкислите раствор йодида калия на фильтровальной бумаге каплей концентрированной соляной кислоты и поднесите к пробирке с выделяющимся хлором. Что наблюдаете? Отметьте отличия от предыдущего опыта. Напишите уравнения реакций.

В. Смочите полоску фильтровальной бумаги раствором бромида калия и поднесите к пробирке с выделяющимся хлором. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Г. Какой цвет приобрел раствор в пробирке после прекращения выделения хлора? Слейте раствор в другую пробирку и разбавьте водой. Что могло содержаться в растворе? Отметьте изменение цвета.

Д. Какой цвет имеет оставшееся в пробирке твердое вещество? Добавьте к нему дистиллированной воды и отметьте окраску раствора.

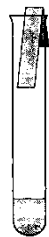


Рисунок 5. Анализ состава газовой среды с помощью индикаторной бумаги

1. Чем может быть обусловлена окраска раствора? Будет ли отличаться по результатам последний эксперимент, если перманганат калия предварительно тщательно растереть?

2. В пробирку поместите небольшое количество оксида марганца (IV) и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Отметьте выделение хлора. Какую окраску приобрел раствор в пробирке по завершении реакции? Небольшое количество образовавшегося раствора перелейте в другую пробирку и разбавьте водой. Отметьте изменение цвета. Что могло содержаться в растворе? Напишите уравнения реакций.

3. Поместите в пробирку немного тщательно растертого дихромата калия и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Если признаков химической реакции нет, пробирку слегка подогрейте в пламени газовой горелки. Определите, выделяется ли хлор в этом случае. Напишите уравнения реакций.

4. Поместите в пробирку немного хлорной извести и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

5. Внесите в пробирку небольшое количество хлората калия и добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

6. Поместите в пробирку немного сухой смеси хлорида натрия и оксида марганца (IV) и из пипетки осторожно добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты. Смесь слегка подогрейте. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Опыт № 3. Получение хлора

Получение хлора действием соляной кислоты на перманганат калия. Хлор, получаемый действием соляной кислоты на перманганат калия, содержит газообразные примеси хлороводорода и воды, а также мелкие капли раствора перманганата калия (аэрозоля), увлекаемые из зоны реакции током газа. Общая схема прибора приведена на рисунке 6.

В колбу Вюрца 1 поместите 10-15 г тщательно растертого в фарфоровой ступке перманганата калия и смочите небольшим количеством воды

(1–2 мл). В капельную воронку 2 налейте под наблюдением преподавателя концентрированной соляной кислоты не более $\frac{2}{3}$ объема. (Убедитесь, что используете именно соляную кислоту, а не серную, так как ошибка может привести к взрыву.)

При необходимости очистки от аэрозольных частиц присоедините к колбе Вюрца 7 маленькую трубку (прямую с расширением в средней части 3 или U-образную 4) с помещенным в нее небольшим неплотным фильтром из хлопковой или стеклянной ваты. Для поглощения примесей хлористого водорода пропустите хлор через промывалку с водой 5, а для осушки – через одну или две промывалки 7 с концентрированной серной кислотой. Степень очистки и осушки хлора и, соответственно, комплектация прибора определяются потребностями опыта.

(Во избежание попадания концентрированной серной кислоты на перманганат калия, промывалка с серной кислотой должна быть отделена от колбы Вюрца пустой предохранительной промывалкой 6, установленной обратным ходом.)

Для получения равномерного тока хлора медленно приоткройте кран капельной воронки 2 и добавляйте по каплям концентрированную соляную кислоту к перманганату калия. Скорость выделения хлора в склянку 9 по газоотводящей трубке установите по скорости пробулькивания хлора через промывалки (обычно рекомендуется 1–2 пузырька в секунду).

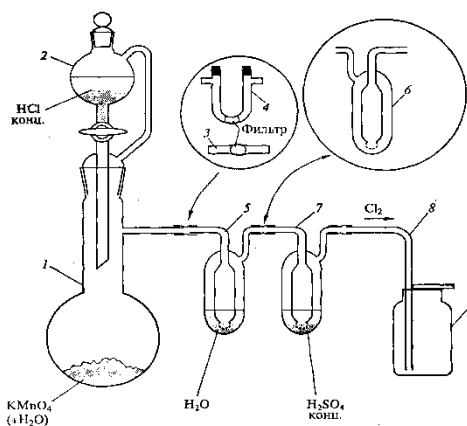


Рисунок 6. Прибор для получения хлора:

1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4 – фильтры; 5 – промывалка с водой; 6 – предохранительная пустая промывалка; 7 – промывалка с серной кислотой; 8 – газоотводящая трубка; 9 – склянка.

Получение хлора действием соляной кислоты на оксид марганца (IV). В колбу Вюрца 1 (рисунок 7) поместите 20 г оксида марганца (IV). Для очистки получаемого хлора на выходе колбы присоедините последовательно две промывалки: одну 3 – с водой, а вторую 4, если это необходимо, – с концентрированной серной кислотой. С помощью резиновой пробки в горло колбы Вюрца поместите длинную воронку 2 так, чтобы ее конец немного (на

5-10 мм) не доставал дна колбы. Колбу Вюрца закрепите в лапке штатива над асбестовой сеткой или стеклокерамической пластиной. Через воронку налейте концентрированную соляную кислоту в колбу в таком количестве, чтобы уровень жидкости закрывал конец воронки для хлора. Когда ток газа замедлится, осторожно подогрейте колбу пламенем газовой горелки через асбестовую сетку.

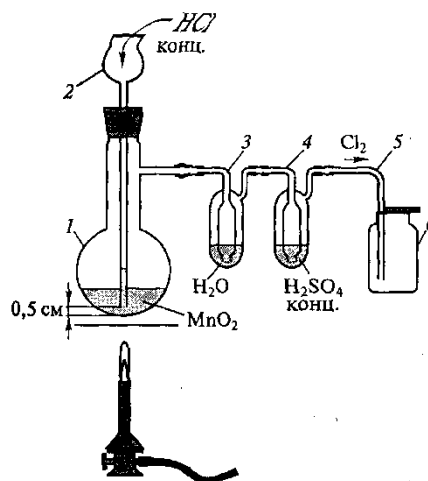


Рисунок 7. Прибор для получения хлора действием соляной кислоты на оксид марганца (IV). 1 – колба Вюрца; 2 – воронка; 3,4 – промывалки; 5 – газоотводящая трубка; 6 – склянка.

Опыт № 4. Получение брома

В большую пробирку Вюрца 1 (рисунок 8) поместите 5 г бромиды калия и 2,5 г дихромата калия и прилейте 2 мл воды. Газоотводную трубку 2 опустите в пробирку-приемник 3, охлаждаемую в ледяной бане 4 водой со льдом. Осторожно прибавьте в пробирку 1 с реакционной смесью 5 мл концентрированной серной кислоты и закройте пробирку стеклянной пришлифованной пробкой. Осторожно нагрейте реакционную смесь пламенем газовой горелки и отгоните образовавшийся бром в пробирку-приемник 3. Напишите уравнения реакций.

Полученный бром используйте в опытах по изучению его свойств.

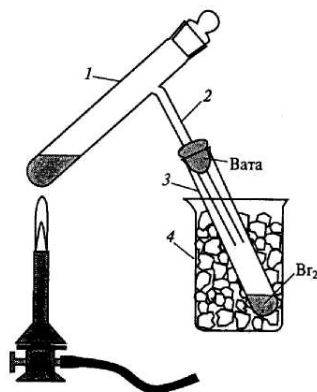


Рисунок 8. Прибор для получения брома:

1 – пробирка Вюрца; 2 – газоотводная трубка; 3 – пробирка – приёмник; 4 – баня со льдом и водой.

Опыт № 5. Получение йода

1. К 20 мл раствора, содержащего 3,5 г йодида калия, добавьте рассчитанное по уравнению реакции количество серной кислоты и 15 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Выпавший осадок йода отделите и просушите на стеклянном пористом фильтре, затем поместите в бюкс и взвесьте. Напишите уравнение реакции. Рассчитайте выход продукта в процентах от теоретического относительно взятого количества йодида калия.

2. Поместите в прибор для сублимации йода 1,0 г йодида калия и 1,0 г оксида марганца (IV), перемешайте смесь стеклянной палочкой и смочите несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Нагрейте смесь через асбестовую сетку пламенем горелки до полной возгонки йода и исчезновения фиолетовых паров. Возогнанный йод соберите в бюкс и взвесьте. Рассчитайте выход продукта в процентах от взятого йодида калия. Напишите уравнение реакции.

Полученный йод используйте в опытах по изучению его свойств.

Опыт № 6. Свойства хлора

Соберите прибор для получения хлора и проделайте следующие опыты.

Взаимодействие хлора с металлами

1. Заполните склянку сухим хлором и стряхните в нее с кончика шпателя небольшое количество тонкоизмельченного порошка сурьмы. Что происходит?

2. Поместите в пробирку гранулу олова и пропустите ток сухого хлора. Слегка нагрейте олово до начала химической реакции. По завершении взаимодействия отметьте агрегатное состояние получившегося вещества.

Напишите уравнения реакций.

Взаимодействие хлора с неметаллами. 1. Поместите на дно пробирки небольшое количество красного фосфора и пропустите ток сухого хлора. Если реакция не идет, то для ее инициирования дно пробирки слегка подогрейте пламенем газовой горелки. Что происходит при пропускании избытка хлора? Отметьте агрегатные состояния и цвет образующихся последовательно продуктов реакции.

2. На дно пробирки поместите несколько кристаллов сухого йода. Пропустите ток сухого хлора и отметьте изменения цвета продуктов реакции. Какие вещества последовательно образуются при этом?

Напишите уравнения реакций.

Какие соединения существуют в системе “йод-хлор”?

Взаимодействие хлора с растворами бромидов и йодида калия

1. Поместите в три пробирки по 1 мл раствора бромидов калия или натрия. В одну пробирку добавьте 1 мл концентрированной соляной кислоты, а в другую 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор в

третьей пробирке оставьте неизменным. Пропустите через растворы избыток хлора до прекращения изменения окраски. Что наблюдаете?

2. Прodelайте аналогичный опыт с растворами йодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Хлорная вода

Пробирку с 5-7 мл дистиллированной воды поместите в стакан со льдом и водой и пропустите хлор, очищенный от следов хлороводорода, до насыщения. В какой цвет окрашивается полученный раствор?

Что образуется в результате растворения хлора? Напишите уравнение реакции. Как зависит растворимость хлора в воде от температуры?

1. К 1-2 мл хлорной воды в пробирке добавьте немного карбоната кальция. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

Как соотносится сила соляной, угольной и хлорноватистой кислот? Может ли угольная кислота вытеснить хлорноватистую кислоту из ее соли?

2. Проверьте действие хлорной воды на бумагу с универсальным индикатором. Что наблюдаете?

3. Налейте в пробирку 1-2 мл хлорной воды и добавьте небольшое количество (слой ~5 мм) неполярного растворителя (бензола, тетраоксида углерода). Тщательно перемешайте содержимое пробирки. После разделения воды и неполярного растворителя на два слоя отметьте окраску каждого, сравните ее с цветом исходной хлорной воды. Что произошло? В эту же пробирку по каплям добавляйте 1 М раствор гидроксида натрия до прекращения изменения окраски, тщательно перемешивая содержимое после добавления каждой капли щелочи. Как изменяется окраска каждого из слоев? Какие процессы происходят при этом? Напишите уравнение реакции. После стабилизации окраски раствора добавьте в пробирку по каплям 1 М раствор серной кислоты, перемешивая содержимое после каждой новой капли. Как изменяется цвет каждого из слоев? Напишите уравнение реакции.

4. Налейте в пробирку 2 мл воды, добавьте по капле растворов бромида и йодида калия, прилейте неполярный растворитель до образования слоя толщиной ~5 мм. Добавляйте по каплям хлорную воду, тщательно перемешивая содержимое пробирки после прибавления каждой капли. Отметьте изменения окраски неполярного растворителя. Образованию каких продуктов соответствует наблюдаемая окраска? Напишите уравнения последовательных превращений.

Опыт № 7. Свойства брома

Взаимодействие брома с металлами

(Эксперименты с жидким бромом следует проводить в вытяжном шкафу в защитной маске (очках) и перчатках в присутствии преподавателя.)

1. Закрепите пробирку в лапке штатива над баней с песком и налейте в нее небольшое количество (~0,5 мл) брома. Возьмите тигельными щипцами или длинным пинцетом узкую полоску алюминиевой фольги, предварительно зачищенной наждачной бумагой или скальпелем, и бросьте в пробирку с бромом. (Осторожно! Реакция сильно экзотермична и начинается

не сразу!) По завершении реакции отметьте цвет и агрегатное состояние продукта. Напишите уравнение реакции.

2. Прodelайте аналогичный опыт с гранулированным оловом.

Взаимодействие брома с неметаллами

Налейте в пробирку, закрепленную в лапке штатива над баней с песком, ~0,5 мл брома и стряхните в нее со шпателя немного порошка сухого красного фосфора. По завершении реакции рассмотрите образовавшиеся продукты реакции. Отметьте их цвет и агрегатное состояние. Напишите уравнения реакций.

Как может зависеть состав продуктов реакции от соотношения взятых реагентов?

Получение и свойства бромной воды

1. В пробирку налейте одну-две капли брома и добавьте 5 мл дистиллированной воды. Перемешайте содержимое стеклянной палочкой. Отметьте окраску водного слоя. Отлейте 1-2 мл полученного раствора в другую пробирку. Добавьте небольшое количество (слой ~5 мм) неполярного растворителя (бензола, тетраоксида углерода) и тщательно перемешайте содержимое пробирки. После расслаивания жидкостей отметьте окраску водного слоя и слоя неполярного растворителя. По каплям добавьте 1 М раствор гидроксида натрия, тщательно перемешивая жидкости после каждой новой капли щелочи. Отметьте изменения окраски слоя неполярной жидкости. Напишите уравнение реакции.

В образовавшуюся смесь прибавьте по каплям 1 М раствор серной кислоты, тщательно перемешивая содержимое пробирки. Отметьте изменение окраски слоя неполярного растворителя. Напишите уравнение реакции.

Какова растворимость брома в воде? Как она зависит от температуры?

2. К раствору брома в воде (бромной воде) добавьте по каплям раствор йодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

3. К бромной воде, содержащей нерастворенный бром, добавьте немного раствора бромида калия и перемешайте. Отметьте изменение окраски раствора. Растворился ли бром полностью?

Свойства йода

1. В четыре пробирки налейте по 5 мл дистиллированной воды, раствора хлорида натрия, раствора бромида калия и раствора йодида калия. В каждую пробирку опустите по несколько крупинок маленьких кристалликов йода. Содержимое пробирок перемешайте. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

2. В пробирку с дистиллированной водой поместите кристаллик йода и нагрейте. Отметьте окраску образующегося при нагревании раствора. Как изменяется окраска при охлаждении раствора?

Объясните изменения окраски после охлаждения раствора. Какова растворимость йода в воде? В какой форме йод находится в водном

растворе? Как зависит растворимость йода от температуры? Сравните с температурной зависимостью растворимости хлора и брома.

3. Налейте в пробирку 2 мл разбавленной серной кислоты, добавьте две-три капли концентрированного раствора бромата калия и маленький кристаллик йода. Содержимое пробирки тщательно перемешайте и прибавьте несколько капель неполярного растворителя до образования тонкого слоя (~5 мм);

Встряхните содержимое пробирки. Отметьте окраску слоя неполярного растворителя. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 9. Галогениды металлов

Малорастворимые галогениды

1. К растворам хлорида натрия, бромида калия и йодида калия добавьте по несколько капель раствора нитрата серебра. Отметьте цвет образующихся осадков и напишите уравнения реакций. Прodelайте следующие опыты с полученными осадками.

А. Испытайте действие на осадки хлорида серебра концентрированной соляной кислоты и насыщенного раствора хлорида натрия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Б. Испытайте действие на осадки бромида серебра насыщенного раствора бромида калия и концентрированной азотной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

В. К осадку йодида серебра добавьте избыток раствора йодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

2. К растворам хлорида натрия, бромида калия и йодида калия добавьте по несколько капель раствора нитрата свинца. Отметьте цвет образующихся осадков и напишите уравнения реакций.

Окисление галогенид-ионов

1. К растворам хлорида натрия, бромида калия и йодида калия добавьте по несколько капель раствора перманганата калия. Отметьте окраску растворов. Определите рН растворов универсальной индикаторной бумагой. Какие химические процессы могут протекать в этих условиях? Напишите уравнения реакций.

К полученным растворам по каплям добавляйте 5 М раствор серной кислоты до прекращения изменения окраски раствора. Как изменяется окраска раствора при увеличении количества добавляемой кислоты? Какие химические превращения происходят при этом? Напишите уравнения реакций.

2. К растворам бромида калия и йодида калия добавьте раствор дихромата калия и подкислите по каплям 5 М серной кислотой до прекращения изменения окраски. Добавьте в пробирки несколько капель неполярного растворителя (бензола, тетрахлорида углерода) и отметьте окраску слоя неполярного растворителя. Напишите уравнения реакций.

3. К растворам бромида калия и йодида калия добавьте раствор пероксида водорода и подкислите серной кислотой. Что происходит? Напишите уравнения химических реакций.

Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов и используемых окислителей и объясните наблюдаемые явления.

Взаимодействие хлорида натрия, бромида калия и йодида калия с концентрированной серной кислотой

В три пробирки (рисунок 9) поместите немного (~0,5 г) сухих солей: хлорида натрия, бромида калия и йодида калия. Подготовьте индикаторы: а) увлажненные полоски бумаги с универсальным индикатором; б) полоски фильтровальной бумаги, смоченные подкисленным раствором перманганата калия; в) полоски фильтровальной бумаги, смоченные раствором нитрата или ацетата свинца.

В каждую из пробирок добавьте пипеткой одну – две капли концентрированной серной кислоты. Поочередно помещая в пробирки полоски индикаторов (см. рисунок 9), отметьте изменения их цветов.

Повторите этот эксперимент с бромидом и йодидом калия, добавив избыток концентрированной серной кислоты.

Сравните полученные результаты. Сделайте выводы о составе газообразных продуктов реакции. Напишите уравнения реакций.

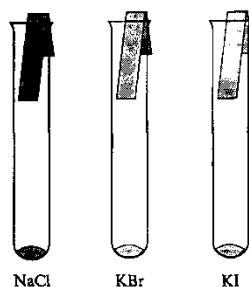


Рисунок 9. Исследование взаимодействия галогенидов с серной кислотой

Чем могут быть загрязнены бромид и йодид водорода, полученные этим способом? Какой из галогеноводородов является более сильным восстановителем? Какие галогеноводороды в чистом виде можно получить действием концентрированной серной кислоты на соответствующий галогенид?

Лабораторная работа 3. «Элементы VI А группы (халькогены)»

Опыт № 1. Получение кислорода

Разложение перманганата калия. Поместите в пробирку несколько кристалликов перманганата калия, пробирку закрепите наклонно в штативе и нагрейте пламенем горелки. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что

происходит? Какие продукты могут образоваться в результате разложения перманганата калия? Напишите уравнения реакций.

Разложение пероксида водорода. В пробирку налейте 3-5 мл 3%-ного пероксида водорода. На кончике шпателя внесите немного порошка оксида марганца (IV). Тлеющей лучинкой проверьте, какой газ выделяется. Напишите уравнение реакции. Какую роль играет оксид марганца (IV)?

В каких условиях может быть получен кислород из пероксида бария и бертолетовой соли? Напишите уравнения реакций.

Опыт № 2. Свойства кислорода

Заполните кислородом три склянки методом вытеснения воды (рисунок 10). Для этого вначале наполните склянку 3 водой до краев и закройте ее стеклянной пластинкой 4, затем переверните и погрузите в кристаллизатор 2 с водой. Далее, опустите газоотводную трубку 7 от газометра (баллона, кислородной подушки) в воду и отрегулируйте ток кислорода, чтобы можно было легко считать пузырьки газа. Заполните склянку кислородом, закройте ее под водой стеклянной пластинкой и выньте из воды. Прделайте следующие опыты.

1. Положите в ложечку для сжигания кусочек серы величиной с горошину, подожгите ее в пламени газовой горелки (в вытяжном шкафу!).

Обратите внимание на цвет и размер пламени горящей серы. Внесите горящую серу в банку с кислородом. Как изменяется горение серы?

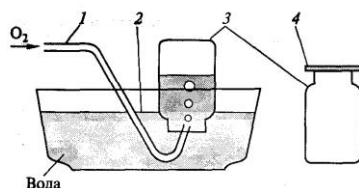


Рисунок 10. Заполнение склянок кислородом:

1 - газоотводная трубка; 2 - кристаллизатор с водой; 3 - склянка; 4 - стеклянная пластинка

2. Положите в ложечку для сжигания небольшой кусочек древесного угля, накалите его в пламени газовой горелки и внесите в банку с кислородом. Как изменяется интенсивность горения угля в кислороде?

3. Сверните спиралью отрезок тонкой стальной проволоки. Наколите на проволоку маленький кусочек корковой пробки. Подожгите пробку и быстро внесите в банку с кислородом. Что происходит?

Напишите уравнения реакций.

1. Какие примеси может содержать собранный кислород? Как от них избавиться? Под каким давлением находится кислород в газометре?

2. Какой вывод о свойствах кислорода можно сделать на основании проведенных опытов? Как влияет на интенсивность горения веществ замена воздуха кислородом? Чем это объясняется? Почему у кислорода низкие температуры плавления и кипения? Какое строение имеет молекула озона?

Опыт № 3. Хемолюминесценция (синглетный кислород)

Соберите в вытяжном шкафу в затемненном месте прибор для получения хлора без промывалки с серной кислотой. В качестве счетчика пузырьков оставьте промывалку с водой. Приготовьте в химическом стакане раствор двух частей 5 М раствора гидроксида натрия и одной части 30%-ного раствора пероксида водорода. Через полученный раствор пропускайте хлор отдельными пузырьками. Можно пропускать струю хлора над поверхностью раствора. Наблюдайте свечение. Какова его окраска? Напишите уравнения реакций.

Опыт № 4. Пероксид водорода Получение пероксида водорода

Налейте в колбу 20 мл 5%-ного раствора серной кислоты. Взбалтывая содержимое колбы, добавьте в нее 1,0 г пероксида бария. Полученный раствор пероксида водорода отфильтруйте от осадка. Напишите уравнения реакций.

Как будет зависеть выход пероксида водорода от температуры и времени проведения эксперимента?

Свойства пероксида водорода

1. К раствору пероксида водорода прилейте несколько капель раствора йодида калия. Что наблюдаете? Разбавьте раствор водой и добавьте одну – две капли раствора крахмала. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

2. Получите (в вытяжном шкафу!) осадок сульфида свинца взаимодействием растворов нитрата (ацетата) свинца и сульфида аммония (натрия). Небольшое количество осадка, промытого водой путем декантации, обработайте раствором пероксида водорода. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

3. К раствору пероксида водорода, подкисленного серной кислотой, добавьте каплю перманганата калия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет пероксид водорода в этих реакциях?

Опыт № 5. Получение модификаций серы и исследование их свойств

Приведите в рабочем журнале схему $p - T$ фазовой диаграммы серы. Укажите области существования разных модификаций серы. Выпишите температуры и давления трехфазных неинвариантных равновесий.

Ромбическая сера. В сухую пробирку налейте 4-5 мл хлороформа (в вытяжном шкафу) и небольшими порциями, встряхивая содержимое пробирки, внесите порошок серы до образования насыщенного раствора. Полученный раствор профильтруйте в фарфоровую чашку, закройте ее стеклом и оставьте в вытяжном шкафу для медленного испарения. Каплю раствора поместите на предметное стекло, закройте покровным стеклом и наблюдайте за ростом кристаллов. Кристаллы зарисуйте.

Моноклинная сера

1. Заполните небольшой фарфоровый тигель серой и медленно расплавьте ее. Расплав должен занимать не менее половины тигля. Охладите тигель, следя за образованием кристаллической корочки. Когда кристаллы почти сомкнутся в центре, быстро вылейте не успевшую застыть серу в стакан с водой. Рассмотрите в микроскоп и зарисуйте образовавшиеся в тигле кристаллы.

Два-три полученных кристалла растворите в хлороформе на часовом стекле и после удаления растворителя рассмотрите форму вновь образовавшихся кристаллов.

2. Поместите в пробирку 0,5 г серы и прилейте 5 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку с содержимым нагрейте пламенем горелки до плавления серы, затем охладите до комнатной температуры. Слейте кислоту. Образовавшийся шарик серы промойте водой и просушите на фильтровальной бумаге, расколите на две половинки и рассмотрите скол под микроскопом. Зарисуйте форму кристаллов.

Изменение серы при нагревании. Наполните $\sim 1/5$ пробирки серой и, держа пробирку в руке при помощи зажима, осторожно обогревайте ее в пламени горелки. Наблюдайте плавление и последующие изменения цвета и вязкости серы.

Получение пластической серы. Нагрейте в пробирке серу до кипения и вылейте расплав тонкой струей в кристаллизатор с холодной водой. Полученную массу выньте из воды и высушите между листами фильтровальной бумаги. Испытайте тягучесть серы и ее растворимость в хлороформе. Часть полученной массы сохраните до следующего занятия и снова изучите ее свойства.

В каких условиях возможно образование ромбической или моноклинной серы? Какое строение молекул отвечает полученным модификациям серы? Является ли пластическая сера полиморфной модификацией серы? Чем объясняются изменения цвета и вязкости при нагревании серы? В чем причина склонности серы к катенации?

Опыт № 6. Сероводород

(Сероводород ядовит! Все опыты с сероводородом следует проводить в вытяжном шкафу. Продукты реакции, содержащие сероводород, ни в коем случае нельзя выливать в раковину. Посуду с сероводородными остатками не допускается выносить из вытяжного шкафа! Для нейтрализации сероводорода рекомендуется использовать кальцинированную соду – карбонат натрия.)

Поместите в пробирку 1 (рисунок 11) 1-2 г сульфида железа и прилейте 5-8 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой с оттянутой газоотводной трубкой 2.

1. Подожгите выделяющийся сероводород на выходе из трубки 2 (осторожно! Смесь сероводорода с воздухом взрывоопасна) и, держа над

пламенем смоченную водой маленькую полоску индикаторной бумаги, наблюдайте за изменением ее окраски.

2. Внесите в пламя сероводорода холодную крышку от тигля. Что появляется на ее поверхности? Погасите пламя и замените оттянутую трубку 2 на изогнутую 3 (рисунок 11 б).

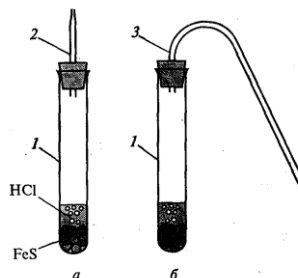


Рисунок 11. Пробирки для получения сероводорода: а) с оттянутой газоотводной трубкой; б) с изогнутой; 1 - пробирка; 2, 3 - газоотводные трубки.

3. Смочите небольшие полоски фильтровальной бумаги четырьмя-шестью каплями: бромной, йодной воды и подкисленных растворов перманганата и дихромата калия и подействуйте на них выделяющимся из трубки 3 сероводородом. Что происходит?

Напишите уравнения реакций.

На какие свойства сероводорода указывают сделанные опыты?

4. Смочите полоску универсальной индикаторной бумаги водой и подействуйте на нее током сероводорода. Что наблюдаете?

Ознакомьтесь с константами диссоциации сероводородной кислоты.

5. Смочите полоски фильтровальной бумаги растворами солей железа (II), марганца (II), цинка, кадмия, свинца, сурьмы и меди и подействуйте поочередно на них сероводородом из пробирки. Что наблюдаете? Отметьте окраску образующихся сульфидов. Напишите уравнения реакций.

6. Пропустите ток сероводорода через концентрированный раствор серной кислоты в пробирке. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Опыт № 7. Сульфиды металлов

(Опыты по получению и исследованию свойств сульфидов выполняйте только в вытяжном шкафу!)

Получение сульфидов металлов из простых веществ

Сульфид меди. Заполните пробирку на $\sim 1/10$ серой и нагрейте ее в пламени горелки, пока пары серы не заполнят всю пробирку. Небольшую полоску медной фольги $\sim 0,1$ г, держа щипцами, накалите в пламени горелки докрасна и быстро внесите в пары серы. Что происходит? Испытайте отношение сульфида меди к действию воды и 3%-ного раствора соляной кислоты.

Сульфид алюминия. Смешайте ~1,0 г порошкообразного алюминия со стехиометрическим количеством тонко растертой в ступке серы. Высыпьте смесь горкой на железную пластину. Вставьте в середину горки магниевую ленту и подожгите ее горячей лучинкой в вытяжном шкафу (не наклоняйтесь над смесью!) при опущенных створках шкафа. Небольшое количество сульфида алюминия внесите в пробирку с горячей водой. Что происходит?

Сульфид железа. Приготовьте 1,0 г смеси порошкообразных серы и восстановленного железа, взятых в стехиометрическом соотношении, перенесите смесь в пробирку и, укрепив ее в лапке штатива, сильно нагрейте газовой горелкой дно пробирки до начала взаимодействия. Как только начнется реакция, уберите нагрев. Что наблюдаете? Какой состав может иметь сульфид железа? Испытайте отношение сульфида железа к действию воды и 3%-ного раствора соляной кислоты.

Сульфид цинка. Приготовьте 5,0 г смеси стехиометрических количеств порошкообразных цинка и серы, поместите смесь на металлическую пластинку и нагрейте на газовой горелке. Что происходит? Испытайте отношение сульфида цинка к действию воды и 3%-ного раствора соляной кислоты.

Напишите уравнения реакций получения сульфидов металлов из простых веществ, а также реакции взаимодействия полученных сульфидов с водой и соляной кислотой.

Осаждение сульфидов металлов сульфидом аммония

В ряд пробирок налейте по 1-2 мл растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), цинка, кадмия, свинца, сурьмы и меди. В каждую из пробирок прибавьте по 1-2 мл раствора сульфида аммония. Отметьте цвет образующихся осадков. Испытайте действие 3%-ного раствора соляной кислоты на полученные осадки, взяв небольшие их количества. Напишите уравнения реакций.

Выпишите значения произведения растворимости сульфидов этих металлов. Объясните, используя понятие “произведение растворимости”, процесс осаждения и растворения сульфидов в этих условиях. Сульфиды каких металлов не растворяются в соляной кислоте? В чем они растворимы?

Осаждение сульфидов металлов сероводородом

Испытайте действие сероводорода на растворы тех же солей, что и в предыдущем опыте, используя для этого сероводородную воду или пропуская сероводород из пробирки с изогнутой трубкой (см. рисунок, 11 б) или пробирки Вюрца (рисунок 12).

1. Объясните, почему осадки выпадают не из всех растворов. Сульфиды каких металлов не могут быть получены осаждением сероводородом из водных растворов?

2. Классифицируйте исследованные сульфиды металлов по их растворимости в воде и кислотах.

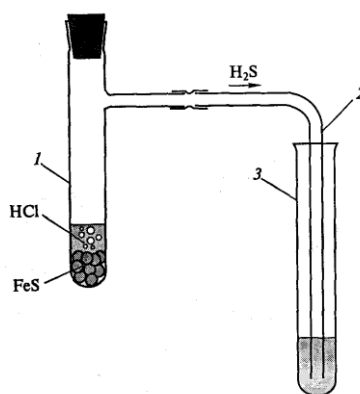


Рисунок 12. Прибор для осаждения сульфидов металлов сероводородом: 1 – пробирка Вюрца; 2 – газоотводная трубка; 3 – пробирка с исследуемым раствором.

Осаждение сульфидов металлов действием на растворы другими серосодержащими реагентами

Взаимодействие растворов солей металлов с тиосульфатом натрия. Налейте в пробирку 2 мл 1 М раствора тиосульфата натрия и добавьте 3 мл 1 М раствора нитрата меди. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте пробирку в пламени горелки. Как изменяется цвет осадка? Повторите опыт с хлоридом цинка и нитратом свинца. Напишите уравнения реакций.

Взаимодействие растворов солей металлов с тиомочевинной. Поместите в пробирку 3 мл 1 М раствора нитрата свинца и добавьте к нему избыток 8 М раствора едкого натра. (Осторожно! Наденьте защитные очки!) Затем внесите 1 мл 1,5 М раствора тиомочевинной, перемешайте содержимое пробирки и нагрейте до 50 °С на водяной бане. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Свойства сульфидов, растворимых в воде

1. Испытайте действие раствора сульфида натрия на универсальную индикаторную бумагу. Что наблюдаете?

Как объяснить изменение окраски индикатора?

2. Налейте в пробирку 2 мл раствора сульфида натрия и пропустите ток оксида углерода (IV). Для определения состава выделяющегося газа используйте узкие полоски фильтровальной бумаги (см. рисунок 10), смоченные растворами подкисленного перманганата калия и раствором ацетата свинца. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

1. Что произойдет с сульфидом натрия, если его оставить в открытой банке на воздухе?

2. Объясните процессы в растворе едкого натра при пропускании через него сероводорода.

Опыт № 8. Оксид серы (IV)

(Опыты с оксидом серы (IV) проводите в вытяжном шкафу!)

Реакции образования оксида серы (IV)

1. Подожгите в ложечке для сжигания крупинку серы. Что образуется при горении серы на воздухе?

2. Положите в пробирку несколько кристаллов сульфита натрия и добавьте 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Какой газ выделяется?

3. Поместите в пробирку немного (не более 0,1 г) медных стружек или фольги и прилейте 1-2 мл концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку в пламени горелки. Что наблюдаете? Какой газ выделяется?

Испытайте действие выделяющегося газа в пп. 1, 2 на полоску фильтровальной бумаги, смоченной подкисленным раствором перманганата калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Получение оксида серы (IV).

Получение оксида серы (IV) действием концентрированной серной кислоты на медь с последующим сжижением. Соберите прибор (рисунок 13). В промывалку 3 налейте концентрированную серную кислоту, на выходе из U-образной трубки-приемника 4 установите трубку 5 с хлоридом кальция, U-образную трубку поместите в баню 6 с охлаждающей смесью хлорида натрия со льдом, температура которой должна быть ниже -10°C , и выдержите ее в бане 6 10-15 мин до начала нагревания колбы 7.

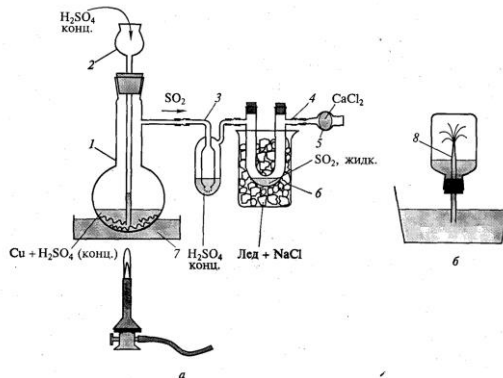


Рисунок 13. Прибор для получения сернистого газа действием концентрированной серной кислоты на медь и его сжижения (а), демонстрация опыта «фонтанчик» (б): 1 – колба Вюрца; 2 – воронка; 3 – промывалка с серной кислотой; 4 – U-образная трубка-приемник; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – баня с охлаждающей смесью; 7 – песчаная баня; 8 – толстостенная склянка

В колбу Вюрца 1 поместите 3-5 г медных стружек и прилейте через воронку 2 20-30 мл концентрированной серной кислоты. Сильно нагрейте реакционную колбу на песчаной бане 7 до начала интенсивного выделения газа, затем отставьте горелку. Следите за температурой охлаждающей смеси. Что собирается в U-образной трубке? Напишите уравнение реакции.

Содержимое колбы Вюрца по завершении опыта перенесите в плоскодонную колбу и используйте в опыте по выделению сульфата меди.

Получение оксида серы (IV) действием концентрированной серной кислоты на сульфит натрия. Исходным веществом для получения оксида серы (IV) могут служить соли сернистой кислоты, например сульфит натрия. Для получения оксида серы (IV) таким способом соберите в вытяжном шкафу прибор (рисунок 14). В колбу Вюрца 1 поместите 25-30 г сульфита натрия и смочите 5 мл воды.

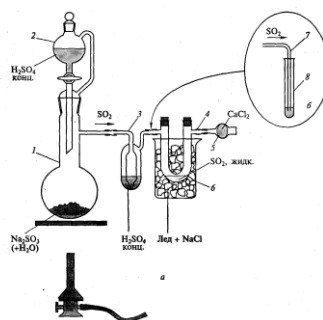


Рисунок 14. Прибор для получения сернистого газа действием серной кислоты на сульфит натрия: а – сжижение газа; б – пропускание газа через раствор; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка с серной кислотой; 4 – U-образная трубка-приемник; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – баня с охлаждающей смесью; 7 – газоотводная трубка; 8 – пробирка.

В капельную воронку 2 поместите 20-30 мл концентрированной серной кислоты (но не более $\frac{2}{3}$ объема). Для осушивания газа установите промывалку с концентрированной серной кислотой 3.

Медленно приоткройте кран капельной воронки 2 и по каплям добавляйте серную кислоту к сульфиту натрия. Установите ток сухого оксида серы (IV) один-два пузырька в секунду по скорости пробулькивания через промывалку 3. Напишите уравнение реакции.

Свойства оксида серы (IV)

После того как в приемнике соберется 2-3 мл жидкости, отсоедините его от прибора и присоедините вместо него изогнутую вниз газоотводную трубку 7.

1. В толстостенную склянку емкостью 50-100 мл (см. рисунок 13 б) вылейте полученный жидкий оксид серы (IV). После его испарения плотно закройте склянку пробкой со стеклянной трубкой, оттянутой внутрь склянки. Переверните склянку с газом вверх дном и погрузите конец стеклянной трубки в кристаллизатор с водой. Дождитесь появления фонтанчика воды в склянке.

Объясните происходящее явление. Какие равновесия устанавливаются при растворении оксида серы (IV) в воде? Напишите уравнения реакций. Какие соли последовательно образуются при пропускании оксида серы (IV) через раствор гидроксида натрия? Какие продукты образуются при прокаливании этих солей?

2. Смочите небольшие полоски фильтровальной бумаги хлорной и бромной водой, а также растворами перманганата и дихромата калия, подкисленными серной кислотой. Пропустите над смоченными полосками бумаги ток оксида серы (IV) из газоотводной трубки 7. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Какие свойства проявляет при этом диоксид серы?

3. Налейте в одну пробирку 1-2 мл сероводородной воды, а в другую раствор сульфида натрия и пропустите через них ток оксида серы (IV) (рисунок 14 б). Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Какие свойства в данном случае проявляет сернистая кислота? Какие вещества образуются при взаимодействии газообразных диоксида серы и сероводорода?

4. Налейте в пробирку 2 мл раствора фуксина и пропустите через него ток оксида серы (IV). Что происходит? Прокипятите раствор. Что наблюдаете?

Чем можно объяснить происходящие явления?

Опыт № 9. Серная кислота и ее соли

(Опыты проводите в вытяжном шкафу!)

Отношение концентрированной серной кислоты к воде

Налейте в стакан 10-15 мл воды, измерьте ее температуру и, не вынимая термометра, добавьте 2 мл 96%-ного раствора серной кислоты. Запишите показания термометра.

В каком порядке следует приливать воду и концентрированную серную кислоту для приготовления растворов различной концентрации?

Действие серной кислоты на органические вещества

1. Опустите лучинку в пробирку с небольшим количеством концентрированной серной кислоты. Что происходит?

2. Приготовьте 2-3 мл раствора серной кислоты (1:1). Смочите конец стеклянной палочки этим раствором, сделайте надпись на листке белой бумаги. Осторожно нагревая, высушите бумагу. Что происходит?

На какие свойства серной кислоты указывают проделанные опыты?

3. В пробирку поместите 5 г сахарной пудры, смочите ее водой до состояния густой кашицы, затем прилейте 2-3 мл концентрированной серной кислоты. Быстро перемешайте массу стеклянной палочкой и наблюдайте за происходящими явлениями.

Какие газообразные вещества при этом получаются?

Действие серной кислоты на неметаллы

В две пробирки налейте по 2-3 мл 96%-ного раствора серной кислоты, внесите в одну из них небольшой кусочек серы, в другую – угля и осторожно нагрейте. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Действие серной кислоты на металлы

Налейте в пробирку 2-3 мл концентрированной серной кислоты и опустите в нее несколько кусочков железной проволоки. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте пробирку. Происходит ли при этом какое-либо изменение?

Какие свойства проявляет в этом случае серная кислота? В чем различие действия концентрированных и разбавленных растворов серной кислоты на металлы? Чем объясняется большая сила и устойчивость серной кислоты по сравнению с сернистой кислотой? Сравните окислительное действие серной и сернистой кислот.

Опыт № 10. Термическая устойчивость сульфатов

1. В небольшой тигель поместите 1-2 г гидросульфата натрия и сначала осторожно нагрейте, а затем сильно прокалите. Какие соединения при этом образуются? Напишите уравнения реакций.

2. В небольшой тигель положите несколько кристаллов кристаллогидрата сульфата железа (II), сначала нагрейте их, а затем сильно прокалите. Подержите над кристаллами индикаторную бумажку, смоченную водой. Что происходит? Напишите уравнение реакции.

3. Прделайте аналогичный опыт с гипсом и глауберовой солью.

От чего зависит различная термическая устойчивость кислородсодержащих солей серы и соответствующих кислот?

Опыт № 11. Тиосульфат натрия

Получение тиосульфата натрия

Растворите в небольшой конической колбе 2 г сульфита натрия в 25 мл воды. Измельчите в фарфоровой ступке 1,5 г серы (лучше использовать серный цвет), смочите спиртом и перенесите в колбу с раствором сульфита натрия. Смесь нагрейте до кипения. Признаком окончания реакции служит нейтральная реакция раствора по универсальной индикаторной бумаге. Добавьте еще два раза по 2 г сульфита натрия с продолжением кипячения до нейтральной реакции в каждом случае.

Полученный горячий раствор профильтруйте через бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования и упарьте на водяной бане до 1/3 первоначального объема. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера. Напишите уравнение реакции.

Свойства тиосульфата натрия

1. Растворите несколько кристаллов тиосульфата натрия в небольшом количестве воды и добавьте 1-2 мл соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

2. Поместите в небольшой тигель несколько кристаллов тиосульфата натрия и сначала осторожно, а затем сильно нагрейте. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Как доказать, какие вещества образовались при распаде тиосульфата натрия?

3. Налейте в пробирку 3-4 мл хлорной воды и прибавьте по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения запаха хлора. Напишите уравнение реакции.

Почему тиосульфат называют «антихлором»?

4. Прodelайте аналогичные опыты с бромной и йодной водой. Напишите уравнения реакций.

Почему при взаимодействии хлорной, бромной и йодной воды с тиосульфатом натрия получаются разные продукты окисления серы? Какое техническое название имеет тиосульфат натрия?

5. Проведите опыты по изучению взаимодействия тиосульфата натрия с растворимыми солями меди (I) и (II), цинка, свинца, железа (II) и (III).

Лабораторная работа 4. «Кислородосодержащие соединения азота»

Опыт № 1. Аммиак

(Аммиак и оксиды азота (кроме закиси азота) раздражающе действуют на дыхательные пути. Вдыхание паров оксидов азота может вызвать отек легких. Работу с этими веществами необходимо вести только в вытяжном шкафу!)

1.1. Реакции получения аммиака и свойства аммиака

1. Приготовьте смесь из 1-2 г хлорида аммония и 1-2 г гашеной извести (гидроксида кальция). Обнаруживается ли при этом образование аммиака? Перенесите смесь в пробирку и подогрейте ее. Поднесите к пробирке полоску фильтровальной бумаги, смоченную концентрированной соляной кислотой. Что наблюдаете?

2. Налейте в пробирку 2 мл разбавленного раствора аммиака и нагрейте.

Поднесите к пробирке смоченную водой полоску бумаги с универсальным индикатором.

Как сдвигается равновесие «аммиак—вода» при изменении температуры?

3. Налейте в пробирку 2 мл 25%-ного раствора аммиака и опустите в него небольшой кусочек гидроксида натрия. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Объясните выделение аммиака из раствора при добавлении твердой щелочи. Почему водный раствор аммиака является слабым электролитом? Какими способами получают аммиак в промышленности? Напишите уравнения реакций.

Получение аммиака и растворение его в воде («фонтанчик»)

Соберите прибор (рисунок 15). Колбу Вюрца 7 заполните примерно на 1/5 её объема гранулированным гидроксидом натрия (калия), в капельную воронку 2 налейте концентрированный раствор аммиака не более 2/3 ее объема. (При работе со щелочью наденьте очки!) Медленно (по каплям) приливайте раствор аммиака к гранулированной щелочи и установите ровный ток аммиака. Заполните аммиаком толстостенную склянку емкостью 50-100 мл.

Закройте склянку резиновой пробкой с оттянутой трубкой, обращенной капилляром внутрь склянки, и опустите конец капиллярной трубки в кристаллизатор с водой. Что наблюдается через некоторое время? Рассчитайте концентрацию получившегося раствора аммиака в предположении, что объем аммиака был поглощен равным объемом воды. Определите pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Как установить, что склянка заполнилась аммиаком? Какое равновесие устанавливается в растворе аммиака? Напишите уравнение соответствующей реакции и выражение для K_b .

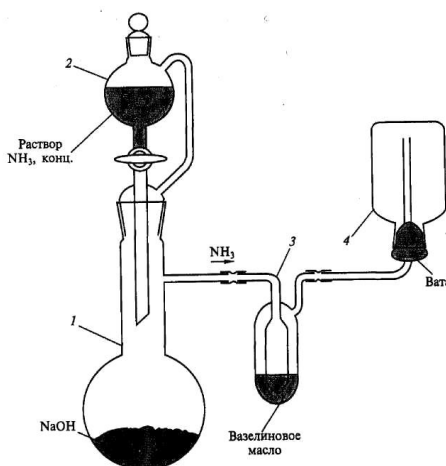


Рисунок 15. Прибор для получения аммиака: 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка счетчик пузырьков; 4 – толстостенная склянка

Опыт № 2. Соли аммония

Аммонийные соли фосфорной кислоты. Поместите в маленький тигель несколько кристаллов одной из аммонийных солей фосфорной кислоты и нагрейте. Поднесите к тиглю смоченную водой полоску универсальной индикаторной бумаги. Как изменился цвет индикатора? Какой газ выделяется при разложении соли? Какое вещество осталось в тигле после нагревания?

Сульфат аммония. Положите в маленький тигель несколько кристаллов сульфата аммония и прокалите. Поднесите к тиглю во время прокаливания полоску фильтровальной бумаги, смоченную подкисленным раствором перманганата калия и смоченную водой полоску универсальной индикаторной бумаги. Как изменяется окраска индикаторов? Какие газы выделяются при прокаливании соли?

Нитрат аммония. В маленьком фарфоровом тигле прокалите несколько кристаллов нитрата аммония. Что наблюдаете?

Хлорид аммония

А. Поместите 0,2-0,5 г хлорида аммония в фарфоровый тигель 1 и закрепите над ним перевернутую воронку 2 (рисунок 21). Нагрейте тигель. Что наблюдаете? Рассмотрите форму возогнанных кристаллов под микроскопом и сравните с формой исходных кристаллов.

Б. Поместите в пробирку 0,2-0,3 г хлорида аммония. Нагрейте вещество и поднесите к пробирке полоску универсальной индикаторной бумаги, смоченную водой. Как изменяется окраска индикатора при возгонке хлорида аммония?

Карбонат аммония. Поместите 0,2-0,3 г карбоната аммония в фарфоровый тигель с установленной над ним перевернутой химической воронкой и нагрейте (см. рисунок 16). Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций.

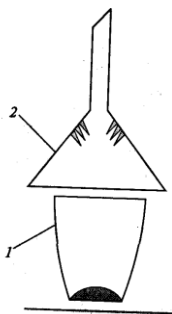


Рисунок 16. Возгонка хлорида аммония: 1 - тигель фарфоровый; 2 - воронка

Чем объясняется разный характер разложения аммонийных солей при нагревании? Какие соли аммония возгоняются?

Как доказать экспериментально, что использованные соли являются солями аммония?

Опыт № 3. Свойства гидразина и гидроксилamina

1. В две пробирки налейте по 5 мл воды и внесите в них по две-три капли гидразина, гидразингидрата или несколько кристаллов хлорида гидразиния. В одну пробирку прибавьте несколько капель йодной воды. Что наблюдаете? В другую пробирку добавьте растворы хлорида меди (II) и 20%-ной щелочи. Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Что происходит?

2. Растворите несколько кристаллов хлорида гидроксилamina в 4-5 мл воды и разлейте в две пробирки. Испытайте раствор индикаторной бумагой. В одну пробирку прилейте несколько капель йодной воды, а в другую несколько капель подкисленного раствора перманганата или дихромата калия. Что происходит?

3. Налейте в пробирку 3 мл фиолетового солянокислого раствора хлорида титана (III) и внесите в нее несколько кристаллов сульфата или

хлорида гидросиламина. Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнения реакций.

Какое строение имеют гидразин, гидразингидрат, сульфат гидразина и гидросиламин? Какими свойствами обладают эти соединения?

Опыт № 4. Оксиды азота

(Опыты проводите в вытяжном шкафу!)

Оксид азота(I) Поместите в пробирку 1-2 г нитрата аммония и осторожно нагрейте. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Как отличить оксид азота (I) от кислорода? Какими свойствами обладает этот оксид?

Оксид азота (II)

Получение оксида азота (II) действием разбавленной азотной кислоты на медь. Соберите прибор (рисунок 17 а). В промывалку 3 налейте 10%-ный раствор щелочи. Поместите в колбу Вюрца 1 емкостью 250 мл 5 г медных стружек, а в капельную воронку 2 налейте 20-30 мл 33%-ного раствора азотной кислоты, не более 2/3 её объема. Медленно приоткройте кран капельной воронки и постепенно приливайте в колбу азотную кислоту для получения ровного тока оксида азота (II).

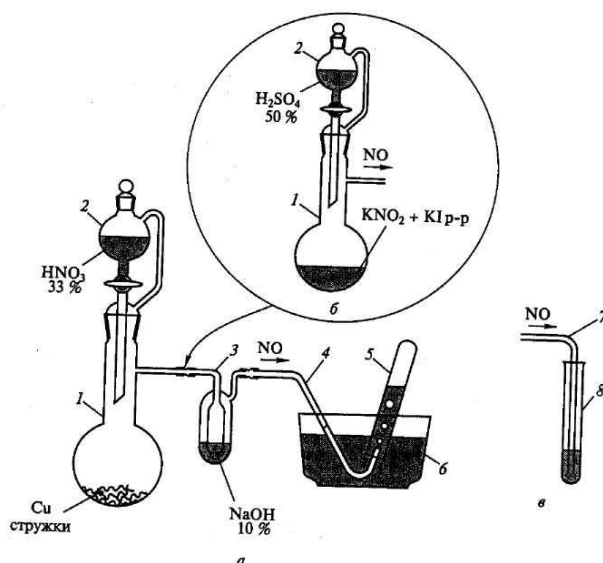


Рисунок 17. Прибор для получения оксида азота (II): а) действием разбавленной азотной кислоты на медь; б) восстановлением нитрита йодидом в кислой среде; в) пропусканием оксида азота (II) через раствор концентрированной азотной кислоты; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка; 4, 7 – газоотводные трубки; 5, 8 – пробирки; 6 – кристаллизатор.

Получение оксида азота (II) восстановлением нитрита калия (натрия). Соберите прибор, изображенный на рисунке 17 б. Растворите 15 г нитрита калия (натрия) и 7,5 г йодида калия в 75 мл воды, раствор перелейте в колбу Вюрца 1. В капельную воронку 2 налейте 50%-ный раствор серной кислоты.

Чем объясняется появление окраски газов в колбе? Растворяется ли оксид азота (II) в воде и щелочи? Что образуется в промывалке в проведенных опытах?

Свойства оксида азота (II)

1. Соберите оксид азота (II) в пробирку под водой. Откройте пробирку. Что наблюдаете?

2. Замените газоотводную трубку 4 на трубку 7 и пропустите ток оксида азота (II) через пробирку с 2-3 мл слегка нагретого раствора концентрированной азотной кислоты (рисунок 22 в). Что наблюдаете?

3. Налейте в пробирку 8 3-5 мл свежеприготовленного насыщенного раствора соли Мора (раствор должен быть бесцветным). Пропустите через раствор ток оксида азота (II). Как изменяется окраска раствора? Раствор подогрейте. Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакций.

Сделайте вывод о том, какими свойствами обладает оксид азота (II). Какой состав имеет соль Мора?

Оксид азота (III)

Соберите прибор (рисунок 18). Заполните U-образную трубку 3 оксидом фосфора (V), нанесенным на стеклянную вату, вторую пустую U-образную трубку-приемник 4 погрузите в охлаждающую смесь (лед и хлорид натрия). На дно колбы Вюрца 1 положите 1-2 г крахмала, в капельную воронку 2 налейте 5-10 мл 50%-ного раствора азотной кислоты. Выдержите предварительно приемник 4 в бане 6 10-15 мин.

Приливая по каплям азотную кислоту к крахмалу, наблюдайте за конденсацией жидкости в U-образной трубке-приемнике 4. Если реакция не происходит, осторожно подогрейте колбу с реакционной смесью. Какой цвет имеет жидкость в приемнике?

Вылейте жидкость из приемника в пробирку с кусочками льда. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

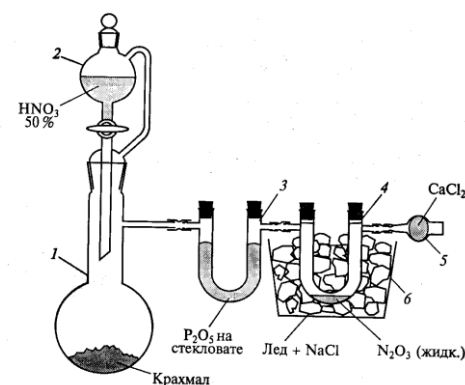


Рисунок 18. Прибор для получения оксида азота (III): 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – U-образная трубка с оксидом фосфора (V) на стекловате; 4 – U-образная трубка-приемник; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – баня со льдом и NaCl

Оксид азота (IV)

Соберите прибор (рисунок 19). Положите в колбу Вюрца 1 1-2 г медных стружек и закройте ее пробкой с капельной воронкой 2. В капельную воронку налейте 10-20 мл концентрированной азотной кислоты.

Осторожно приливайте из капельной воронки азотную кислоту в колбу 7. Что наблюдаете? Заполните оксидом азота (IV) склянку 6, прикрывтую стеклом 5.

Внесите в баночку тлеющую лучинку. Что наблюдаете?

Какие оксиды азота образуются в процессе реакции с медью по мере расходования и уменьшения концентрации азотной кислоты?

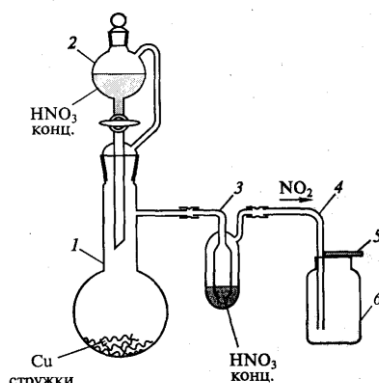


Рисунок 19. Прибор для получения оксида азота (IV): 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка с азотной кислотой; 4 – газоподводящая трубка; 5 – стекло; 6 – склянка.

Соберите прибор (рисунок 25). Заполните U-образную трубку (или колонку) 2 фосфорным ангидридом, нанесенным на стеклянную вату. В пробирку 7 поместите смесь, состоящую из 5 – 7 г нитрата свинца и 1 – 2 г сухого песка.

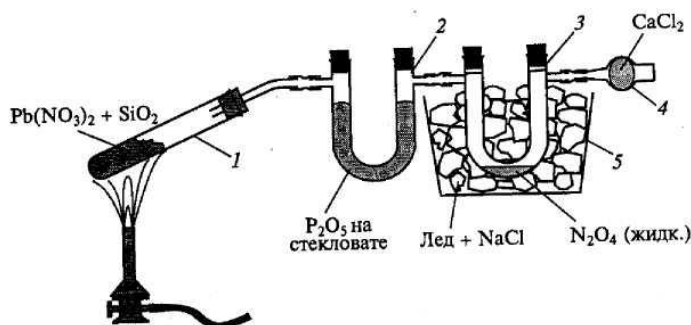


Рисунок 20. Прибор для получения оксида азота (IV): 1 – пробирка из тугоплавкого стекла; 2 – U-образная трубка с оксидом фосфора (V) на стекловате; 3 – U-образная трубка-приемник; 4 – хлоркальциевая трубка; 5 – баня с охлаждающей смесью.

Погрузите пустую U-образную трубку-приемник 3 в баню 5 с охлаждающей смесью (лед и хлорид натрия).

Нагрейте пробирку 1 с нитратом свинца. Что наблюдаете? Какого цвета конденсируется жидкость в приемнике 3? Отсоедините приемник 3 от прибора и быстро вылейте полученную жидкость в пробирку с кусочками льда. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Как можно объяснить легкость димеризации оксида азота (IV)?

3 Контроль знаний

3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия»

1. Щелочные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов солей.
2. Бериллий, магний, щелочноземельные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
3. Алюминий, подгруппа галлия. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
4. Амфотерность алюминия и соединений алюминия, гидролиз солей алюминия.
5. Металлы IV A группы. Подгруппа германия, нахождение германия, олова и свинца в природе, получение их. Свойства германия. Валентные состояния и типичные соединения германия, олова, свинца.
6. Строение электронных оболочек атомов элементов побочных подгрупп, общая характеристика их свойств. Высшие валентные состояния по группам периодической системы.
7. Общая характеристика групп меди и цинка. Соединения меди (I) и (II) и цинка (II). Оксиды, гидроксиды, соли. Комплексные соединения меди и цинка.
8. Железо, нахождение в природе, его валентные состояния и общая характеристика соединений. Комплексные соединения железа.
9. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.
10. Подгруппа хрома, общая характеристика и типичные валентные состояния. Шестивалентные соединения хрома, их окислительные свойства.
11. Марганец, строение, свойства, типичные соединения. Перманганат калия как окислитель в кислой, нейтральной и щелочной среде.
12. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы, углерод, аллотропия углерода. Оксид углерода её образования и свойства.
13. Угольная кислота и её соли. Равновесия в водных растворах диоксида углерода. Карбонаты и гидрокарбонаты. Временная жёсткость воды и способы её устранения.
14. Оксид углерода IV, угольная кислота и её соли, карбонаты в природе.
15. Оксид кремния IV. Кремниевые кислоты и их соли. Силикаты, алюмосиликаты, стекло, цемент. Кремний и германий как полупроводники.
16. Фосфор. Природные соединения, получения, аллотропия, водородные и кислотные соединения в стационарном и возбуждённом состоянии.

17. Оксид фосфора (V). Фосфорный ангидрид. Фосфорные кислоты. Нормальные и кислые соли фосфорной кислоты. Фосфорные удобрения.
18. Водородные соединения азота. Аммиак и соли аммония.
19. Кислородные соединения азота. Оксиды азота.
20. Азотистая кислота и нитриты. Их окислительные и восстановительные свойства.
21. Азотная кислота и ее соли. Азотные удобрения.
22. Кислород, его нахождение в природе, получение, свойства и применение.
23. Сера, нахождение в природе, свойства серы, аллотропия, применение. Водородные соединения серы, сульфиды металлов.
24. Оксид серы IV, сернистая кислота и её соли.
25. Оксид серы VI, серная кислота, особенности сульфатов.
26. Водород, его нахождение в природе, получение свойства и применение. Типичные соединения водорода.
27. Водородные соединения галогенов (хлор и подгруппа брома).
28. Кислородные соединения хлора.
29. Структура молекулы воды. Понятие о водородной связи, ассоциация молекул воды. Физические и химические свойства воды.
30. Пероксид водорода, строение молекулы, получение оксида водорода, свойства как окислителя, восстановителя.
31. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Биологическая роль и химические основы применения серы, селена, и их соединений.

3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине

Категория Основные стехиометрические законы (выбор)

::001:: Химическое вещество – это

- 1) химическое соединения, имеющее постоянный состав
- 2) любая совокупность атомов и молекул
- 3) любой вид материи, обладающий собственной массой
- 4) совокупность атомов и молекул, взятых в стехиометрическом соотношении

::002:: Укажите основные законы химии

- 1) периодический закон, закон кратных отношений
- 2) закон Авогадро, закон постоянства состава
- 3) закон Гесса, закон Дальтона
- 4) периодический закон, закон сохранения массы и энергии

::003:: Укажите важнейшие теории, составляющие основу химии

- 1) теория типов, электронная теория
- 2) атомно-молекулярная теория, квантовая теория строения атомов и молекул
- 3) обобщённая теория кислот и оснований, теория химической связи
- 4) окислительно-восстановительная теория, теория идеальных газов

::004:: Из перечисленных явлений выберите то, которое нельзя отнести к химическим

- 1) растворение соли в воде
- 2) свёртывание крови
- 3) разделение изотопов урана с помощью диффузии
- 4) взрыв динамита

::005:: Простейшая (эмпирическая) формула указывает

- 1) число атомов в молекуле
- 2) соотношение между числом атомов в веществе
- 3) порядок соединения атомов в молекуле
- 4) молекулярную массу вещества

::006:: относительная формула вещества, относительная молекулярная масса которого равна 142

- 1) 4
- 2) 12
- 3) 7
- 4) 1

::007:: Постоянная Авогадро (N_A) – это число молекул, содержащихся в 1 моль любого вещества, это число равно

- 1) $3 \cdot 10^{23}$ молекул
- 2) $2,6 \cdot 10^{23}$ молекул
- 3) $9 \cdot 10^{23}$ молекул
- 4) $6 \cdot 10^{23}$ молекул

::008:: Объём 0,5 моль водорода (H_2) при н.у. равен

- 1) 33,6 л
- 2) 22,4 л
- 3) 11,2 л
- 4) 5,6 л

::009:: Химический элемент – это

- 1) определённый вид атомов
- 2) мельчайшая химически неделимая частица
- 3) определённый вид молекулы
- 4) мельчайшая частица вещества, сохраняющая его свойства

::010:: Количество вещества – это

- 1) величина, показывающая массу 1 моль вещества
- 2) произведение массы вещества на его молярную массу
- 3) масса вещества
- 4) физическая величина, которая означает определённое число структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.) и имеет размерность «моль»

Категория Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений (выбор)

11. К оксидам не относится вещество, формула которого

- 1) H_2O
- 2) CO_2
- 3) Na_2O_2
- 4) Na_2O

12. Гидролизу меди(II) $Cu(OH)_2$ соответствует оксид, формула которого

- 1) CO
- 2) CO_2
- 3) Cu_2O
- 4) CuO

13. Название вещества, формула которого H_3PO_4

- 1) ортофосфорная кислота
- 2) оксид фосфора
- 3) фосфат натрия
- 4) фосфин

14. Какая из солей нерастворима в воде

- 1) нитрат меди(II)
- 2) карбонат калия
- 3) хлорид бария
- 4) ортофосфат кальция

15. Кислоты это сложные вещества

- 1) состоящие из двух химических элементов, 1 из которых – кислород со степенью окисления – 2
- 2) состоящие из атомов металлов и связанных с ними одного или нескольких гидроксид-ионов
- 3) состоящие из ионов металлов и кислотных остатков
- 4) молекулы которых состоят из атомов водорода и кислотных остатков

16. Вещество, формула которого CaH_2 , называется

- 1) сульфатом кальция
- 2) оксидом кальция
- 3) гидридом кальция
- 4) хлоридом кальция

17. Определите ряд формул, состоящих только из основных оксидов

- 1) CaO , CO , CO_2
- 2) SO_2 , SO_3 , SeO_3
- 3) Na_2O , MgO , CaO
- 4) P_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3

18. Среди указанных солей в воде не растворяется

- 1) карбонат калия
- 2) карбонат кальция
- 3) ортофосфат натрия
- 4) хлорид кальция

19. Какая соль является основной составной частью мрамора и известняка, горных пород, используемых в строительстве, отделочных работах и др.

- 1) хлорид натрия
- 2) фосфат кальция
- 3) карбонат кальция

4) сульфат кальция

20. Общая схема $\text{Э} \rightarrow \text{ЭО} \rightarrow \text{Э(ОН)}_2$ соответствует цепочке превращений

- 1) кальций $\rightarrow$ оксид кальция $\rightarrow$ гидроксид кальция
- 2) натрий $\rightarrow$ оксид натрия $\rightarrow$ гидроксид натрия
- 3) алюминий $\rightarrow$ оксид алюминия $\rightarrow$ гидроксид алюминия
- 4) сера $\rightarrow$ оксид серы(VI) $\rightarrow$ гидроксид серы (VI)

3.3 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;

- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;

- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;

- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;

- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;

- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия»

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Ректор
ГГУ имени Ф. Скорины

_____ С.А. Хахомов
(подпись)

(дата утверждения)
Регистрационный № УД-
_____/уч.

Модуль «Химия»

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для направления специальности
6-05-0511-01 «Биология»

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1.1. Актуальность изучения дисциплины

Актуальность и необходимость изучения дисциплины «Неорганическая химия» модуля государственного компонента «Химия» обусловлена созданием фундамента для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. В данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, создано представление об основных классах неорганических соединений и их химических свойствах.

Учебная программа разработана на основе требований к формированию компетенций, сформулированных в учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности «Биология», регистрационный номер G 6 - 0511-01-23/уп от 17.02.2023 г

1.2. Цели и задачи учебной дисциплины

Целью преподавания дисциплины «Неорганическая химия» является освоение студентами тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов.

Основными задачами дисциплины являются:

- ознакомление с внутренней логикой химической науки о строении вещества и природы химической связи, а также закономерностях протекания различных химических процессов;
- изучение основных классов неорганических соединений; формирование представлений о связи реакционной способности молекул с их строением;
- изучение закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формирование представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ;
- анализ взаимодействия различных веществ с окружающей средой их физическое и фармакологическое действие, биологическая роль;
- формирование умения и навыков проведения химического исследовательского эксперимента.

1.3 Требования к уровню освоения содержания учебного материала

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить и развить базовые профессиональные компетенции, предусмотренные в

учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности 6-05-0511-01 Биология, регистрационный номер G 6 -0511-01-23/уп от 17.02.2023 г.

БПК-2 Применять основные понятия, законы и теории неорганической и органической химии, физической, коллоидной и аналитической химии для решения практических задач в области биологии

1.4 Структура содержания учебной дисциплины

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин «Химия», «Математика», «Информатика», «Физика».

1.5 Методы (технологии) обучения

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

1.6 Организация самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных вариантов в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных расчетных заданий с консультацией преподавателем.

1.7 Диагностика компетенции студента

Для оценки достижений студентов используется следующий диагностический инструментарий (в скобках какие компетенции проверяются):

- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестр – 1. Общее количество часов – 216 (6 зачетных единиц); аудиторное количество часов – 120, из них: лекции –

60 часов (в том числе управляемая самостоятельная работа – 8 часов), лабораторные занятия – 60 часов. Форма отчетности – экзамен 1 семестр.

Форма обучения – заочная, курс 1, семестры – 1, 2. Общее количество

часов – 216 (6 зачетных единиц); аудиторное количество часов – 30, из них: лекции 18 часов, лабораторные занятия – 12 часов. Форма отчетности – экзамен 2 семестр.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 2 Химия простых веществ и соединений элементов

Тема 2.1 Общая характеристика водорода

Строение атома водорода. Проявляемые степени окисления. Связи в соединениях водорода их характер. Ионные, полярные и неполярные, водородные связи.

Прочность молекулы водорода. Ее термическая диссоциация. Водород как восстановитель. Атомарный водород. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами. Гидриды. Их классификация. Ион водорода и ион гидроксония. Условия их существования. Биологическое значение. Нахождение водорода в природе. Изотопы водорода. Способы получения водорода в лаборатории и в технике и его применение.

Тема 2.2 Элементы VIIA группы (галогены)

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение радиуса атома, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду галогенов. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Устойчивость высших валентных состояний галогенов. Особенности фтора.

Химические свойства: изменение окислительной активности галогенов в подгруппе, их отношение к воде, щелочам, металлам и неметаллам; продукты взаимодействия галогенов с водой и щелочью на холоду и при нагревании, реакции диспропорционирования. Токсичность галогенов и меры предосторожности при работе с ними, кислородосодержащие соединения галогенов.

Кислородные кислоты хлора. Изменение устойчивости, окислительных и кислотных свойств в ряду HClO – HClO_4 . Принципы получения этих кислот и их солей. Применение. Хлорная известь. Бертолле́това соль. Перхлораты. Кислородосодержащие кислоты брома и иода. Их соли.

Тема 2.3 Элементы VIA группы (халькогены)

Строение атомов. Характер химической связи с металлами и неметаллами. Химические свойства простых веществ. Гидриды типа H_2E , соединения кислорода с водородом.

Строение молекулы. Структура воды и льда. Физические и

химические свойства воды. Вода как растворитель. Вода в природе и ее роль в жизнедеятельности организмов.

Пероксид водорода. Строение молекулы. Физические и химические свойства. Окислительно-восстановительные свойства. Ферментативное разложение пероксида водорода. Способы получения, применение.

Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Биологическая роль и химические основы применения серы, селена и их соединений. Загрязнение биосферы соединениями серы.

Тема 2.4 Элементы VA группы

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду азот-висмут. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Особенности азота.

Характер химической связи в молекулах простых веществ. Строение молекулы азота по методу ВС и МО. Аллотропия фосфора: белый, красный и черный фосфор. Физические свойства простых веществ. Прочность связи в молекулах простых веществ и их реакционная способность. Химические свойства. Общие принципы получения простых веществ и их применение. Роль азота и фосфора в биохимических процессах.

Строение молекул. Физические свойства гидридов. Химические свойства гидридов. Общие принципы получения гидридов. Их практическое использование и физиологическое действие на живые организмы.

Аммиак. Получение аммиака. Термодинамические условия протекания реакции синтеза аммиака. Процессы окисления аммиака. Гидроксид аммония. Реакции присоединения аммиака. Соли аммония, их термическое разложение. Аммиакаты. Продукты замещения водорода в аммиаке. Гидроксиламин. Пептидная связь в белках.

Тема 2.5 Кислородосодержащие соединения азота

Оксиды азота. Строение молекул азота и характер химических связей в них. Геометрическая форма молекул. Термодинамические условия синтеза оксида азота (II) из простых веществ. Принципы его получения. Условия получения остальных оксидов азота, Физические и химические свойства. Отношение в воде, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Применение. Физиологическое действие.

Азотистая кислота, ее соли. Строение молекулы азотистой кислоты и нитрит-иона. Химические свойства. Окислительно-восстановительные свойства. Физиологическое действие.

Азотная кислота и ее соли. Строение молекулы азотной кислоты и нитрат-иона. Особенности связей в них. Физические и химические свойства концентрированной и разбавленной азотной кислоты. Состав продуктов ее взаимодействия с металлами и неметаллами, царская водка. Механизм ее действия. Промышленные способы получения азотной кислоты и ее применение. Нитраты. Их термическая устойчивость. Применение. Азотные удобрения. Развитие туковой промышленности в Беларуси. Круговорот

азота в природе.

Тема 2.6 Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Оксиды фосфора. Фосфористый и фосфорный ангидриды. Полимерное строение их молекул, характер связей в них. Физические и химические свойства. Отношение к воде, щелочам. Принципы получения. Применение.

Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. Координационное строение молекул фосфорных кислот. Окислительно-восстановительные свойства. Поликонденсация ортофосфорной кислоты. Мета-, пиро- и полифосфорные кислоты. Особенности их строения. Роль в биологических процессах. Природные фосфаты и их переработка на фосфорные удобрения. Фосфоритная мука, простой и двойной суперфосфат, преципитат. Сложные минеральные удобрения. Аммофос. Понятие о микроудобрениях.

Оксиды элементов (III, V). Полимерное строение оксидов. Отношение к воде, кислотам и щелочам. Гидроксиды элементов (III, V). Изменение устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов элементов (III, V) в ряду мышьяк-висмут. Амфотерность гидроксидов. Их соли и тиосоли. Особенности их гидролиза. Токсичность соединений мышьяка, сурьмы и висмута.

Тема 2.7 Элементы IVA группы

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду углерод-свинец. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Способность углерода к образованию гомоатомных цепей Э-Э, кратных связей. Гетероцепи Si – O – Si в химии кремния.

Структура и свойство аллотропных модификаций углерода. Реакционная способность простых веществ. Роль в биологических процессах.

Строение молекул. Физические и химические свойства. Изменение устойчивости и реакционной способности гидридов в ряду CH_4 - PbH_4 .

Оксиды углерода. Особенности строения молекул. Физические и химические свойства. Токсичность оксида углерода (II). Роль оксида углерода (IV) в жизнедеятельности живых организмов. Парниковый эффект.

Угольная кислота и ее соли. Строение молекулы угольной кислоты и карбонат-иона. Равновесия в водных растворах диоксида углерода. Особенности диссоциации угольной кислоты. Карбонаты и гидрокарбонаты. Основные карбонаты. Термическая устойчивость карбонатов. Временная жесткость воды и способы ее устранения. Получение и применение карбонатов. Карбонатное равновесие в природе.

Диоксид кремния. Его полимерное строение. Сравнение энергии связей C – O и Si – O. Особенность силоксановой связи Si – O – Si. Физические и химические свойства диоксида кремния.

Кремниевые кислоты и их соли. Особенности строения молекул, Природные силикаты. Алюмосиликаты. Искусственные силикаты. Стекло. Керамика. Цемент.

Тема 2.8 Общий обзор металлов

Положение в периодической системе. Особенности строения атомов. Кристаллическая структура металлов. Особенности металлической связи. Проводники, полупроводники и диэлектрики. Физические и химические признаки металличности. Общая характеристика валентных состояний металлов главных и побочных подгрупп. Закономерности изменения свойств гидроксидов металлов в периодах и группах периодической системы. Природные соединения металлов. Руды. Принципы их обогащения. Общие методы получения металлов и их очистки. Значение металлов. Роль металлов в жизнедеятельности растительных и живых организмов.

Тема 2.9 Металлы А-групп

Щелочные металлы. Строение атомов. Характер связи в соединениях. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Роль натрия и калия в жизнедеятельности живых и растительных организмов.

Бериллий, магний, щелочноземельные металлы. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Изменение кислотно–основных свойств гидроксидов в ряду бериллий – барий. Жесткость воды и её устранение. Роль элементов в живой природе.

Алюминий. Подгруппа галлия. Строение атомов. Характер связи в соединениях. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Изменение кислотно – основных свойств гидроксидов в ряду алюминий – таллий. Борная кислота и бораты. Амфотерность алюминия и гидролиз его солей.

Металлы IVA группы. Общая характеристика металлов. Сопоставление их физических и химических свойств со свойствами углерода и кремния. Токсичность свинца.

Тема 2.10 Переходные элементы (металлы В групп)

Общая характеристика d-элементов. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Характерные типы связей в соединениях. Закономерности в изменении свойств простых веществ и соединений переходных элементов в периодах и группах. Способность комплексообразования. Роль элементов в биологических системах.

Общая характеристика групп меди и цинка. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения меди (I) и (II) и цинка (II). Оксиды, гидроксиды, соли. Комплексные

соединения меди и цинка. Различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп, I и II групп. Роль меди и цинка в функционировании живых организмов. Токсичность кадмия и ртути.

Тема 2.11 Общая характеристика элементов групп хрома, марганца, элементов семейства железа

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения хрома (III) и их особенности. Соединения хрома (VI): хромовые кислоты и их соли. Окислительные свойства соединений хрома (VI). Сравнение свойств элементов подгруппы хрома со свойствами халькогенов. Роль в живой природе.

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения марганца (II), (IV), (VI) и (VII). Кислотно-основные свойства гидроксидов марганца в различных валентных состояниях. Окисление перманганат-ионом в зависимости от кислотности среды. Сравнение свойств элементов подгруппы марганца со свойствами галогенов. Значение марганца для жизнедеятельности живых организмов.

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

4.2 Перечень рекомендованной литературы

Основная

1. Лекции по общей и неорганической химии : учебное пособие / составители О. Н. Киселева [и др.]. – Самара : Реавиз, 2022. – 215 с. – Режим доступа : для авториз. пользователей : <https://e.lanbook.com/book/326486>
2. Мифтахова, Н. Ш. Общая и неорганическая химия : теория и практика : учебное пособие / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова. – 2-е изд., испр. и доп. – Казань : КНИТУ, 2019. – 336 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа : по подписке : <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=683799>

Дополнительная

1. Аликина, И. Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / И. Б. Аликина [и др.]. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 477 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – СПб. : Лань, 2014. – 752 с.
3. Бабков, А. В. Общая, неорганическая и органическая химия / А. В. Бабков. – Москва : МИА, 2016. – 568 с.

4. Барагузина, В. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомолова, Е. В. Федоренко. – Москва : РИОР, 2013. – 272 с.
5. Бертини, И. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность / И. Бертини. – Москва : Бином, 2014. – 1079 с.
6. Богомолова, И. В. Неорганическая химия : учебное пособие / И. В. Богомолова. – Москва : Альфа-М, 2014. – 32 с.
7. Гаршин, А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях : учебное пособие / А. П. Гаршин. – СПб. : Питер, 2018. – 128 с.
8. Глинка, Н. Л. Общая химия. Задачи и упражнения : учебно-практическое пособие / Н. Л. Глинка. – Москва : Юрайт, 2016. – 238 с.
9. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – Изд. 31-е, исправленное. – Москва : Интеграл - Пресс, 2005. – 727 с.
10. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2019. – 416 с.
11. Иванов, В. Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В. Г. Иванов, О. Н. Гева. – Москва : Инфра-М, 2016. – 320 с.
12. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – Москва : Ленанд, 2018. – 600 с.
13. Князев, Д. А. Неорганическая химия : учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 592 с.
14. Мартынова, Т. В. Неорганическая химия : учебник / Т. В. Мартынова, И. И. Супоницкая, Ю. С. Агеева. – Москва : Инфра-М, 2017. – 720 с.
15. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / под ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2018. – 144 с.
16. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. Н. Павлов. – СПб. : Лань, 2011. – 496 с.
17. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – Люберцы : Юрайт, 2016.
18. Хаданович, А. В. Неорганическая химия. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева. Химическая связь : практическое пособие / А. В. Хаданович. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – 37 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6281/>
19. Хаданович, А. В. Общая и аналитическая химия: строение вещества, закономерности протекания химических реакций : практическое руководство / А. В. Хаданович, С. М. Пантелеева. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – 47 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6347>.
20. Хрущева, И. В. Общая и неорганическая химия : учебник / И. В. Хрущева. – СПб. : Лань, 2016. – 496 с.

