

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

А. Д. БРЫТКОВА, Е. В. КОЩЕЙ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть II

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по техническим специальностям.

Оренбург 2006

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Б 89

Рецензент

кандидат химических наук, доцент Сальникова Е.В.

Б 89 **Брыткова, А.Д.**
Общая и неорганическая химия [Текст]: учебное пособие. -
Ч.2./ А.Д. Брыткова, Е.В. Кощей - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006.-
122 с.

ISBN

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000г. Министерства образования Российской Федерации) и предназначено для студентов технических специальностей высших учебных заведений.

Б 1703000000

ББК 24.1я73

ISBN

© Брыткова А.Д., 2006
© ГОУ ОГУ, 2006

Содержание

1 Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории.....	4
2 Организация лабораторной работы и ведение лабораторного журнала	5
3 Общая характеристика элементов s-семейства.....	5
3.1 Работа 1 Свойства s – элементов I и II групп.....	13
4 Общая характеристика элементов p-семейства.....	16
4.1 Работа 2 Свойства p-элементов III группы	18
4.2 Работа 3 Свойства p-элементов IV группы	29
4.3 Работа 4 Свойства p-элементов V группы - азот.....	43
4.4 Работа 5 Свойства p - элементов V группы – фосфор, сурьма, висмут.....	49
4.5 Работа 6 Свойства p – элементов VII и VI групп.....	53
5 Общая характеристика элементов d-семейства.....	75
5.1 Работа 7 Свойства d-элементов I группы.....	78
5.2 Работа 8 Свойства d-элементов II группы.....	85
5.3 Работа 9 Свойства d-элементов VI группы.....	90
5.4 Работа 10 Свойства d-элементов VII группы.....	97
5.5 Работа 11 Свойства d-элементов VIII группы	102
6 Работа 12 Жесткость воды и методы ее определения.....	110
Список использованных источников.....	116
Приложение А.....	117

1 Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории

Приступая к выполнению лабораторного практикума, студент должен быть подготовлен к лабораторному занятию. Подготовка проводится до занятия по учебникам, конспектам, лекциям и методическим пособиям.

Основным местом выполнения лабораторных работ по неорганической химии является рабочий стол. На рабочем месте студента не должно быть ничего лишнего, необходимо поддерживать на нем чистоту и порядок.

При выполнении лабораторной работы все наблюдения записывайте в лабораторный журнал.

При проведении опытов соблюдайте следующие правила:

- в работе используйте: незагрязненные реактивы; чистую посуду, промытую дистиллированной водой;
- не уносите реактивы общего пользования на свое рабочее место;
- не выливайте избыток реактива из пробирки в реактивную склянку;
- сухие вещества набирайте чистым шпателем или ложечкой, избыток реактива не высыпайте обратно в склянку;
- не путайте пробки от разных склянок;
- не берите вещества руками и не пробуйте их на вкус;
- при определении веществ по запаху склянку держите на расстоянии и направляйте легким движением кисти руки воздух от отверстия склянки к носу;
- опыты с ядовитыми веществами и пахучими веществами проводите в вытяжном шкафу;
- при сливании реактивов не наклоняйтесь над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду;
- при проведении опытов с концентрированными кислотами и щелочами помните правило смешивания концентрированной кислоты с водой. Особенно осторожно выливайте концентрированную серную кислоту в воду;
- при попадании кислоты или щелочи на кожу рук или лица смойте ее большим количеством воды, затем слабым раствором соды (в случае ожога кислотой); либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью);
- во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду, до приезда которой воспользуйтесь подручными средствами пожаротушения (огнетушитель, песок, войлок и т.п.).

2 Организация лабораторной работы и ведение лабораторного журнала

Перед выполнением каждой лабораторной работы по разделу курса неорганической химии «Свойства элементов» студенту необходимо:

1) изучить теоретический материал по учебникам, методическому пособию, лекционным записям;

2) ответить на предлагаемые вопросы и решить задачи;

3) подготовить протокол лабораторных опытов, внимательно прочитав их описание. В рабочем журнале (общая тетрадь) для лабораторных работ должно быть: краткое описание опытов, возможные уравнения реакций, выводы и ответы на контрольные вопросы.

Оформление рабочего журнала ведется по ранее установленной форме.

3 Общая характеристика элементов s-семейства

Химические элементы, в атомах которых заполняются электронами s-подуровень внешнего квантового слоя, называются s-элементами. Строение валентного уровня для элементов первой и второй групп соответственно равно: ns^1 и ns^2 .

s-элементы составляют главные подгруппы первой и второй групп периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Элемент	Энергия ионизации, эВ	$t_{пл}$, °C	ρ г/см ³
I гр. Li	5,39	180,5	0,539
Na	5,14	97,8	0,973
K	4,34	63,4	0,863
Rb	4,18	38,7	1,534
Cs	3,89	28,6	1,904
II гр. Be	9,32	1284	1,84
Mg	7,64	650	1,74
Ca	6,11	851	1,54
Sr	5,69	770	2,63
Ba	5,21	710	3,76

У всех s-элементов общая тенденция:

- радиус атома увеличивается, так как увеличивается число квантовых слоев;
- с увеличением радиуса атома уменьшается энергия ионизации;
- уменьшается температура плавления;
- увеличивается плотность.

Так, температура в I группе: у лития $180,5^{\circ}$, у франция $28,6^{\circ}$; во II группе: у бериллия 1284° , у бария 710° .

Соответственно плотность: у лития $0,539 \text{ г/см}^3$, у франция $1,904 \text{ г/см}^3$; у бериллия – $1,84 \text{ г/см}^3$, у бария $3,76 \text{ г/см}^3$.

Все s-элементы – типичные активные металлы, обладающие высокой электро- и теплопроводностью.

Атомы s-элементов второй группы имеют меньший радиус и больший заряд иона, поэтому активность их несколько снижается.

Нахождение в природе и получение

Наиболее распространенными в земной коре являются: натрий, калий, кальций, магний - от 2,5 до 2,95%.

В силу своей химической активности в свободном состоянии металлы I и II группы не встречаются. Они входят в состав минералов:

NaCl – каменная соль;

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова соль;

KCl·NaCl – сильвинит;

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –карналлит;

Rb, Cs – встречаются в виде примесей к солям натрия и калия;

$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ – берилл;

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ - доломит;

MgCO_3 – магнезит;

BaSO_4 – барит;

BaCO_3 – виверит.

Бериллий и щелочноземельные металлы

Во II группе периодической системы находятся типичные элементы (Be, Mg) и элементы подгруппы кальция (Ca, Sr, Ba, Ra).

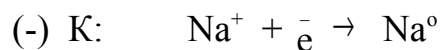
Кальций, стронций, барий получили название щелочноземельных. Это название связано с тем, что гидроксиды этих металлов так же как и гидроксиды s-элементов I группы обладают щелочными свойствами, а оксиды этих металлов по их тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и оксидами тяжелых металлов, носивших прежде общее название земель.

Эти элементы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном виде – это серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими

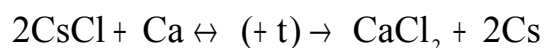
температурами плавления. По плотности все они, кроме радия относятся к легким металлам.

Получение

Чистые металлы I группы и подгруппы бериллия получают электролизом расплавов их хлоридов с добавками, понижающими их температуру плавления.



Рубидий и цезий получают химическим путем:

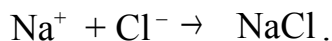


Для s-элементов характерны соединения с ионным типом связи. Например, NaCl, CsF, LiI и т.д. Для них характерны соединения между типичными металлами и неметаллами (галогенами), например NaCl.

Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ отдавая $- 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6$ - структура ближайшего инертного газа Ne.

Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 + 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ - получает структуру инертного газа Ar.

За счет электростатического притяжения разноименно-заряженных ионов образуется ионная связь.



Степени окисления и валентность

Валентность определяется числом валентных электронов. Для I гр. =1; II гр.=2. Ст. ок. +1; +2.

Металлы подгруппы лития и бериллия являются сильными восстановителями. По своим восстановительным свойствам металлы I группы превосходят металлы 2 группы. Однако сверху вниз по подгруппе, т.е. от лития к францию и от бериллия к радю восстановительная активность возрастает. Это обусловлено увеличением радиуса атома и низкими значениями энергий ионизации.

Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов изменяются в пределах от -3,05 до -2,71 в. У элементов 2 группы от -1,7 у бериллия до -2,92 в. у радия.

Восстановительная активность также возрастает в подгруппе бериллия, однако она меньше, чем у щелочных металлов. Это связано с уменьшением у s-элементов 2 группы радиуса атома по периоду и увеличением энергии ионизации по сравнению со щелочными металлами.

Восстановительная способность щелочных и щелочноземельных металлов проявляется при взаимодействии их с кислородом и другими окислителями: галогенами, серой, азотом, водородом, а также водой.

Химические свойства

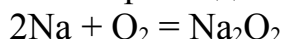
При нагревании щелочные металлы и их соединения окрашивают пламя: литий в малиновый, натрий в желтый, калий в фиолетовый, рубидий в сиреневый, цезий в фиолетово-синий. Окрашивание происходит за счет полученной дополнительной энергии при нагревании, которую электроны возбужденных атомов отдают в виде квантов света.

Все s-элементы очень активные металлы, за исключением бериллия и магния. Все остальные окисляются уже при комнатной температуре.

Отношение к кислороду и другим неметаллам

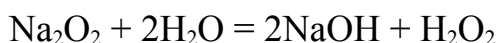
Щелочные металлы – самые активные и хорошо окисляются на воздухе, взаимодействуя с кислородом и водой, поэтому их хранят под слоем масла или керосина.

Литий, натрий, калий – загораются на воздухе при небольшом нагревании, а рубидий и цезий – самовоспламеняются на воздухе. При этом только литий образует оксид: $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$, а остальные, кроме оксидов превращаются в пероксиды: $4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$



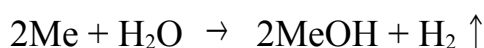
и надпероксиды: KO_2 $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$

Пероксиды и надпероксиды (супероксиды) подвергаются гидролизу:

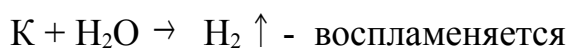
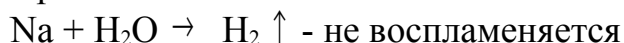


Оксиды и гидроксиды s-элементов первой группы хорошо растворимы в воде с образованием щелочей, поэтому металлы называются щелочными.

Щелочные металлы (Me) в ряду напряжений стоят далеко впереди водорода. Они вытесняют его не только из кислот, но и из воды при обычных условиях, образуя сильные основания:



При этом в системе:



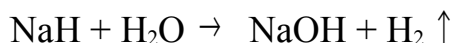
Взаимодействие с водородом и элементами окислителями: хлором, фтором, азотом, углеродом

По отношению к щелочным металлам, все элементы с высокой электроотрицательностью являются окислителями, в том числе и водород.

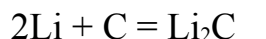
Гидриды щелочных металлов образуются при непосредственном соединении металла с сухим водородом при нагревании и представляют собой белые кристаллические вещества:



В гидридах ионы щелочных металлов имеют положительный заряд, а водород – отрицательный. Эти гидриды называются солеобразными. Ввиду непрочности они являются сильнейшими восстановителями. Гидриды щелочных металлов разлагаются водой, т.е. подвергаются гидролизу с образованием водорода:



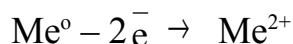
С азотом и углеродом непосредственно соединяется только литий. Образование его нитрида Li_3N медленно идет в атмосфере азота при обычных температурах. Наоборот карбид лития Li_2C может быть получен из элементов лишь при нагревании:



В атмосфере фтора и хлора – самовоспламеняются.

Бериллий и магний занимают в своей подгруппе несколько особое положение, отличаясь во многом от остальных четырех элементов.

В наружном слое атомы элементов этой подгруппы имеют 2 электрона, а во втором снаружи предвнешнем слое у бериллия находится 2 электрона, а у остальных – 8 электронов. 2 электрона внешнего слоя сравнительно легко отщепляются от атомов, которые превращаются при этом в положительные двухзарядные ионы:



Поэтому по химической активности эти элементы немногим уступают щелочным металлам. Они довольно быстро окисляются на воздухе, образуя оксиды типа MeO . Бериллий и магний образуют оксидную пленку (BeO , MgO) особенно прочную у бериллия, которая защищает его от дальнейшего окисления. Защитные свойства оксидных пленок магния и особенно

щелочноземельных кальция, стронция и бария слабее, так как они более рыхлые.

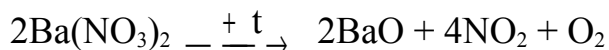
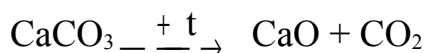
Активность при взаимодействии с кислородом повышается в ряду: Be – Ra. Бериллий загорается на воздухе только при сильном прокаливании, магний и кальций – при меньшем нагревании, а стронций и барий – легко воспламеняется. Вследствие высокой химической активности щелочноземельные металлы хранят под слоем керосина или в запаянных сосудах.

Элементы подгруппы лития и бериллия могут непосредственно взаимодействовать с другими неметаллами, образуя нитриды (Li_3N , Ca_3N), галогениды (NaCl , BaCl_2), сульфиды (Li_2S , CaS), силициды (Mg_2Si), карбиды (CaC_2 , Be_2C).

Оксиды кальция и его аналогов представляют собой белые тугоплавкие вещества, энергично присоединяющие воду с образованием белых гидратов $\text{Э}(\text{OH})_2$. Они являются сильными основаниями, хорошо растворимыми в воде. По ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ основной характер усиливается.

Высокая активность кальция и его аналогов проявляется также в их способности образовывать многочисленные пероксидные соединения. Например: пероксиды $\text{ЭO}_2 - \text{CaO}_2^{-1}$, надпероксиды $\text{ЭO}_4 - \text{CaO}_4^{-1/2}$, персульфиды $\text{ЭС}_n - \text{CaS}_2$, перкарбиды $\text{ЭС}_2 - \text{CaC}_2$.

Оксиды получают также в лаборатории:



Все щелочноземельные металлы взаимодействуют с хлором, серой, азотом, водородом, образуя: Ca_3N_2 – нитриды,
 CaCl_2 – хлориды,
 CaS – сульфиды,
 BaH_2 – гидриды, в которых степень окисления водорода равна -1,
 CaO – негашеная известь (кипелка),
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашенная известь (пушонка) – используется в строительном деле,
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – раствор – баритовая вода.

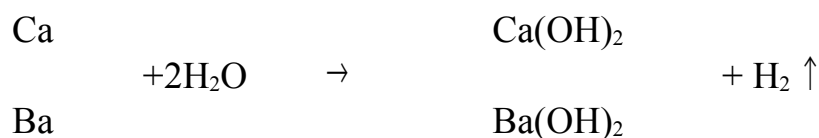


Природные соединения кальция применяются в производстве вяжущих материалов, к которым относятся: цемент, гипсовые материалы, известь.

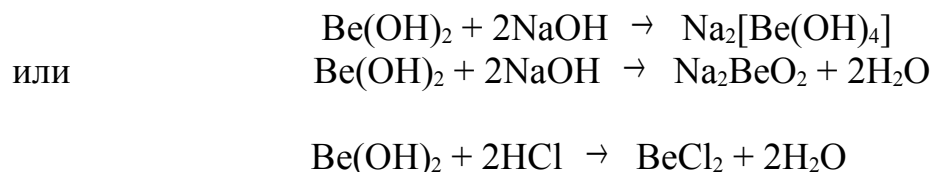
Растворимость в воде

Бериллий с водой не взаимодействует, так как защищен оксидной пленкой.

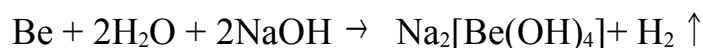
Магний с водой взаимодействует медленно, а щелочноземельные вытесняют водород из воды при комнатной температуре более энергично:



Be(OH)_2 в воде практически не растворим и подобно Al(OH)_3 - амфотерен, растворяется в растворах кислот и щелочей:



Суммарный процесс взаимодействия бериллия с растворами щелочей:

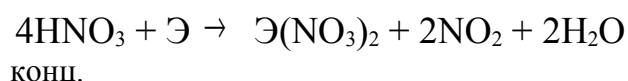
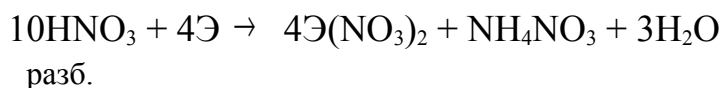
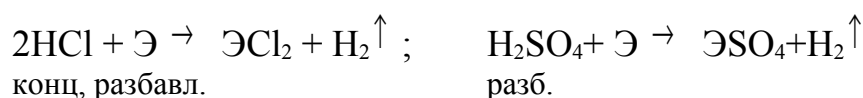


Растворимость гидроксидов в воде возрастает от Be(OH)_2 к Ba(OH)_2

Гидроокись Mg(OH)_2 – слабое основание, малорастворимое в воде.

Гидроксиды Ca(OH)_2 и Ba(OH)_2 – хорошо растворимые в воде щелочи, со всеми характерными для них свойствами.

Отношение к кислотам



где Э - Be, Mg, Ca, Sr, Ba

Щелочные и щелочноземельные металлы в ряду напряжения стоят до водорода, поэтому они способны вытеснить водород из растворов соляной и серной кислот.

Все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, кроме LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 .

Растворимость многих солей щелочноземельных металлов уменьшается от магния к радию. Так $MgSO_4$ – хорошо растворяется, $CaSO_4$ – плохо, $BaSO_4$ – практически не растворяется. Не растворяются также карбонаты.

Оксалат кальция растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте.

Применение металлического натрия

Области применения:

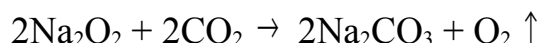
- 1) органический синтез (в производстве синтетического каучука в качестве катализатора);
- 2) металлургия (сплавы для подшипников);
- 3) атомная энергетика.

Важнейшие соединения натрия

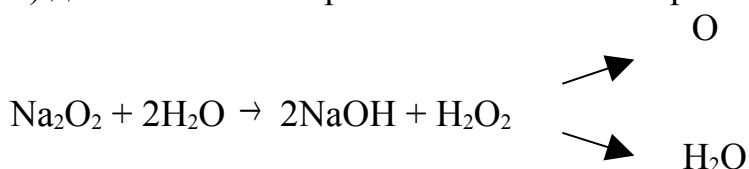
Практический интерес представляют: Na_2O_2 , $NaOH$, $NaCl$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$.

1 Пероксид натрия Na_2O_2 . Получают нагреванием расплавленного натрия в токе воздуха, освобожденного от CO_2 . Пероксид натрия – сильный окислитель. Применяется:

- а) для регенерации кислорода в закрытом помещении:



- б) для отбеливания различных тканей по реакции:



2 Гидроксид натрия $NaOH$ (в технике – каустическая сода).

Представляет собой белые гигроскопические кристаллы, хорошо растворимые в воде с выделением большого количества тепла. На воздухе гидроксид натрия неустойчив, расплывается притягивает влагу из воздуха и вступает в реакцию с углекислым газом: $NaOH + CO_2 = NaHCO_3$.

Гидроксид натрия обладает всеми свойствами щелочей.

Применение гидроксида натрия весьма широкое. Он – один из важных продуктов химической промышленности. Области использования:

- а) очистка нефтепродуктов;
- б) омыление жиров;
- в) щелочные аккумуляторы;
- г) в кожевенной и текстильной промышленности (в производстве искусственного волокна).

3 Хлорид натрия $NaCl$ (поваренная соль)

NaCl в жизни человека – физиологически необходимое вещество в крови, лимфе, пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на определенном уровне в основном за счет хлорида натрия.

Хлорид натрия в промышленности является сырьем для получения: Na, NaOH, H₂, Cl₂, HCl, Na₂CO₃, NaHCO₃ и других веществ.

4 Карбонат натрия Na₂CO₃ (кальцинированная сода) – используется в химической, стекольной, мыловаренной, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности. Используется для устранения жесткости воды.

5 Бикарбонат натрия NaHCO₃ – кристаллическая или питьевая сода.

6 Калий – один из важнейших элементов питания всех живых существ и особенно растений. В растениях калий концентрируется в основном в стеблях, в живых организмах – внутри стенок всех тканей. Суточная норма (потребность) взрослого человека в калии 2-3 грамма.

Катион калия участвует во многих физиологических и биохимических процессах (в частности необходим для нормальной работоспособности сердца, участвует в проведении нервных импульсов).

Соли калия очень сходны с солями натрия, но выделяются из раствора без кристаллизационной воды. Используются как калийные удобрения, необходимые для питания для растений.

K₂CO₃ – поташ – присутствует в золе растений.

KNO₃, NaNO₃ – сильные окислители, применяются в окислирующих составах, при обработке металлических поверхностей.

3.1 Работа 1 Свойства s – элементов I и II групп

Цель работы: получить навыки работы с активными металлами, щелочами. Ознакомиться с общими и различными свойствами щелочных и щелочно-земельных металлов и их соединений. Понять основные закономерности изменения свойств в группах.

Оборудование и реактивы.

Микроскоп, пробирки, нихромовая проволока, впаянная в стеклянную палочку.

Кристаллические карбонат натрия, хлорид аммония, гидрофосфат натрия.

Растворы соляной кислоты и гидроксида аммония с $C(1/z X)=2$ моль/л.

Растворы хлорида магния, карбоната натрия, хлоридов стронция и бария, сульфата натрия, оксалата аммония, хромата калия – с $C(1/z X)=0,5$ моль/л.

Опыт 1 Взаимодействие магния с кислотами

В две пробирки опустите по небольшому кусочку магниевой ленты. В одну пробирку добавьте несколько капель 2н раствора хлороводородной кислоты, а в другую – такое же количество 2н раствора азотной кислоты.

Что происходит с магнием? Какой газ выделяется при взаимодействии магния с хлороводородной кислотой и азотной кислотой. Напишите уравнения реакций.

Опыт 2 Малорастворимые соли магния

а) Получение гидрокарбоната магния

В пробирку к 2-3 каплям соли магния добавьте раствор соды до образования осадка гидрокарбоната магния. Отметьте выделение газа. Испытайте отношение осадка основной соли магния к раствору соляной кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций.

б) Микрорекристаллографическая реакция получения фосфата магния – аммония.

Поместите на предметное стекло 1 каплю раствора соли магния, насыщенного хлоридом аммония, и перемешайте все стеклянной палочкой. Полученный раствор должен быть прозрачным. Внесите в него палочкой кристаллик гидрофосфата натрия и рассмотрите образовавшиеся кристаллы двойной соли – шести водного фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в микроскоп.

Испытайте растворение кристаллов двойной соли в соляной кислоте, добавив на тоже предметное стекло каплю раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций получения двойной соли магния-аммония и ее растворения в кислоте. Зарисуйте форму кристаллов.

Опыт 3 Сульфаты щелочноземельных металлов

Получите сульфаты кальция, стронция и бария.

В три пробирки внесите соответственно по 2-3 капли растворов солей кальция, стронция и бария. В каждую пробирку добавьте по 3-4 капли раствора сульфата натрия. Отметьте различную скорость образования осадков сульфатов бария и кальция. Чем это объясняется? Испытайте действие соляной кислоты на полученные сульфаты. Напишите уравнения соответствующих реакций и выражения произведений растворимости для трудно растворимых сульфатов.

Объясните почему карбонат бария растворяется в разбавленной кислоте, а сульфат не растворяется.

Опыт 4 Оксалаты щелочноземельных металлов

Получите оксалаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3-4 капли) с таким же объемом раствора оксалата аммония. Испытайте действие соляной кислоты на осадки оксалатов. Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о свойствах оксалатов.

Опыт 5 Хроматы щелочноземельных металлов

В три пробирки внесите соответственно в каждую по 3-4 капли растворов солей кальция, стронция, бария. В каждую из них добавить по 4-5 капель раствора хромата калия. Хроматы каких металлов выпадают в осадок? Отметьте их цвет. Испытайте их растворимость в уксусной кислоте. Составьте уравнения соответствующих реакций. Объясните, почему хромат стронция растворяется в уксусной кислоте, а хромат бария почти нерастворим в ней, но растворяется в соляной кислоте. Хромат какого металла наиболее растворим?

Контрольные вопросы и задания

1 Составьте электронные схемы строения атомов калия и цезия. Какой из этих элементов является более сильным восстановителем. Почему?

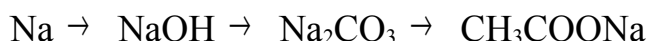
2 Напишите уравнения реакций взаимодействия с водой: K_2O , K_2O_2 .

3 Чем различается взаимодействие с кислородом лития и натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

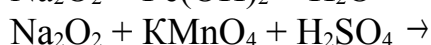
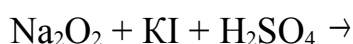
4 Какие из указанных газов (H_2S , H_2 , Cl_2 , CO_2) будут поглощаться раствором едкого натра?

5 Какую реакцию среды показывают растворы солей: KNO_3 , K_2S , CH_3COOK ? Напишите ионные уравнения реакций гидролиза соответствующих солей.

6 Напишите уравнения реакций при помощи которых можно осуществить переходы:



7 Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций:



8 Напишите электронные формулы атомов бериллия, магния и щелочноземельных металлов.

9 Как меняются свойства гидроксидов элементов данной подгруппы?

10 Почему ионы щелочноземельных металлов проявляют меньшую склонность к комплексообразованию, чем ионы элементов подгруппы цинка?

11 К раствору, содержащему соли кальция, бериллия и магния, добавили избыток раствора едкого натра. Напишите ионно-молекулярные уравнения всех реакций, которые при этом произошли. Какое вещество выпало в осадок? Какие ионы остались в растворе?

12 Какая соль, нитрат бериллия или нитрат магния, при одинаковых условиях в большей степени подвергается гидролизу? Напишите ионно-молекулярное уравнение реакции гидролиза этой соли.

13 Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните, почему гидроксид магния растворяется в соляной кислоте лучше, чем в хлориде аммония.

14 Сколько литров водорода (н.у.) выделится при полном растворении 4,5г бериллия в избытке щелочи? Напишите уравнение реакции.

15 2,74 г двухвалентного металла сожгли в избытке кислорода. Образовавшееся вещество полностью растворили в соляной кислоте. К полученному раствору прибавили раствор сульфата натрия до прекращения выделения осадка. Выпавший осадок отфильтровали и высушили до постоянной массы. При этом было получено 4,66 г белого вещества. Определите, какой был взят металл и напишите уравнения всех проведенных реакций. (Ответ: Ва)

4 Общая характеристика элементов p-семейства

К элементам p-семейства относятся элементы главных подгрупп от третьей до восьмой групп. В периодической системе 30 p-элементов. Электронное строение валентного уровня ns^2np^{1-6} . Валентными являются электроны s- и p- подуровней.

Таблица 4.1 - Расположение p-элементов в периодической системе

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

У p-элементов происходит достройка p-подуровня внешнего валентного уровня. В периоде слева направо по мере роста числа \bar{e} на p-подуровне усиливаются неметаллические, а в подгруппе сверху вниз – металлические свойства.

Металлические свойства проявляют Al, Ga, In, Tl – 3 гр.; Sn, Pb-4гр., Sb, Bi-5гр. Однако их можно лишь условно рассматривать как металлы, так как они проявляют и многие неметаллические свойства.

Металлические свойства p-элементов объясняются их электронной структурой, т.е. наличием на валентных орбиталях небольшого числа \bar{e} (от 3 до 5).

У атомов p-элементов в группах сверху вниз уменьшается тенденция к проявлению высшей степени окисления. Например:

- 3А для In характерная степень окисления +3; для Tl +1;
 4А для Sn характерная степень окисления +4; для Pb +2;
 5А для Sb характерная степень окисления +5; для Bi +3.

Это связано с тем, что с увеличением радиуса атома участие р-электронов внешнего кв. слоя в образовании химической связи более вероятно, а спаренных s-электронов - менее. Например:



3 неспаренных \bar{e} идут на обратные связи

Соединения элементов: Bi(+5); Pb(+4); Tl(+3)- сильные окислители.

Оксиды и гидроксиды р-металлов, за исключением Tl (проявляют амфотерные свойства).

р-неметаллы

Располагаются в основном в конце малых и больших периодов. Число валентных атомов равно номеру группы. Заполнение валентных орбиталей электронами для каждой группы:

III	IV	V	VI	VII	VIII
$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$

Для р-элементов характерна высокая электронная емкость, которая слева направо – усиливается.

Для завершения внешних уровней атомы неметаллов присоединяют электроны. В этом случае они способны проявлять окислительные свойства. В пределах периода окислительная способность усиливается. В пределах группы – по мере увеличения радиуса атома окислительная способность уменьшается. Типичные неметаллы с металлами образуют соединения со связью близкой к ионной. Реагируя между собой образуют соединения с ковалентной связью (N_2 , Cl_2 , Br_2) – как неполярной так и полярной (NH_3 , HCl , SO_3).

С водородом неметаллы образуют летучие соединения. Например: H_2S , NH_3 , CH_4 , HF , HCl , HBr , H_2Se , H_2Te . С кислородом р- элементы образуют кислотные оксиды.

В одних оксидах они проявляют максимальную степень окисления равную номеру группы (SO_3 , N_2O_5 , P_2O_5), в других – более низкую (SO_2 , N_2O_3 , P_2O_3). Необходимо отметить, что сверху вниз по подгруппе наблюдается проявление вторичной периодичности. Установлено, что элементы нечетных периодов более похожи друг на друга в свойствах, также как похожи и элементы четных периодов. Так фосфор, сурьма схожи между собой и

отличаются от мышьяка и висмута, сходных в свою очередь между собой. Подобное отмечается у серы и теллура, кислорода и селена, фтора и брома, хлора и йода.

Свойства р-элементов как в периоде, так и в пределах группы изменяются менее равномерно, чем у s-элементов.

Двухатомные молекулы р-элементов различны по устойчивости. Она возрастает от III к V, а затем падает к восьмой группе.

В пределах группы устойчивость с низшей степенью окисления возрастает (C^{+2} , Pb^{+2} , Te^{-1}), а с максимальной степенью окисления уменьшается. Оксиды фтора и брома получают с трудом, так как они неустойчивы.

К неметаллам относятся благородные газы с 8 электронной оболочкой внешнего квантового слоя в ns^2np^6 состоянии проявляющие крайне низкую химическую активность, за что их еще называют инертными. Доказано, что они способны вступать в реакции и образовывать соединения с обычной ковалентной связью. Так при взаимодействии ксенона с фтором получается XeF_2 , XeF_6 либо XeF_4 .

4.1 Работа 2 Свойства р-элементов III группы

Цель работы: изучить свойства соединений бора и алюминия. Обратит внимание на свойства борной кислоты и тетрабората натрия, амфотерность гидроксида алюминия и гидролиз солей.

Оборудование и реактивы.

Растворы с $C(\frac{1}{z}X)=0,5$ моль/л сульфида аммония, хлорида алюминия, буры, борной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, гидроксида натрия; концентрированной серной кислоты: этилового спирта. Нейтральный лакмус. Индикаторная бумага. Фарфоровые палочки. Стеклянные палочки. Металлические алюминий, магний. Спиртовки, пробирки.

Бор, алюминий, галлий, индий, таллий – отнесены в третью группу главной подгруппы р-элементов потому, что их формирующие электроны находятся на р-подуровне, а в третью группу потому, что у них три валентных электрона в состоянии ns^2np^1 , т.е. сходство в их химических свойствах они обнаруживают наличием на внешнем квантовом слое трех валентных электронов.

Однако, несмотря на одинаковое количество электронов, есть и глубокие различия в их свойствах. Так при переходе от бора к таллию неметаллические свойства изменяются на металлические; кислотные свойства у бора, через амфотерные у алюминия – на основные у таллия.

Это связано с тем, что при переходе вниз по подгруппе на свойства элементов и их соединений оказывает влияние появление новых подуровней, т.е. формирование предвнешнего квантового слоя.

Так у элементов: В – $2e^-$, Al – $8e^-$, Ga, In, Tl – $18e^-$ различие в количестве электронов на предвнешнем квантовом слое оказывает влияние и на свойства этих элементов.

По свойствам бор близок к кремнию. Это связано с тем, что при переходе от бора к углероду радиус уменьшается, а от углерода к кремнию увеличивается. По положению в таблице – по диагонали рядом с кремнием – бор. Поэтому радиусы кремния и бора близки. Поэтому бор существенно отличается по свойствам от алюминия и обнаруживает сходство с кремнием.

У бора – $1s^2 2s^2 2p^1$ – эти пять электронов неравноценны. Два электрона составляют пару, а один неспаренный электрон называют «буйный».

Этот неспаренный электрон стремится найти себе пару, т.е. электрон с противоположным спином, который он находит в другом атоме бора. В результате образуются ковалентные связи. В полимерных молекулах бора так связаны все атомы «скелета», поэтому так трудно разрушить связи в полимере. Кристаллик бора можно рассматривать как молекулу неорганического полимера.

В своих соединениях бор и другие элементы проявляют степень окисления +1, +3.

Для алюминия +3, для бора и таллия +1, +3. Причем для Tl более характерна +1.

Нахождение в природе

Бор не относится к числу самых распространенных элементов земной коры, на его долю приходится $3 \cdot 10^{-4}\%$ ее веса. Несмотря на это, известно 80 собственных минералов бора. В чужих минералах бор не встречается. Не встречается он и в свободном состоянии.

Главный минерал бора – соли полиборных кислот $(B_2O_3)_n \cdot (H_2O)_m$:

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - бура

$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ - кернит

H_3BO_3 - сассолин или борная кислота

BN – нитрид бора (полимерного состава)

Наиболее важной алюминиевой рудой является боксит:

$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ - глинозем

Криолит $3NaF \cdot AlF_3$ или Na_3AlF_6

Нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - глина

Селумен $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$

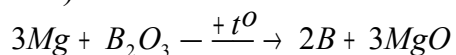
Каждый девятнадцатый атом земной коры приходится на алюминий.

Галлий, индий, таллий встречаются как примеси к различным рудам; галлий сопутствует алюминию и цинку, индий и таллий распространяются в

сульфидных рудах. Среднее содержание в земной коре: Ga - $1,5 \cdot 10^{-5}\%$, In - $1 \cdot 10^{-5}\%$, Tl - $3 \cdot 10^{-4}\%$.

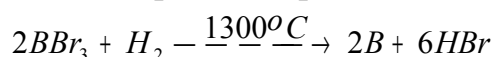
Получение бора

1 Восстановлением из борного ангидрида магнием (магнийтермическим способом):



аморфный бор, загрязненный примесями.

2 Чистый кристаллический бор можно получить восстановлением галогенидов бора с водородом:



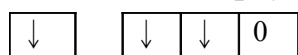
Свойства

Кристаллический элементарный бор имеет черный цвет. Температура плавления 2300^0C , плотность – $2,34 \text{ г/см}^3$. Высокая твердость кристаллической решетки, по твердости он уступает лишь алмазу.

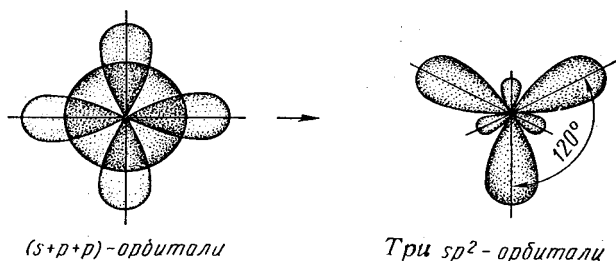
В металлургии бор применяют как добавку к стали и некоторым цветным сплавам, это повышает их твердость и стойкость к коррозии.

Бор имеет несколько аллотропных модификаций. Атомы бора в них объединены в группировки B_{12} , имеющие форму двенадцатигранника.

В возбужденном состоянии валентные электроны распариваются, принимая $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ и находятся в sp^2 – гибридизации, образуя соединения с углами связи 120^0 (плоский треугольник).



$2s \rightarrow 2p$ Наличие свободной орбитали делает его сильнейшим акцептором неподеленных электронных пар.



Химические свойства

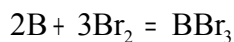
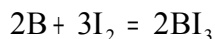
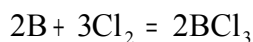
Бор обладает прочной кристаллической решеткой и при обычных условиях мало активен.

1 При обычных условиях реагирует:

а) только с фтором:

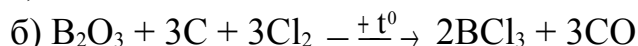
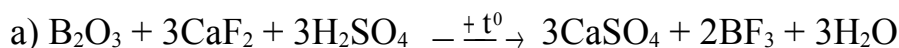
$3F_2 + 2B = 2BF_3$ - образуется даже при комнатной температуре, реакция с другими простыми веществами термодинамически невозможна.

б) при нагревании бора с другими галогенами получают галогениды – BF_3 :



BF_3 и BCl_3 - газы, BBr_3 - жидкость, BI_3 - кристаллы.

Галогениды можно получить другим способом:



Галогениды бора активно взаимодействуют с водой, образуя две кислоты:

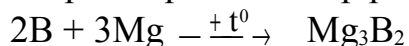


В отличие от других BF_3 фторид бора образует прочный комплекс с фтор-ионом $[BF_4]^-$, взаимодействием:

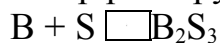


$HF + BF_3 \rightleftharpoons H[BF_4]$ – фтороборная кислота – существует только в растворе. Это очень сильная кислота (сильнее серной и азотной кислот).

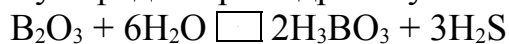
2 При нагревании бор реагирует с металлами, образуя бориды:



3 Бор реагирует с неметаллами, например с серой, образуя сульфид бора:



Сульфид бора гидролизует по схеме:



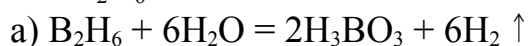
4 Бор с водородом не реагирует. Однако бороводороды получают косвенным путем и называют боранами:



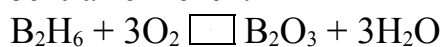
Получается сложная смесь различных бороводородов. Из этой смеси выделены:

B_2H_6 , B_3H_9 – газы; B_4H_{10} , B_6H_{10} – жидкости; $B_{10}H_{11}$ – твердое и др. Промежуточный продукт – BH_3 -борин.

B_4H_{10} –тетраборан –летучая жидкость, котрая разлагается с образованием диборана B_2H_6



б) B_2H_6 – диборан энергичный восстановитель, на воздухе самовоспламеняется:



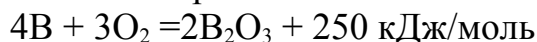
Бороводороды – бораны - нестойки, ядовиты с неприятным запахом. Определить валентность бора в их соединениях довольно сложно.

Строение некоторых бороводородов пытались объяснить образованием полимерных цепочек из атомов бора, но тогда бы эти соединения были бы очень стабильны, а они наоборот разлагаются от малейшего воздействия.

В настоящее время бороводороды – это источники бороводородных топлив для летательных аппаратов, так как такое топливо более калорийное, чем углеводородное.

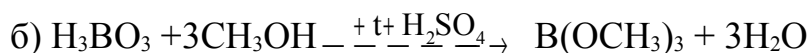
5 Соединения с кислородом

Наиболее практическое значение имеют кислородные соединения бора



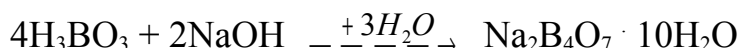
Борный ангидрид – белое кристаллическое вещество, являющееся кислотным ангидридом со слабым амфотерными свойствами. В разбавленном водном горячем растворе борный ангидрид образует борную кислоту:

а) $B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$ –слабая кислота, $K_d = 7,3 \cdot 10^{-10}$, более устойчивая метаборная кислота – HBO_2 .

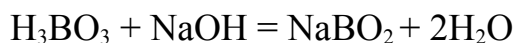


борно-метиловый эфир

в) Природное соединение бура – бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) содержит сложные ионы $(B_4O_7)^{2-}$:



т.е. при нейтрализации не образуются ортобораты, а только тетрабораты или метабораты:

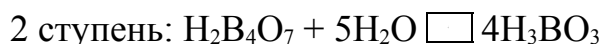


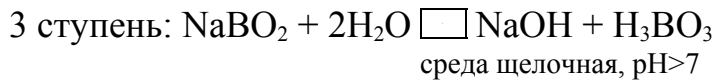
Бура – соль неустойчивой тетраборной кислоты. В водных растворах она подвергается гидролизу ступенчато:



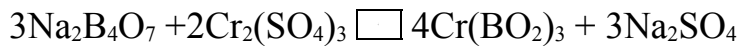
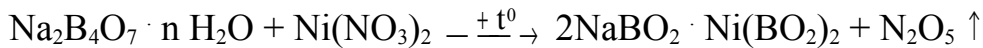
ортоборная кислота

метаборат, среда кислая $pH < 3$





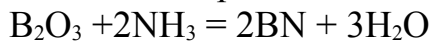
При нагревании бора теряет воду и плавится. В расплавленном состоянии она растворяет оксиды различных металлов, образуя окрашенные метабораты (перлы):



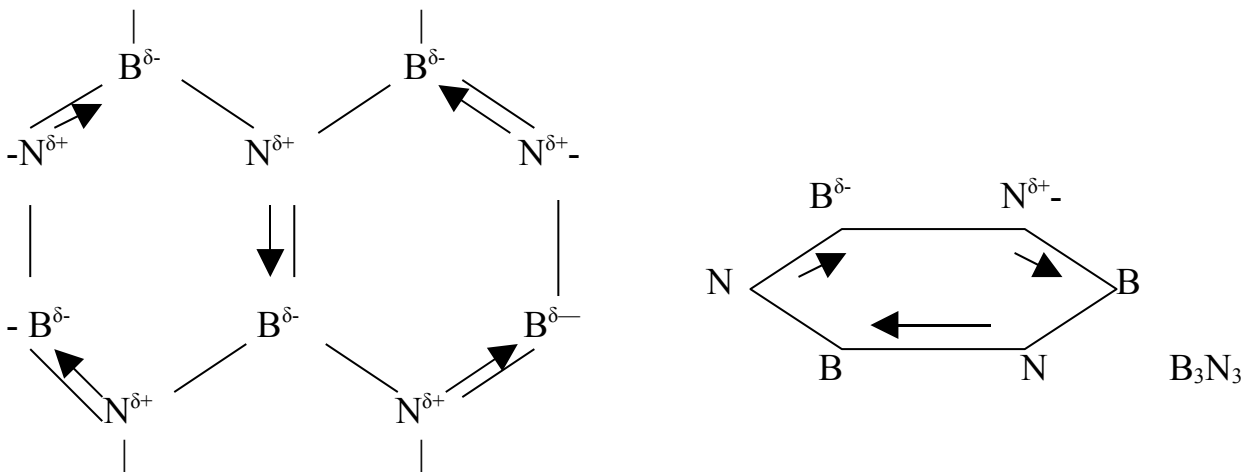
Сплавлением:



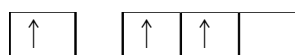
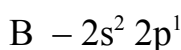
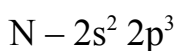
Нитрид бора BN образуется при высокой температуре при взаимодействии бора с азотом или борного ангидрида с аммиаком:



Нитрид бора (кристаллическая решетка гексагональной формы) – инертное, кристаллическое вещество, термостойкое, полимер. Его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами, в которых чередуются поляризованные атомы. Атомы бора и азота связаны между собой sp^2 –гибридными связями.



В кубическом нитриде бора, как и в алмазе sp^3 – гибридизация атомных орбиталей – окружение атомов тетраэдрическое. Одна из связей в кубическом нитриде бора – донорно-акцепторная. Она образуется за счет неподеленной пары азота и свободной квантовой ячейки у бора. Двойные связи в нитриде бора показаны условно, в действительности π – связи здесь делокализованы.

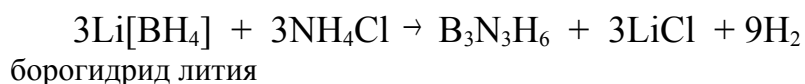


Нитрид бора можно рассматривать как аналог графита. Он также разделяется на чешуйки, жирный на ощупь, но отличается от графита тем, что бесцветен и неэлектропроводен. BN – иногда называют белым графитом, внешне он похож на тальк. Нитрид бора и графит с успехом применяются в качестве высокотемпературной смазки.

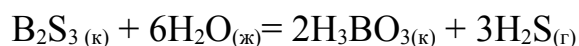
В условиях высоких температур (до 1800⁰С) и давлений – гексагональный нитрид бора переходит в кубическую алмазоподобную модификацию, образуя бесцветные, неэлектропроводные кристаллы. Такой нитрид бора с кубической алмазной решеткой получил техническое название эльбор или боразон. Это вещество используется как сверхтвердый материал, уступающий по твердости лишь алмазу.

Известно много других соединений, содержащих связи В-N. К ним относятся триборин или боразол или боразин. Боразол В₃N₃H₆ иногда называют неорганическим бензолом. У них почти идентичное строение, близкие физические и химические свойства.

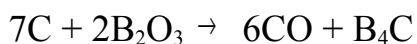
Боразол – бесцветная жидкость с температурой кипения 55⁰С. Его получают:



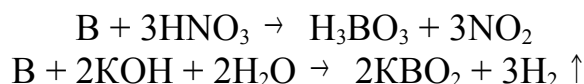
7 При нагревании бора с серой получается сульфиды В₂S₃, являющийся, как и В₂O₃ полимерным неорганическим соединением. При взаимодействии с водой он подвергается гидролизу:



8 При нагревании с углеродом до 2500⁰С бор образует карбид В₄С, который получают по реакции:



9 Бор растворяется в азотной кислоте и щелочах:



Как добавка к сплавам бор увеличивает жаропрочность и износостойкость.

В₂O₃ является составной частью эмалей и глазурей. Он используется для изготовления особых сортов стекла (термостойких).

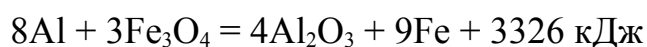
Борная кислота и ее соли используются в медицине.

Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком бор входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора уменьшается урожайность многих культур. Бор влияет на белковый и углеродный обмен в растениях.

Алюминий – типичный амфотерный элемент, в отличие от бора для него типичны не только анионные, но и катионные комплексы.

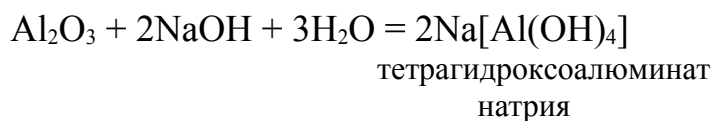
В виде простого вещества алюминий – серебристо-белый металл (т. пл. 660°C). Алюминий химически активен. При обычных условиях покрыт очень прочной тонкой оксидной пленкой.

Алюминий горит в кислороде при высокой температуре. При нагревании алюминий реагирует с серой, йодом, азотом, углеродом. Алюминий используется в металлургии, как восстановитель при получении других тугоплавких металлов (хрома, марганца железа и др.).



Оксид алюминия Al_2O_3 называется глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал корунд.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, образуются алюминаты – соли, содержащие алюминий в составе аниона:



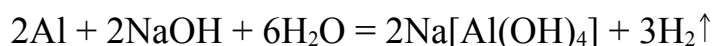
Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:



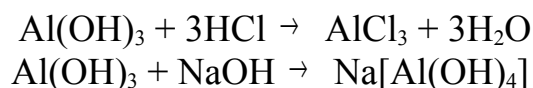
Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя алюминат:



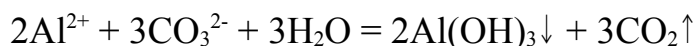
Суммарное уравнение:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия. Гидроксид алюминия – типичный амфотерный гидроксид. С кислотами образует соли, содержащие катионы алюминия, со щелочами – алюминаты:

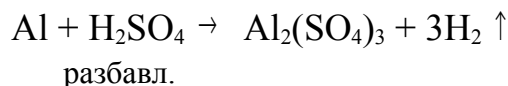
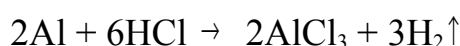


Соли алюминия в растворах сильно гидролизуются, поэтому соли алюминия и соли слабых кислот в растворах превращаются в основные соли или подвергаются полному гидролизу:

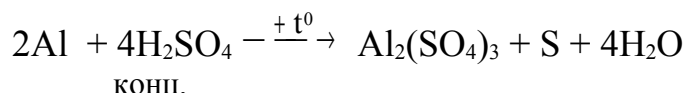


Оксиды и гидроксиды галлия (III) и индия (III) амфотерны, гидроксид таллия Tl(OH)_3 обладает только основными свойствами.

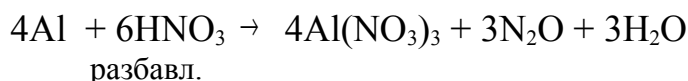
Отношение к кислотам концентрированным и разбавленным:



В концентрированной азотной кислоте, при обычных условиях, алюминий пассивируется. При нагревании алюминий растворяется в концентрированной серной кислоте:



В разбавленной азотной кислоте при нагревании:



Опыт 1 Кислотные свойства борной кислоты

В трех пробирках с 0,5 мл воды в каждой растворите при нагревании по несколько кристалликов борной кислоты. В одну из пробирок прибавьте 3-5 капель раствора нейтрального лакмуса. Отметьте изменение окраски раствора.

В другую пробирку внесите кусочек магниевой ленты или микрошпатель порошка магния. Какой газ выделяется?

В третью пробирку опустите полоску универсальной индикаторной бумаги и сравните ее окраску с окраской эталонной шкалы.

Сделайте вывод о pH в полученном растворе борной кислоты.

Напишите:

- а) уравнение реакции взаимодействия борной кислоты с магнием;
- б) значение pH в растворе борной кислоты;
- в) уравнения диссоциации борной кислоты;
- г) значение константы диссоциации борной кислоты по первой ступени.

Сильным ли слабым электролитом является борная кислота?

Опыт 2 Характерные реакции борной кислоты

а) Окрашивание пламени

Накалите в пламени горелки фарфоровую палочку, отметьте цвет пламени. Опустите накаленную палочку в порошок борной кислоты и вновь внесите в пламя. Какую окраску дает борная кислота?

б) Получение и горение борно-этилового эфира

К нескольким кристалликам борной кислоты или буры в маленькой фарфоровой чашке прилейте 5-6 капель спирта и 3-4 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно перемешайте стеклянной палочкой и поднесите горящую спичку. Обратите внимание на окраску пламени. Составьте уравнение реакции образования борно-этилового эфира $B(OC_2H_5)_3$.

Опыт 3 Гидролиз тетрабората натрия

В пробирку с 5-6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавьте 3-4 капли раствора буры. Как изменилась окраска лакмуса? Напишите уравнения реакции ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия $NaBO_2$ и по второй ступени – ортоборная кислота и едкий натр.

Опыт 4 Взаимодействие алюминия с кислотами

а) Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами

В три пробирки внесите по 5-8 капель раствора кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку алюминия. Во всех ли случаях протекает реакция на холоду? Нагрейте пробирки. Что наблюдается? Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленными азотной, серной и соляной кислотами? Составьте уравнения соответствующих реакций.

б) Пассивация алюминия

В пробирку с раствором соляной кислоты (5-8 капель) опустите кусочек алюминия. Наблюдайте выделение водорода. Выньте алюминий из пробирки, ополосните водой и опустите в раствор с небольшим количеством концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Почему не наблюдается выделение водорода?

Опыт 5 Гидроксид алюминия, его получение и свойства

В две пробирки внесите по 2-3 капли раствора соли алюминия и раствора едкого натра до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавьте 3-5 капель раствора соляной кислоты в другую – столько же раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?

Сделайте вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Напишите уравнения реакций: получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с соляной кислотой и едким натром, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Опыт 6 Гидролиз хлорида алюминия

а) Гидролиз хлорида алюминия

В пробирку внесите 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса и 1-3 капли хлорида алюминия. Отметьте, как изменилась окраска лакмуса и объясните причину этого изменения. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции гидролиза, протекающего преимущественно по первой степени.

б) Совместный гидролиз хлорида алюминия и сульфида натрия

Внесите в пробирку 2-3 капли раствора соли алюминия и добавьте столько же раствора сульфида натрия. Отметьте выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение сероводорода.

Напишите уравнение реакции совместного гидролиза двух солей. Почему в данном случае гидролиз протекает до конца? Произойдет ли в водном растворе аналогичная реакция, если сульфид аммония заменить сульфидом натрия?

Контрольные вопросы и задачи

1 Какова ковалентность бора в нормальном и возбужденном состоянии?

2 Каков характер гибридизации орбиталей атома бора?

3 Какие ионы находятся в разбавленном водном растворе тетрабората натрия? Ответ мотивируйте.

4 Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия:

а) с разбавленными серной и азотной кислотами;

б) с концентрированными серной и азотной кислотами;

в) с водным раствором едкого натра.

5 Почему алюминий растворяется в водном растворе карбоната натрия?

Напишите уравнение реакции.

6 Какой раствор нельзя кипятить в алюминиевом сосуде: нитрата натрия, соды, хлорида калия? Ответ обоснуйте, написав соответствующие уравнения реакций.

7 Как практически убедиться в амфотерных свойствах гидроксида алюминия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8 Напишите формулы комплексных соединений бора и алюминия. Какие координационные числа характерны для бора и алюминия?

9 Почему при взаимодействии раствора солей алюминия с раствором соды выделяется CO_2 ? Напишите уравнения реакций.

10 Сколько граммов алюминия необходимо для получения 1л водорода из соляной кислоты при нормальных условиях?

11 Какой объем 0,1н раствора NaOH необходим для нейтрализации 200г 3%-ного раствора борной кислоты?

4.2 Работа 3 Свойства р-элементов IV группы

Цель работы: изучить свойства карбонатов и силикатов некоторых металлов. Обратить внимание на их растворимость, получение золя кремниевой кислоты. Усвоить окислительно-восстановительные возможности соединений олова и свинца.

Оборудование и реактивы

Растворы: с $C(\frac{1}{Z_X}) = 0,5$ моль/л: хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария, карбоната натрия, хлорида марганца, хлорида магния, хлорида кобальта, дихромата калия, хлорида железа (III), роданида калия, гидрокарбоната натрия; с $C(\frac{1}{Z_X}) = 2$ моль/л: уксусная кислота, соляная кислота, азотная кислота. Бромная вода. Лакмус (нейтральный). Фенолфталеин. Диоксид свинца. Пробирки. Спиртовки.

Углерод, кремний, германий, олово, свинец образуют главную подгруппу четвертой группы периодической таблицы.

При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают, энергия ионизации уменьшается, следовательно, неметаллические свойства ослабевают, а легкость отдачи электронов возрастает.

У германия уже проявляются металлические свойства. Поэтому только углерод и кремний являются неметаллами, германий причисляют к металлам и неметаллам, олово и свинец – металлы.

Валентные электроны располагаются:

C	Si	Ge	Sn	Pb
$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$

Общая формула валентных электронов $ns^2 np^2$

Для элементов характерна степень окисления +2, +4, -4

C и Si – типические элементы

Ge, Sn, Pb – составляют подгруппу германия

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,077	0,117	0,122	0,140	0,175
Энергия ионизации, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42

Как видно из приведенных данных углерод отличается от других р-элементов группы высоким значением энергии ионизации.

Углерод – типический неметаллический элемент. В ряду C-Si-Ge-Sn-Pb энергия ионизации уменьшается, а следовательно, неметаллические признаки элементов ослабляются, а металлические усиливаются.

Углерод

В природе углерод находится в виде двух стабильных изотопов (разные массы на один и тот же заряд ядра):

^{12}C (98,892 %) и ^{13}C (1,108 %).

Его содержание в земной коре сравнительно невелико – 0,14%. Большая часть его входит в состав карбонатов CaCO_3 , MgCO_3 , нефти, каменного и бурого угля, природного газа. Содержание в атмосфере ~ 0,03%.

Углерод входит в состав всех живых организмов и растений.

В свободном состоянии углерод встречается в виде двух аллотропных модификаций – алмаза и графита, которые резко отличаются по внешнему виду и физическим свойствам.

Свойства

В валентном состоянии у углерода четыре неспаренных электрона.

Свободные орбитали во внешнем квантовом слое отсутствуют, также отсутствуют неподеленные электроны.

В большинстве соединений углерод четырехвалентен.

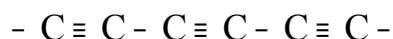
Равенство числа валентных орбиталей числу валентных электронов объясняет его склонность к образованию гомоцепей, в которых связь –C – C - . Они бывают прямые, линейные, разветвленные, сшитые, что находит место в органических соединениях.

В соответствии с характерными гибридными состояниями орбиталей, атомы углерода объединяются в полимерные образования с кубической координационной (sp^3), слоистой (sp^2) и линейной (sp) структурой. Этому соответствует три типа простых веществ: **алмаз, графит, карбин**.

Алмаз – кристаллическое вещество с атомной координационной кубической решеткой. Вследствие sp^3 – гибридизации каждый атом в алмазе образует равноценные π -связи с четырьмя соседними. Это обуславливает его прочность. Очень упорядоченная система. ΔS невелика всего 2,4 Дж/(моль·К).

Графит - слоистое кристаллическое вещество с гексагональной структурой. В соответствии с sp^2 – гибридизацией – это слоистая структура из шестичленных колец. Энтропия $\Delta S = 5,74$ Дж/(моль·К).

Карбин – черный порошок. Решетка гексагональная, построена из прямолинейных цепочек, в которых каждый атом образует по 2δ и 2π - связи:



Карбин – это полупроводник. Карбин синтезирован в 60-х годах XX века. Позднее он был обнаружен в природе.

По значению стандартной энтропии модификации углерода располагаются в следующий ряд:

$$S_{\text{карбин}} < S_{\text{графит}} < S_{\text{алмаз}}$$

1 Наиболее важными видами черного графита являются кокс, древесный уголь, сажа.

Благодаря большой адсорбционной способности древесного угля он применяется для очистки веществ от примесей, сажа – в производстве черной резины, красок, туши.

2 Из графита изготовляют электроды, он используется как смазочный материал в буровых установках, при обработке особо твердых материалов.

3 Наиболее совершенные кристаллы алмаза используются для изготовления ювелирных изделий – бриллиантов.

Соединения углерода

При обычной температуре элементарный углерод весьма инертен. При высоких температурах он непосредственно взаимодействует со многими металлами и неметаллами.

Углерод проявляет восстановительные свойства. Окислительные свойства углерода выражены слабо.

Углерод образует соединения с элементами менее электроотрицательными чем он сам, образуя карбиды (-4).

SiC^{-4} , B_4C^{-4} – высокая твердость, тугоплавкость.

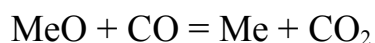
Карбиды состава MeC (TiC , NbC) и Me_2C (Mo_2C , W_2C), наряду с исключительной жаростойкостью и обладает тугоплавкостью (2000-3500⁰C).

Карбиды состава Me_2C (Mn_2C , Fe_2C_2 , Co_2C) термически и химически менее устойчивы.

В качестве ковалентного карбида рассмотрим метан - CH_4^{-4} - бесцветный газ, без запаха. На него не действуют кислоты и щелочи. Горюч.

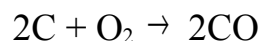
Известно несколько кислородных соединений углерода – CO, CO₂

Оксид углерода CO – угарный газ, несолеобразующий оксид, сильный восстановитель, используется в металлургии для получения чистых металлов из руд:

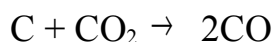


Получается:

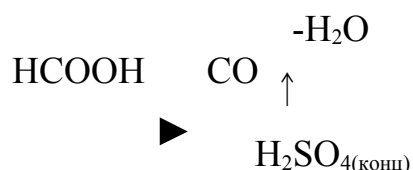
1) при горении углерода или углеродсодержащих веществ в условиях недостатка кислорода или очень высоких температур:



2) при восстановлении диоксида углерода раскаленным углем:

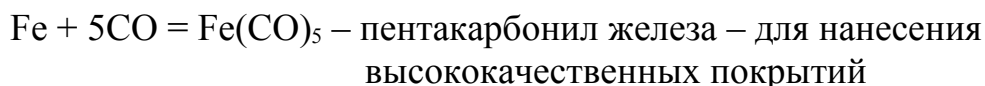


3) в лаборатории оксид углерода получают отнятием воды от муравьиной кислоты (концентрированной серной кислотой):



Оксид углерода – бесцветный газ, без запаха, $T_{\text{кип}} = -191,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = -204^\circ\text{C}$, мало растворим в воде – в 100 объемах H_2O – 3,3 объема CO . Очень ядовит, образует стойкое соединение с гемоглобином крови, в результате кровь не передает кислород тканям.

Оксид углерода вступает в реакции присоединения с металлами: хромом, железом, молибденом и др., образуя устойчивые соединения – карбонилы:



На солнечном свете или в присутствии катализатора оксид углерода непосредственно реагирует с хлором:

$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ – фосген – ядовитый газ, в химической промышленности используется в производстве красителей.

Диоксид углерода – постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растений и животных организмов, дыхании, сжигании топлива). В больших количествах выделяется из вулканических трещин и из вод минеральных источников.

В лаборатории CO_2 можно получить:



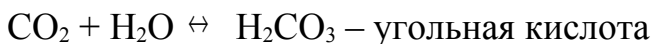
Диоксид углерода бесцветный газ, в 1,5 тяжелее воздуха.

При давлении 60 атм. Сжижается. Жидкий диоксид углерода хранят в стальных баллонах. При быстром испарении CO_2 образуется снегообразная твердая угольная кислота (сухой лед).

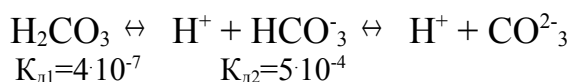
При температуре $> -78,5^\circ\text{C}$ без плавления переходит в газообразное состояние. Применяется в качестве хладагента.

1 объем воды растворяет 0,88 объемов CO_2 .

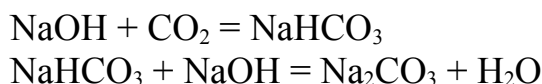
Раствор:



Угольная кислота существует только в водном растворе.

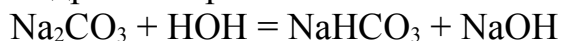


Угольная кислота образует два ряда солей: карбонаты, гидрокарбонаты, которые могут быть получены:

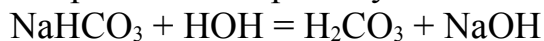


Малорастворимые карбонаты образуют ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , растворимость которых от $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{SrCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$ уменьшается.

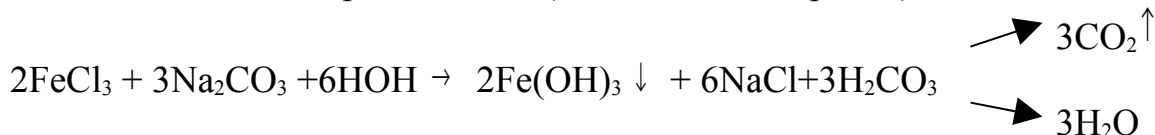
Гидролиз карбонатов:



Гидролиз по второй ступени идет только при высокой температуре:

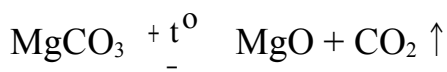
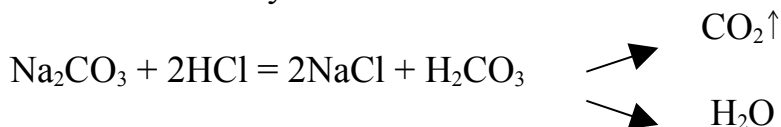


Влияние CO_3^{2-} на гидролиз солей (совместный гидролиз):

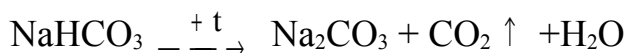


Ион CO_3^{2-} – усиливает гидролиз, он идет до конца, с образованием слабых кислот и слабых оснований.

Свойства солей угольной кислоты.



$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+t^0} \text{Na}_2\text{CO}_3$ – кальцинированная сода
кристаллическая сода



NaHCO_3 – гидрокарбонат – питьевая или двууглекислая сода применяется в медицине, в хлебопечении, в пищевой промышленности.

K_2CO_3 – поташ – применяется для получения мыла, тугоплавкого стекла.

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – природный минерал – малахит, зеленого цвета

Карбамид или мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, получают:



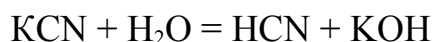
Карбамид – твердое, белое, хорошо растворимое в воде вещество, применяется в качестве удобрения и добавки в корм животных.

На основе карбамида получают дешевые пластические массы (пластики).

Соединения углерода с серой и азотом

1 При пропускании серы через раскаленный уголь образуется газ CS_2 – сероуглерод – ядовит, используется для борьбы с вредителями растений.

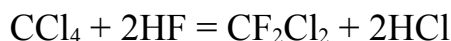
2 С азотом – HCN – синильная кислота, диссоциирует в незначительной степени $K_d = 8 \cdot 10^{-10}$. Соли – цианиды применяются для извлечения золота из руд, в органическом синтезе. Соли синильной кислоты легко гидролизуются:



3 Цианиды взаимодействуют с серой:

$\text{KCN} + \text{S} \xrightarrow{t^0\text{C}} \text{KCNS}$ – роданиды, которые не подвергаются гидролизу.

4 Углерод образует много соединений с галогенами: CF_4 , CCl_4



CF_2Cl_2 – газ-фреон, не ядовит, без цвета и запаха, под давлением легко сжижается, применяется как хладагент в обычных холодильниках.

Кремний

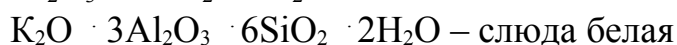
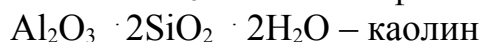
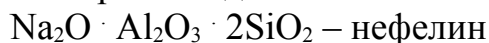
Валентные электроны кремния находятся на $3s^2 3p^2$ орбиталях. По числу валентных электронов он аналог углерода. Однако у кремния больший размер атома, меньше энергия ионизации, большее сродство к электрону. Поэтому кремний, элемент третьего периода по структуре и свойствам однопериодных соединений существенно отличается от углерода.

Кремний в соединениях имеет степень окисления +4, -4. Различие свойств кремния и углерода еще и в том, что у кремния есть 3d валентные орбитали.

В земной коре кремний находится в виде кислородных соединений. Земная кора более чем на половину состоит из кремнезема SiO₂.

В природе кремний встречается в виде диоксида кремния – кремниевого ангидрида.

Наиболее распространены в природе алюмосиликаты, т.е. силикаты, в состав которых входит алюминий:

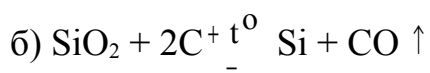
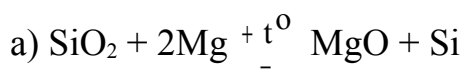


Как и углерод, кремний входит в состав органических веществ. Он является важнейшим элементом растительного и животного мира.

Простое вещество

У кремния наиболее устойчива алмазоподобная (кубическая) модификация. Как и алмаз она тугоплавка. Гексагональная (графитоподобная) модификация неустойчива.

Свободный кремний можно получить металлотермией, т.е. восстановлением:



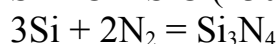
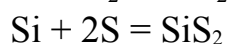
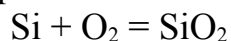
Химические свойства

В химическом отношении кремний малоактивен. При комнатной температуре он непосредственно соединяется:

1 Только с фтором с образованием SiF₄:

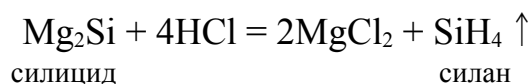


2 При нагревании:

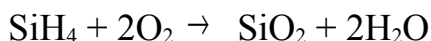


3 С металлами – силициды FeSi, Cr₃Si, Mn₅Si₃. Это твердые тугоплавкие вещества, похожие на интерметаллические соединения, электропроводны и имеют состав, не отвечающий обычным степеням окисления.

4 Водородные соединения – силаны, получают при взаимодействии:

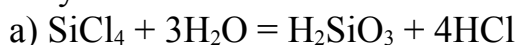


Простейший силан SiH_4 – бесцветный ядовитый газ, самовоспламеняющийся на воздухе:

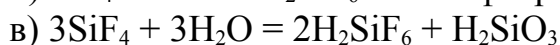


Силаны реакционноспособны и являются сильными восстановителями.

5 Кремний легко (при незначительном повышении температуры) взаимодействует с галогенами, образуя галогениды: SiF_4 , SiCl_4 , которые легко гидролизуются:



метакремниевая кислота



Гексафторокремниевая кислота по силе близка к серной. Соли ее – кремнефториды или фторосиликаты (Na_2SiF_6) в большинстве растворимы в воде; кислота и соли ядовиты. Применяется как инсектицид, а также для производства цемента и эмалей. Эти вещества делают строительный камень – известняк, мрамор – водонепроницаемым.

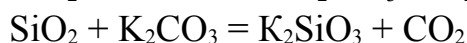
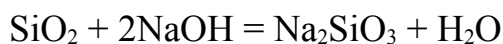
6 Кислородные соединения. SiO_2 – в виде минерала – кварца. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца называют горным хрусталем, примеси окрашивают его в разные цвета.

Диоксиду кремния соответствуют ортокремневые кислоты:



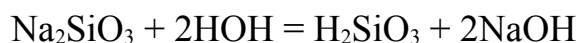
Метакремниевая кислота легко образует пересыщенные растворы, которые постепенно полимеризуются и образуют растворы высокой концентрации. При высушивании которых образуются пористый продукт (силикагель), применяющийся как осушитель и адсорбент.

Практически все соли кремниевых кислот нерастворимы в воде, растворимы только силикаты натрия и калия. Они получают при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами:



Водные растворы силикатов натрия и калия получили название жидкого стекла.

В растворах Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 сильно гидролизованы. Эти растворы имеют щелочную среду:



Кварцевое стекло выдерживает действие более высоких температур, чем обычное стекло и хрупкое. Пропускает ультрафиолетовые лучи, применяется для изготовления ртутных ламп в медицине. Коэффициент его термического расширения очень мал. Это значит, что при высокой температуре объем его почти не изменяется.

Обычное стекло состоит из силикатов натрия и кальция, сплавленных с диоксидом кремния, состав такого стекла – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Исходные материалы для получения такого стекла – белый песок, сода и известняк или мел. Обычное стекло задерживает ультрафиолетовые лучи.

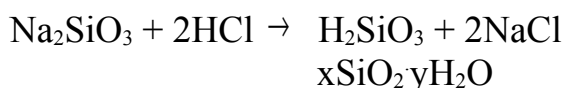
Золь и гель кремниевых кислот

Кремниевые кислоты образуют коллоидные растворы. Изменяя концентрацию растворов, можно подобрать такие условия, при которых осадок не образуется, а вся кремниевая кислота остается в коллоидно-растворенном состоянии.

По размерам распределенных частиц коллоидные растворы располагаются между взвесьями и молекулярными растворами. То есть коллоидное состояние вещества – это когда размеры частиц от 10^{-5} – 10^{-7} см (т.е. до 100 нм).

Дисперсная система с коллоидными размерами частиц носит название – коллоидного раствора или золя. Если в такой системе растворитель – вода – гидрозоль.

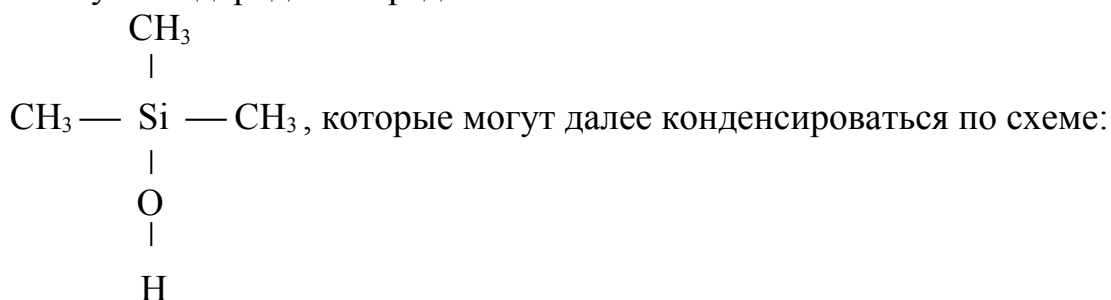
Золи кремниевых кислот застывают в студнеобразную массу, т.е. они образуют осадки, которые увлекают с собой и воду (фазу), образуя – гель кремниевой кислоты, например:

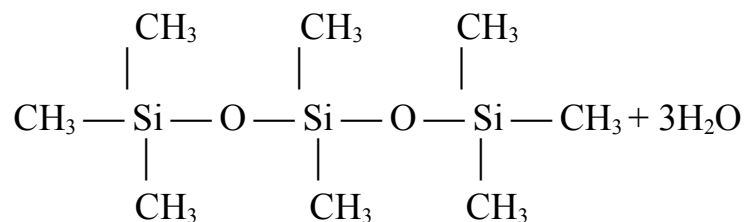
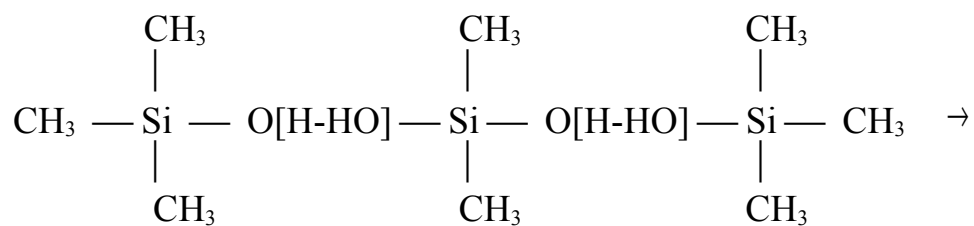


Осаждаясь она имеет вид бесцветного студня, состав которого отвечает не простой формуле H_2SiO_3 – метакремниевая кислота, или H_2SiO_4 – ортокремниевая кислота, а более общей формуле $\text{xSiO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$.

Для кремния известно большое число соединений, в которых его атомы химически связаны с атомом углерода.

Синтезированы (А.А. Андрианов) высокомолекулярные кремнеорганические соединения, обладающие ценными свойствами. Это сложные эфиры ортокремниевой кислоты, в которой одна, две или три группы OH^- заменены углеводородными радикалами:





При небольшой степени конденсации получаются жидкости, применяемые в качестве смазочных масел.

Германий, олово, свинец

Как и в других главных подгруппах периодической системы при переходе сверху вниз становится более устойчивой низшая степень окисления (+2). Если углерод со степенью окисления +2 образует мало соединений, то у Ge^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} известно много соединений.

Содержание в земной коре:

$\text{Ge} = 10^{-4} \%$, $\text{Sn} = 4 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Pb} = 10^{-4} \%$

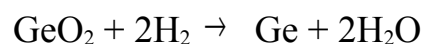
Важнейшие минералы

GeS_2 – встречается как примесь к сульфидам

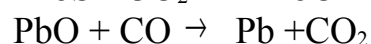
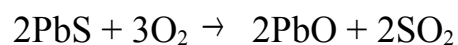
SnO_2 - касситерит

PbS – галенит

Получение:



Sn Pb по реакции:



Свойства

Германий – хрупкое с металлическим блеском вещество.

Олово и свинец – мягкие, легкоплавкие.

Существует две модификации олова α – Sn, β -Sn. При низкой температуре β -Sn переходит в α – Sn.

В ряду Ge \rightarrow Pb наблюдается усиление металлических свойств. Уменьшается доля ковалентных связей. Поэтому уменьшается устойчивость ковалентных гидридов состава ЭН₄.

В образовании химических связей участвуют все электроны внешнего слоя.

С ростом радиуса атомов усиливается основной характер оксидов и гидроксидов. Наиболее кислотный GeO₂, наиболее основной PbO.

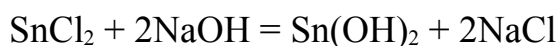
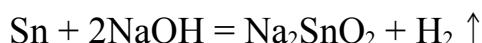
Свойства

1 Германий, олово, свинец – устойчивы к действию воздуха; на воздухе при комнатной температуре не окисляются, так как покрываются оксидной пленкой.

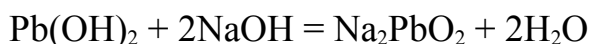
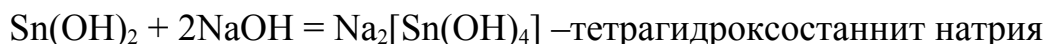
2 Взаимодействие с кислотами:



3 Взаимодействие со щелочами:



4 Амфотерность:



плюмбит натрия

Германиевая, оловянные кислоты и гидратированный оксид свинца (IV) растворяются в щелочах с образованием солей. Соли оловянной кислоты – станниты Na₂SnO₂ и станнаты Na₂SnO₃.

Окислительно-восстановительные свойства соединений олова и свинца

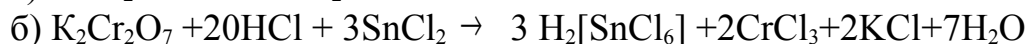
Диоксид свинца (+4) проявляет окислительные свойства и при взаимодействии с солью марганца (+2) окисляет его до (+7).

Например:



Соли олова (+2) проявляют восстановительные свойства и окисляются до (+4).

Например:



Опыт 1 Малорастворимые карбонаты некоторых металлов

а) Получение карбонатов щелочноземельных металлов и их растворение в уксусной кислоте

В трех пробирках получите карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3-4 капли). Дайте растворам отстояться. К осадкам добавьте по несколько капель уксусной кислоты. Что наблюдается? Отметьте выпадение осадков, их цвет и растворение в уксусной кислоте, сопровождающиеся выделением газа. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

б) Образование гидрокарбонатов.

К растворам солей магния, кобальта и кадмия (по 3-4 капли) добавьте столько же раствора карбоната натрия. Отметьте выпадение осадков гидрокарбонатов указанных металлов, их цвет и выделение газа. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции, протекающей с участием воды.

Опыт 2 Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

В две пробирки внесите по 3-4 капли лакмуса. В одну из них добавьте 1-2 капли раствора карбоната натрия, в другую - такое же количество раствора гидрокарбоната натрия.

Отметьте различие в окраске лакмуса. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакции гидролиза первой и второй соли. В каком случае гидролиз протекает слабее? Почему?

Опыт 3 Влияние ионов CO_3^{2-} на гидролиз некоторых солей

К растворам солей железа (III) и олова (II) (3-4 капли) добавить по 3-5 капель раствора карбоната натрия. Отметьте выделение газа и образование осадков гидроксидов железа и олова. Напишите уравнения реакций гидролиза указанных солей при добавлении к ним карбоната натрия. Почему в присутствии иона CO_3^{2-} гидролиз практически протекает до конца?

Опыт 4 Получение кремниевой кислоты

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) прибавьте 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный раствор представляет золь кремниевой кислоты (коллоидный раствор). Полученный золь нагрейте на небольшом пламени горелки до перехода в гель.

Напишите уравнение получения кремниевой кислоты ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Опыт 5 Гидролиз силиката натрия

В пробирку с 5-6 каплями раствора силиката натрия добавьте 10 капель воды и 1-2 капли фенолфталеина. Что наблюдается? На избыток какого иона указывает окраска фенолфталеина? Напишите реакции гидролиза силиката натрия.

Опыт 6 Свойства соединений олова

В две пробирки налейте по 3-5 капель раствора дихлорида олова и добавьте 1-3 капли раствора соляной кислоты, затем в каждую из пробирок прилейте:

- а) бромной воды;
- б) дихромата калия.

Что наблюдается в пробирках? Напишите уравнения реакций окислительно-восстановительных процессов.

Сделайте вывод о восстановительных свойствах олова (II).

Опыт 7 Окислительные свойства диоксида свинца

В пробирку поместите (на кончике микрошпателя) диоксида свинца, добавьте 6-8 капель раствора азотной кислоты и одну каплю раствора соли марганца (II). Содержимое пробирки осторожно нагрейте. Чем обусловлено изменение окраски раствора? Напишите уравнения реакций, учитывая, что образовалась марганцевая кислота и соль свинца (II).

Контрольные вопросы

1 Напишите электронные формулы р - элементов IV группы. На каких подуровнях находятся валентные электроны?

2 Молекулы какого вещества и какие ионы содержатся в водном растворе диоксида углерода? Напишите схему соответствующего равновесия.

3 Почему карбонат кальция растворяется в воде, насыщенной диоксидом углерода? Напишите соответствующие уравнения и объясните процесс растворения, пользуясь правилом произведения растворимости.

4 Больше или меньше 7 значение рН карбонатов щелочных металлов? Ответ обоснуйте написав уравнения реакции.

5 Как будет протекать в водном растворе реакция взаимодействия карбоната натрия с хлоридом кальция, с хлоридом меди, с хлоридом алюминия? Напишите уравнения реакций.

6 Действием какого реактива можно обнаружить CO_3^{2-} в растворе.

7 Как взаимодействует германий, олово, свинец с соляной, серной и азотной кислотами:

а) концентрированными;

б) разбавленными.

8 Как изменяются:

а) восстановительные свойства ионов в ряду Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ;

б) окислительные свойства ионов в ряду Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} ?

Укажите наиболее сильный окислитель и наиболее слабый восстановитель.

9 Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства:

а) гидроксида олова (II);

б) гидроксида свинца (II).

10 Закончить уравнения реакций:

а) $\text{Sn}^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$

б) $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$

в) $\text{Sn}^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$

г) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$

д) $\text{PbO}_2 + \text{NaOH} + \text{NaCrO}_2 \rightarrow$

е) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$

11 Какой из указанных оксидов обладает наиболее основными свойствами: SnO , GeO , PbO_2 , PbO ?

4.3 Работа 4 Свойства p-элементов V группы - азот

Цель работы: изучить свойства соединений азота. Обратит внимание на смещение равновесия в водном растворе аммиака и окислительно-восстановительные свойства азотной кислоты и ее солей, гидролизоспособность солей.

Оборудование и реактивы

Растворы: с $C(\frac{1}{Z}X)=0,5$ моль/л – хлорида аммония, сульфата алюминия, перманганата калия, дихромата калия, иодида калия, нитрида калия, хлорида аммония, бромной воды; растворы с $C(\frac{1}{Z}X)=2$ моль/л – гидроксида натрия, серной кислоты, азотной кислоты, концентрированной и разбавленной.

Медная стружка.

Индикаторы: лакмус красный или красная лакмусовая бумага.

Стеклянные палочки, микрошпатель, пробирки, спиртовка.

К p-элементам V группы главной подгруппы относятся:

азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi) – все они считаются неметаллическими элементами.

Строение внешнего энергетического уровня у этих элементов одинаково.

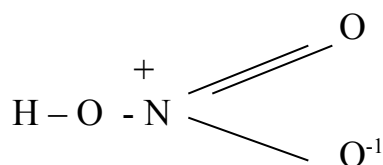
Электронная формула валентных электронов, находящихся в состоянии покоя: у N, P, As, Sb, Bi – $ns^2 np^3$. В возбужденном состоянии у N, P, As, Sb, Bi валентность может меняться, так как происходит распаривание электронов и переход их на свободные d – орбитали. Валентность у них может быть равна 3 и 5. Степени окисления: -3, -1, +1, +3, +5, а также +2, +4.

Неметаллические свойства у них выражены слабее, чем у элементов в 7 и 6 группах. Высшая степень окисления равна +5, низшая -3, характерна также и +3.

У атома азота три неспаренных электрона. Поэтому валентность азота равна трем. Из-за отсутствия d-подуровня на внешнем уровне его 2s-электроны разъединяться не могут.

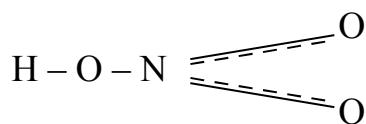
Однако атом азота может отдать один электрон с 2s подуровня другим электроотрицательным атомам, тогда он приобретет заряд (N^+) и будет иметь 4 неспаренных электрона и станет 4^x – валентным.

Четырехвалентный азот содержится в азотной кислоте, в которой



В результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода, в атоме азота появляется 4 неспаренных электрона, которые дают четыре химические связи.

Но так как атомы кислорода, связанные только с атомами азота, одинаковы, то и возможность перехода электронов к каждому из них тоже одинакова. Поэтому запись такая:



показывающая, что четвертая связь делокализована и разделена между двумя атомами кислорода.

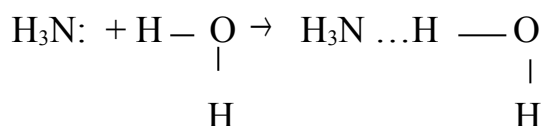
Радиусы атомов азота и фосфора меньше, а энергия ионизации больше, чем у атомов углерода и кремния, поэтому азот и фосфор не образуют элементарных катионов. Их химические связи с водородом и кислородом носят ковалентный характер.

Азот и фосфор – неметаллы.

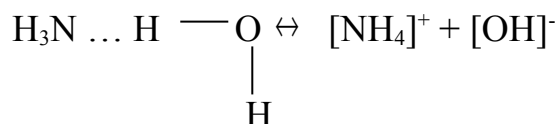
У мышьяка и сурьмы появляются металлические свойства, т.е. их оксиды и гидроксиды – амфотерны.

Висмут – металл, с невысокой электропроводностью, его оксид основной, а гидроксид – основание, у него металлические свойства преобладают над неметаллическими.

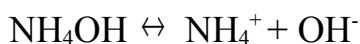
Из соединений азота с водородом наибольшее значение имеет аммиак NH_3 . Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами:



Помимо гидратов аммиака образуются ионы аммония и гидроксид-ионы:



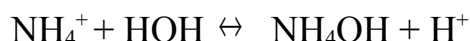
Гидроксид-ионы обуславливают щелочную реакцию раствора. При взаимодействии OH^- и NH_4^+ снова образуются молекулы NH_3 и H_2O , соединенные водородной связью, т.е. равновесие смещено влево и большая часть аммиака содержится в растворе в виде молекул NH_3 . Обычно водный раствор аммиака обозначают формулой NH_4OH и называют гидроксидом аммония. Щелочная реакция раствора аммиака объясняется как результат диссоциации молекул NH_4OH :



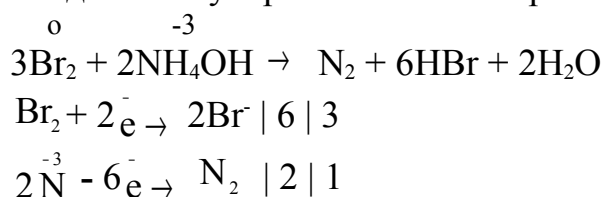
Гидроксид аммония относят к слабым основаниям, поскольку в растворе аммиака концентрация гидроксид-ионов невелика.

В реакции взаимодействия аммиака с водой к молекуле аммиака присоединяется протон из воды, в результате образуется катион аммония NH_4^+ . Химическая связь в катионе аммония – ковалентная, возникшая по донорно-акцепторному механизму. В различных соединениях катион аммония аналогичен катиону одновалентного металла.

Катион аммония легко гидролизуется в воде имея слабокислую реакцию среды:

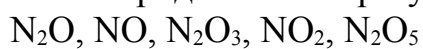


Гидроксид аммония проявляет восстановительные свойства. Окисляясь при этом до молекулярного азота. Например:

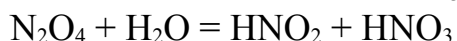
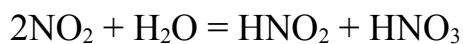


Гидроксид аммония проявляет восстановительные свойства.

С кислородом азот образует оксиды:



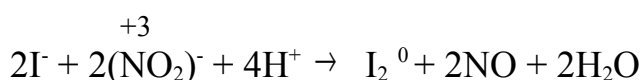
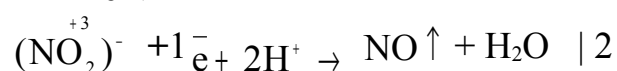
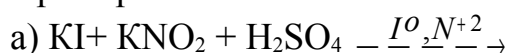
NO_2 и N_2O_4 растворяясь в воде, образуют азотистую и азотную кислоты:



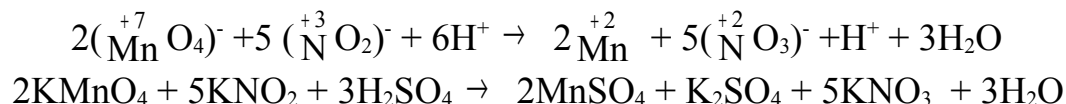
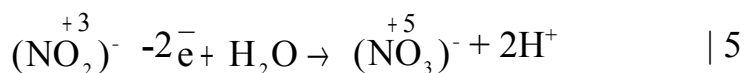
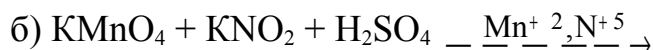
HNO_2 – слабая кислота, существует только в сильно разбавленных растворах, обладает окислительными и восстановительными свойствами.

Соли азотистой кислоты - нитриты образуют кристаллы, хорошо растворимые в воде (за исключением нитрита серебра), проявляют окислительно-восстановительные свойства.

Примеры:



KNO_2 – проявляет окислительные свойства.



В данном примере KNO_2 – проявляет восстановительные свойства.

HNO_3 – сильная кислота и сильный окислитель. Поэтому она взаимодействует почти со всеми металлами.

Водород, как правило, не выделяется, он окисляется, образуя воду. Кислота же, в зависимости от концентрации и активности металла, может восстанавливаться до NO_2 , NO , N_2O , N_2 или NH_3 .

Концентрированная азотная кислота при обыкновенной температуре не взаимодействует с алюминием, хромом и железом. Она переводит их в пассивное состояние. Поэтому ее хранят и перевозят в таре, изготовленной из этих металлов.

Опыт 1 Равновесие в водном растворе аммиака

В две пробирки внесите по 0,5 мл раствора аммиака. В одну из них добавьте одну каплю раствора фенолфталеина. Отметьте окраску раствора. На присутствие каких ионов она указывает? Добавьте 3-4 микрошпателя хлорида аммония и перемешайте раствор. Как изменилась интенсивность окраски? Почему?

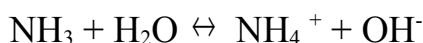
К раствору аммиака во второй пробирке добавьте 5-6 капель раствора сульфата алюминия. Отметьте исчезновение запаха аммиака.

Напишите:

а) схему равновесия в водном растворе аммиака;

б) молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия сульфата алюминия с раствором аммиака. Укажите, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония, сульфата алюминия.

Как при этом изменится концентрация компонентов (OH^- , NH_4^+ , NH_3) данной равновесной системы?



В каком направлении сместится равновесие при добавлении соляной кислоты? Ответ обоснуйте.

Опыт 2 Восстановительные свойства аммиака

В три пробирки внесите отдельно по 3-4 капли растворов бромной воды, перманганата калия, дихромата калия. В каждую пробирку добавьте по 3-5 капель 25%-ного раствора аммиака и нагрейте растворы до изменения их окраски.

Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак окисляется до молекулярного азота, перманганат восстанавливается до диоксида марганца, а дихромат- до оксида хрома (III). Во всех случаях отметьте изменение окраски раствора.

Опыт 3 Гидролиз солей аммония

В три пробирки налить по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В каждую из пробирок отдельно добавить по 2-3 микрошпателя кристаллов хлорида, нитрата и ацетата аммония. Каждый раствор перемешать чистой стеклянной палочкой. Отметить изменение окраски лакмуса в каждом случае. Написать в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакции гидролиза.

Опыт 4 Качественные реакции на NH_4^+ - ион

В пробирку внесите 2-3 капли раствора соли аммония и добавить столько же 2н раствора едкого натра. Слегка нагреть пробирку и над ее отверстием подержать влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедиться в выделении аммиака и образовании OH^- иона.

Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции. Можно ли этой реакцией обнаружить NH_4^+ - ион в присутствии солей KCl , NaNO_3 ? Ответ мотивировать.

Опыт 5 Восстановительные и окислительные свойства нитритов

В три пробирки внесите по 1мл растворов: в первую – йодида калия, во вторую – перманганата калия, в третью – дихромата калия. Во все пробирки добавить понемногу 2н раствора серной кислоты и 4-5 капель раствора нитрита калия.

Отметить изменения окраски растворов в каждом случае. Написать уравнения протекающих реакций. В какое соединение переходит нитрит калия? Указать, в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем? Почему нитриты могут проявлять те и другие свойства? Необходимо учесть,

что в первой пробирке нитрит калия восстанавливается до NO, во второй пробирке $KMnO_4$ переходит в $MnSO_4$, в третьей $K_2Cr_2O_7$ – в сульфат хрома (III).

Опыт 6 Окислительные свойства азотной кислоты

Внесите в пробирку 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите столько же разбавленного раствора азотной кислоты и также кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной азотной кислотой слегка подогреть. Обе пробирки держать на белом фоне. Отметить различие течения реакций в обоих случаях.

Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Написать уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции. Работать под тягой!

Контрольные вопросы и задачи

1 Какова максимальная ковалентность азота?

2 Объясните химическую связь между атомами в ионе аммония.

3 Какие продукты могут образовываться при термическом распаде нитратов? Приведите примеры соответствующих реакций.

4 Опишите химическую связь в молекуле азота по методу МО и ВС.

5 Рассмотрите равновесие: $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ $-56,9$ кДж с точки зрения принципа Ле-Шателье. Как будет влиять повышение температуры и понижение давления на равновесие этой реакции?

6 Какие из оксидов азота являются солеобразующими и несолеобразующими?

7 Какие свойства проявляет азотистая кислота в реакциях:

а) с бихроматом калия;

б) с иодидом калия;

в) при нагревании.

Составьте соответствующие уравнения реакций.

8 Сколько мл 9%-ной азотной кислоты ($\rho = 1,05$ г/см³) необходимо для растворения 26,0г цинка, если происходит восстановление кислоты до нитрата аммония. Вычислите молярную массу эквивалента азотной кислоты для данного процесса. (Ответ: 666,6 мл; 7,89г/моль).

9 Какую окраску имеет лакмус в водных растворах следующих солей: нитрат натрия, нитрит натрия, хлорид аммония, ацетат аммония. Составьте соответствующие уравнения реакций гидролиза.

4.4 Работа 5 Свойства p - элементов V группы – фосфор, сурьма, висмут

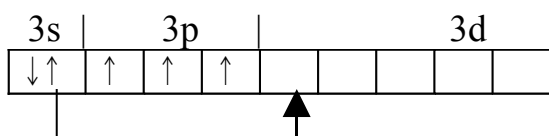
Цель работы: ознакомиться с наиболее характерными свойствами p – элементов V группы: фосфора, сурьмы, висмута. При выполнении работы обратите внимание на различную растворимость и гидролизруемость фосфатов. Отметить, что висмут (III) обладает только основными свойствами.

Оборудование и реактивы

Растворы с $C(\frac{1}{Z}X)=0,5$ моль/л: перманганата калия, хлорида сурьмы, нитрата висмута, хлорида олова (II), гидроксид натрия, лакмус, соляная кислота. Оксид меди. Фосфат натрия. Дигидрофосфат натрия. Гидрофосфат натрия – аммония. Нитрат кобальта. Стекланные палочки. Пробирки.

Фосфор, сурьма и висмут могут распаривать валентные электроны, поэтому их высшая валентность равна пяти:

Например: P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



У атомов фосфора и последующих элементов группы имеются свободные квантовые ячейки (орбитали) на 3d-подуровне, а потому, переходя в возбужденное состояние, будут распаривать 3s-электроны (показано стрелкой).

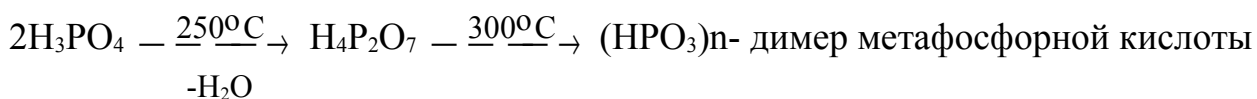
Таким образом, в невозбужденном состоянии у всех элементов данной подгруппы валентность равна трем, в возбужденном у всех, кроме азота, равна пяти.

С кислородом фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют оксиды (III):

P_2O_3 - кислотный; As_2O_3 , Sb_2O_3 – амфотерные; Bi_2O_3 – основной. Им соответствуют кислоты: фосфористая - H_3PO_3 , мышьяковистая – H_3AsO_3 ; сурьмянистая – H_3SbO_3 .

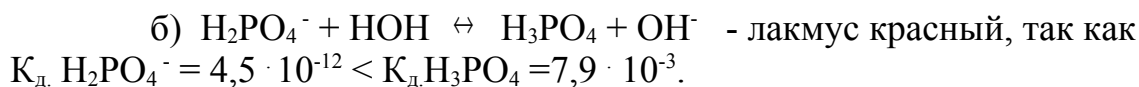
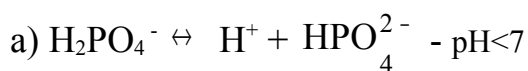
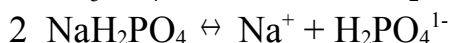
Оксидам элементов (V) – P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 соответствуют кислоты H_3PO_4 – фосфорная, H_3AsO_4 – мышьяковая, H_3SbO_4 – сурьмяная.

При нагревании фосфорной кислоты образуется дифосфорная кислота $H_4P_2O_7$, а затем метафосфорная:

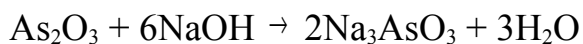


Соли фосфорной кислоты – фосфаты, гидрофосфаты, дигидрофосфаты: $CaPO_4$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$. Из кальциевых солей фосфорной кислоты в воде растворяются $Ca(H_2PO_4)_2$. Гидрофосфат $CaHPO_4$ и фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ растворимы в серной и соляной кислотах.

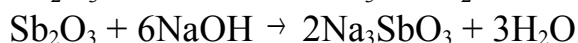
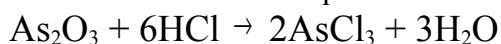
При гидролизе фосфатов и дигидрофосфатов:



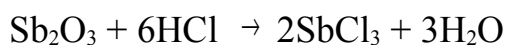
Свойства амфотерных оксидов:



арсенит



антимонит



Соли сурьмянистой кислоты – антимониты, соли мышьяковистой кислоты – арсениты.

Соли сурьмы и висмута сильно гидролизуются с образованием ионов антимонила или стибила:



$\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ теряя воду образует SbOCl (хлорид оксоантимонила) или BiOCl (хлорид оксовисмута).

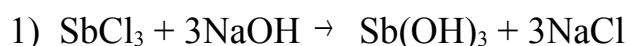
Оксид сурьмы обладает кислотными свойствами:



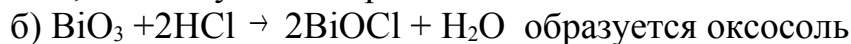
Соли сурьмы (III) и висмута (III) проявляют различную восстановительную способность, которая у висмута (III) проявляется слабее.



Свойства гидроксидов:



2) а) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ растворяется только в азотной кислоте, в щелочи он не растворяется, так как у него выражены только основные свойства.

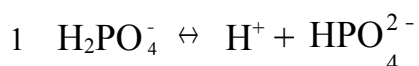


Опыт 1 Гидролиз некоторых соединений фосфора

В три пробирки внесите по 1 мл раствора нейтрального лакмуса. Одну пробирку оставьте как контрольную, во вторую добавьте 1-2 микрошпателя фосфата натрия, в третью - столько же дигидрофосфата натрия. Содержимое второй и третьей пробирок размешайте до полного растворения солей. Отметьте изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробирке.

На увеличение концентрации каких ионов указывает изменение окраски лакмуса при растворении фосфата натрия и дигидрофосфата натрия? Напишите уравнение первой ступени гидролиза фосфата натрия в молекулярной и ионной форме.

Учтите, что кислотность раствора NaH_2PO_4 обусловлена тем, что из двух реакций:



первая – диссоциация HPO_4^{2-} - иона протекает более интенсивно, чем вторая – гидролиз этого иона, так как сопровождается образованием более слабого электролита HPO_4^{2-} по сравнению с H_3PO_4 ($K_{\text{дис}} \text{HPO}_4^{2-} = 4,5 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{дис}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 7,9 \cdot 10^{-3}$).

Опыт 2 Получение перлов фосфатов

Положите на фильтрованную бумагу или стеклянную пластинку кристаллы двойной соли гидрофосфата натрия-аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растертого в порошок нитрата кобальта (II) и порошкообразного оксида меди, нагрейте пламенем горелки платиновую или нихромовую проволочку с петлей на конце. Нагретой проволочкой коснитесь кристаллов соли $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ и снова нагрейте до расплавления приставших кристаллов. Наблюдайте разложение соли, сопровождающееся выделением аммиака, паров воды и образованием перла метафосфата натрия. Горячим перлом слегка коснитесь порошка соли кобальта и снова нагрейте его в окислительном пламени горелки.

Отметьте цвет полученного перла в горячем состоянии и при охлаждении.

Очистите проволочку и повторите опыт с оксидом меди. Напишите уравнения реакций:

а) разложения гидрофосфата натрия – аммония

б) взаимодействия оксида меди и нитрата кобальта с метафосфатом натрия, протекающих с образованием двойных солей ортофосфорной кислоты CuNaPO_4 , CoNaPO_4 и неустойчивого оксида N_2O_5 .

Опыт 3 Восстановительные свойства соединений сурьмы (III) и висмута (III)

В две пробирки поместить по 2-3 капли раствора перманганата калия и 2н. раствора HCl. В одну из пробирок добавить 3-5 капель раствора хлорида сурьмы, в другую – столько же раствора хлорида висмута. Отметить обесцвечивание раствора в первой пробирке. Протекает ли аналогичная реакция во втором случае?

Напишите уравнения реакции восстановления перманганата калия до хлорида марганца (II) и окисления SbCl_3 до $\text{H}[\text{SbCl}_6]$. Отметьте различную восстановительную способность ионов Sb^{3+} и Bi^{3+} .

Опыт 4 Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III)

В две пробирки отдельно внесите по 3-5 капель растворов хлоридов сурьмы и висмута. К каждому из них добавьте по 5-10 капель воды. Размешайте растворы стеклянной палочкой, наблюдайте их помутнение и дальнейшее выпадение осадков основных солей.

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакций гидролиза хлоридов сурьмы и висмута, которые, отщепляя воду, переходят в оксосоли SbOCl и BiOCl .

Опыт 5 Восстановление соли висмута (III)

В пробирку внесите одну каплю раствора хлорида олова (II) и 5-6 капель раствора гидроксида натрия до полного растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова (II). К полученному раствору добавьте одну каплю раствора соли висмута (III). Отметьте выпадение черного осадка металлического висмута. Напишите уравнение реакции, учитывая, что олово (IV) в щелочной среде образует соль $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ - гексагидроксостаннат (IV) натрия. Укажите окислитель и восстановитель.

Контрольные вопросы

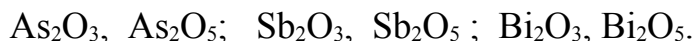
1 Напишите ряд уравнений последовательных реакций, протекающих при получении фосфора из природного фосфата кальция.

2 Напишите уравнения реакций гидролиза хлорида и иодида фосфора (III).

3 Напишите эмпирические и графические формулы кислот: фосфорной, дифосфорной, фосфористой. Какова степень окисления фосфора в кислотах?

4 Как изменяется электроотрицательность атомов мышьяка, сурьмы и висмута? Как в связи с этим изменяется прочность и восстановительная активность соединений AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 ?

5 Какой из перечисленных ниже оксидов проявляет наиболее основные свойства, наиболее кислотные? Какой является более сильным окислителем, более сильным восстановителем?



6 Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций:

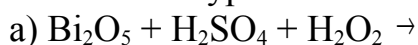
а) получения гидроксидов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III);

б) взаимодействия этих гидроксидов с избытком кислоты и щелочи.

Какие свойства проявляют указанные гидроксиды?

7 Напишите формулы хлорида оксосурьмы (III), нитрата оксовисмута (III), и уравнения реакций их образования при гидролизе соответствующих солей.

8 Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций:



4.5 Работа 6 Свойства p – элементов VII и VI групп

Цель работы: ознакомиться с общими свойствами и различиями галогенов, кислорода, серы. Отметить их неметаллический характер. При изучении кислородных соединений отметить окислительно-восстановительные свойства.

Оборудование и реактивы.

Растворы: хлорной воды, бромной воды, иодной воды, сероводородной воды; растворы с $C(\frac{1}{Z}X)=0,5$ моль/л: бромида натрия, иодида калия, хлорида калия, перманганата калия, хлорида бария, тиосульфата натрия, дихромата калия; растворы с $C(\frac{1}{Z}X)=2$ моль/л: соляной кислоты, серной кислоты; концентрированной серной кислоты, бромида натрия, иодида калия. Магний (порошок), алюминий (порошок). Стеклянные палочки. Пробирки.

К элементам главной подгруппы 7 группы относятся: водород, фтор, бром, йод, астат.

Фтор, хлор, бром, йод, астат получили общее название галогенов (солероды).

Валентные электроны у галогенов располагаются на s и p подуровнях внешнего квантового слоя $\text{F } 2s^22p^5$; $\text{Cl } 3s^23p^5$; $\text{Br } 4s^24p^5$; $\text{I } 5s^25p^5$; $\text{At } 6s^26p^5$ и характеризуются одинаковой структурой наружного энергетического уровня, которую можно выразить общей формулой: $ns^2 np^5$

Каждый элемент этой группы имеет по 7 валентных электронов, поэтому высшая валентность равна 7.

Все они относятся к р – семейству, так как у них идет формирование р – подуровня внешнего квантового слоя, что обуславливает наличие ряда сходных химических свойств.

У каждого последующего элемента увеличивается число квантовых слоев и, соответственно увеличиваются радиусы атомов, следовательно валентные электроны более удалены от ядра атома, что обуславливает различия в их свойствах.

У атомов элементов изучаемой подгруппы неодинакова структура предпоследнего квантового слоя.

У F и Cl предвнешний слой представляет собой структуру инертных газов: He ... $1s^2$ и Ne ... $2s^2 2p^6$.

У Br, I, At в предвнешнем квантовом слое $18\bar{e}: ns^2 np^6 nd^{10}$.

Таким образом на предвнешнем квантовом слое:

у F - $2\bar{e}$

у Cl - $8\bar{e}$

у Br, I, At - $18\bar{e}$.

Это оказывает влияние и на свойства элементов.

Галогены в природе

В природе галогены встречаются в виде минералов.

F: CaF_2 – плавленый шпат;
 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ – фторапатит;
 $NaAlF_6$ – криолит.

Cl: $NaCl$ – поваренная соль;
 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит;
 KCl – сильвинит.

Br: находится в природе в виде солей калия, натрия и магния (в морской воде). Бром – единственный жидкий неметалл. Как примесь содержится в сотнях минералов. Собственных минералов мало, самый известный $AgBr$ – бромаргерит.

I: молекула состоит из 2-х атомов. Это единственный из галогенов, который находится в твердом состоянии при нормальных условиях. Соединения йода содержатся в морской воде и морских водорослях, почве, но в очень незначительных количествах. Йод в очень малых количествах присутствует везде, у него крайняя рассеянность в природе. Даже в сверхчистых кристаллах горного хрусталя находят микрокристаллы йода. Однако минералов мало. Самый известный – лаутарин $Ca(IO_3)_2$.

At: в природе не встречается, его получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций.

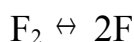
Физические свойства

Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Вызывают отравление!

В кристаллическом, жидком и газообразном состоянии (при не очень высоких температурах) все галогены существуют в виде отдельных молекул.

Возрастание атомных радиусов от F → I приводит к повышению температуры плавления и кипения. При 1000⁰К в газовой фазе среди двухатомных молекул обнаруживаются атомы галогенов.

Химическая связь в молекулах ковалентная неполярная:



Элемент	K _{дис}	ΔH ⁰ связи, кДж/моль
H ₂ газ	5,1 · 10 ⁻¹⁰	431,63
F ₂ бл.-зел. газ	9,2 · 10 ⁻³	154,66
Cl ₂ зел. –жел. газ	1,6 · 10 ⁻⁷	238,26
Br ₂ крас.-бур./жид.	3,35 · 10 ⁻⁵	189,77
I ₂ крас.-фиол./крист.	3,0 · 10 ⁻³	148,81
At черно-син./крист.		

Водород приводится для сравнения.

Прочность связи в молекулах от хлора к йоду уменьшается.

При сближении атомов Cl .. Cl \square Cl₂ могут образовываться дативные связи за счет распаренных электронов и образования \square - связей.

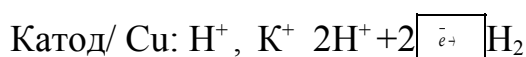
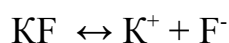
Невысокая энтальпия связи фтора объясняется отсутствием d – орбиталей, которые у нижеследующих галогенов упрочняют связь в образовании молекул.

Однако с ростом радиуса уменьшается степень перекрывания электронных облаков. Следовательно, уменьшается энергия связи и ослабляется связь. С этим уменьшается энергия ионизации, а следовательно увеличиваются восстановительные свойства.

Способы получения

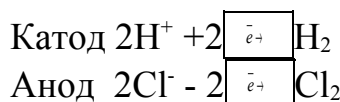
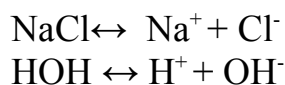
Фтор получают электролизом расплава KF · HF при 250⁰С.

Катод – медный или стальной, анод – угольный, электролизер – медный или стальной.





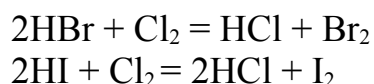
Хлор в промышленности получают электролизом водного раствора NaCl:



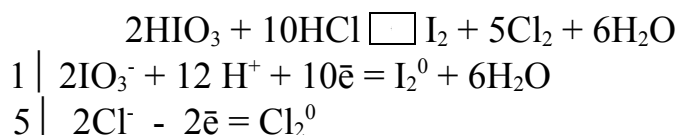
В лаборатории хлор можно получить по схеме:



Бром, йод могут быть получены окислением HBr и HI, действием на них окислителей, например - хлора.

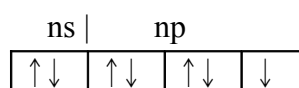


Йод можно получить возгонкой содержащегося в природной воде NaI действием хлора. Также можно получить из йодата натрия NaIO₃ при взаимодействии его с восстановителями или из йодноватой кислоты:



Химические свойства

Химические свойства галогенов объясняются строением внешнего квантового слоя:



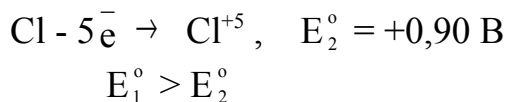
Например: F 2s² 2p⁵

Имея по семь электронов на внешнем энергетическом уровне, атомы этих элементов обладают сильным средством к электрону (они энергично притягивают электроны, превращая их в отрицательные ионы), сами же элементы обладают высокой электроотрицательностью.

Способность присоединять электроны, у атомов галогенов резко выражена, это и обуславливает их характерные химические свойства – энергичных окислителей. Все галогены в свободном состоянии – окислители.

Если сравнить окислительно-восстановительные потенциалы, то при переходе вниз по подгруппе электродные потенциалы понижаются. У фтора самый высокий потенциал, он самый сильный окислитель.

Например, в реакции: $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$, хлор – окислитель, $E_1^0 = +1,36 \text{ В}$.
Отдавая электроны, хлор является восстановителем:

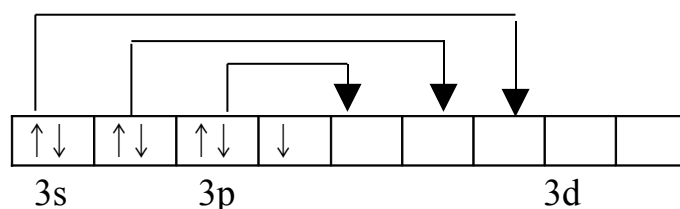
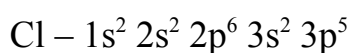


Однако, в зависимости от условий реакции и активности других реагентов галогены могут проявлять как окислительные так и восстановительные свойства, проявляя при этом положительную или отрицательную степень окисления.

Рассмотрим валентные возможности фтора: распаривать валентные электронные пары он не может, у него нет свободных орбиталей из-за отсутствия d-подуровня. Фтор может принять только один электрон, поэтому фтор – единственный элемент, который имеет в соединениях только одно валентное состояние равное единице.

Фтор может принимать один электрон на второй p-подуровень, проявляя степень окисления равную -1 в соединениях и проявлять только окислительные свойства. Положительную степень окисления фтор не реализует.

У всех остальных галогенов (Cl, Br, I) есть еще пять свободных орбиталей.



Хлор в обычном невозбужденном состоянии – одновалентен, но поскольку находится в 3 периоде он имеет 5 орбиталей 3d – подуровня. Валентность – 1, 3, 5, 7.

Распаривание увеличивает их валентную возможность, а следовательно и нечетную степень окисления: +1, +3, +5, +7, 0, -1.

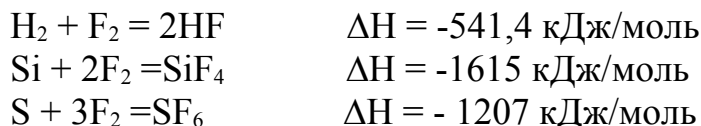
В свободном состоянии галогены проявляют чрезвычайно высокую химическую активность, являясь сильными окислителями. Окислительные свойства уменьшаются от фтора к йоду (F \square I). Следовательно, сродство к электрону от фтора к йоду понижается.

Галогены вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами.

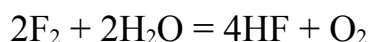
Химическая активность фтора исключительно высока. По выражению академика Ферсмана его можно назвать «всеедающим».

Щелочные металлы, свинец, железо загораются в атмосфере фтора при комнатной температуре. Фтор реагирует и с золотом и с платиной.

На холоду реагирует со взрывом:



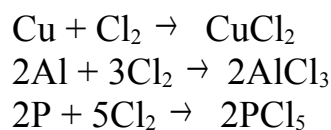
Фтор настолько сильный окислитель, что может вытеснять кислород из воды:



Однако, фтор не реагирует непосредственно с кислородом, азотом, углеродом.

Свободный хлор тоже проявляет очень высокую активность, хотя и меньшую чем фтор. Он непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота, благородных металлов.

Хлор энергично реагирует с натрием, калием, магнием. При обычной температуре реагирует с медью, алюминием и фосфором:

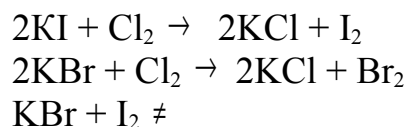


Бром и йод вступают в реакции со многими металлами и неметаллами.

Бром по активности мало уступает хлору, а йод отличается от хлора значительно.

Это объясняется тем, что у каждого последующего элемента увеличивается количество квантовых слоев, соответственно увеличиваются и радиусы атомов. Валентные электроны более удалены от ядра. В связи с этим связь электрона с ядром уменьшается, и электрон легче оторвать от ядра. В результате неметаллические свойства ослабевают, т.е. способность атома к присоединению электрона от фтора к астату (F □ At) уменьшается, следовательно уменьшаются и окислительные свойства.

Каждый предыдущий галоген (как более активный) может вытеснить последующий:



Любой вышестоящий галоген вытесняет нижестоящий, находящийся в состоянии однозарядного отрицательного иона:



Соединения галогенов с водородом

В связи с уменьшением окислительной активности в ряду: $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$ реакция взаимодействия галогена с водородом ($G_2 + H_2 = 2HG$) протекает очень энергично для хлора, сравнительно медленно для брома и лишь при нагревании - для йода. Следовательно, в подгруппе сверху вниз прочность водородных соединений уменьшается. Об этом свидетельствуют величины энтальпии образования их из простых веществ при $298^{\circ}K$:

$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль

$HF = -270,1$

$HCl = -93,8$

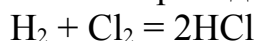
$HBr = -35,1$

$HI = +25,8$

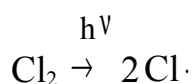
Это величина энергии, идущей на образование молекулы

Экзотермичность энтальпии образования вещества говорит о прочности соединений и их восстановительной активности.

HCl – хлороводород – газ:



При обычных условиях реакция идет очень медленно, но при сильном нагревании или освещении происходит взрыв. Природа этого процесса установлена немецким ученым В. Нернстом. Эта реакция – пример неразветвленной цепной реакции: молекула хлора поглощает квант энергии ($h\nu$) и диссоциирует с образованием двух активных атомов хлора:



Затем каждый атом реагирует с молекулой водорода:



Один квант энергии образует 100 молекул HCl .

Академику Н.Н. Семенову в 1956г. была присуждена Нобелевская премия за разработку теории цепных реакций.

Различия в электроотрицательности элементов (ОЭО)

$H=2,1$ $F=4,0$

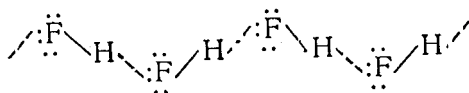
$Li=0,93$ $Cl=3,1$

$K=0,91$ $Br=2,8$

$I=2,6$

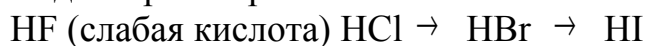
Чем больше различия в электроотрицательности атома водорода и другого элемента, тем более прочно соединение, а также энтальпия образования вещества отрицательна.

Молекула HF сильно полярна $\mu = 1,82$. У молекул сильно выражена склонность к ассоциациям за счет водородных связей в зигзагообразованные цепи:



Все галогеноводороды (HГ), за исключением HF, при обычных условиях газообразны, хорошо растворяются в воде.

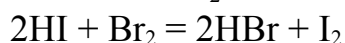
Водные растворы – кислоты:



Сила кислот возрастает с ростом заряда ядра атома.

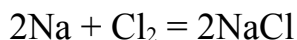
Растворимость солей в ряду $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgI}$ уменьшается. В отличие от них AgF хорошо растворим в воде.

Все галогеноводороды – восстановители. От хлороводорода к йодоводороду восстановительные свойства усиливаются:



Соединения галогенов с металлами

Реакция протекает с выделением большого количества теплоты:



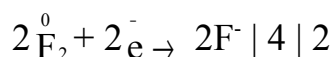
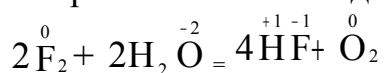
Образуются галиды – NaCl , NaBr . Связь в галидах – преимущественно ионная.

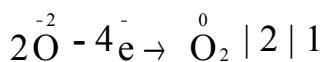
Взаимодействие галогенов с водой

а) Хлор, бром и йод в воде диспропорционируют:



б) Фтор вытесняет из воды кислород:

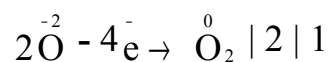
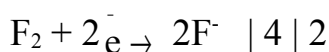
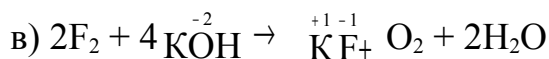
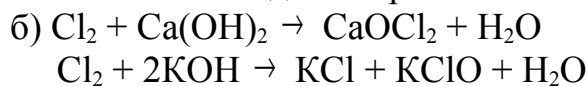




Взаимодействие галогенов с щелочами



Соли брома и йода широко применяются в фармацевтической промышленности в виде «хлорной извести» и «жавеливой воды»:



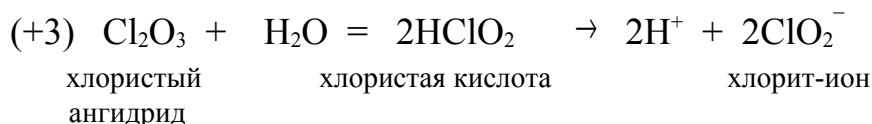
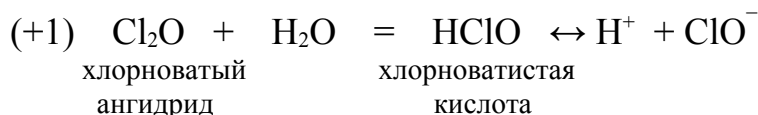
Соединения галогенов с кислородом

Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Все эти соединения неустойчивы и не получаются при непосредственном взаимодействии с кислородом при обычных условиях. Кислородные соединения галогенов могут быть получены косвенным путем.

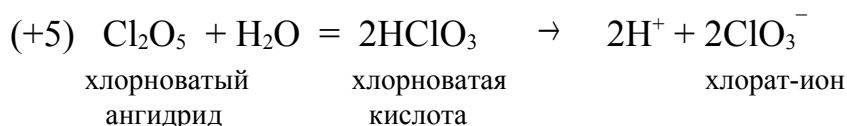
Фтор образует одно соединение с кислородом – фторид оксигенила $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$, газ с запахом озона, ядовит, бесцветен. Сильный окислитель, используется как окислитель в ракетной технике.

Практическое значение имеют кислородные соединения хлора и других галогенов. Они разнообразны.

Кислотно-основная характеристика кислородных соединений



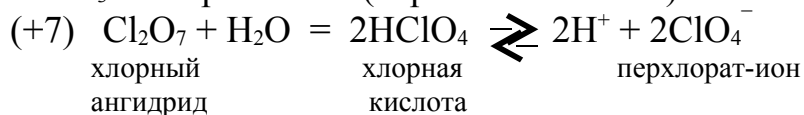
Аналогичных кислот у других галогенов неизвестно, соли – хлориты – устойчивы (NaClO_2).



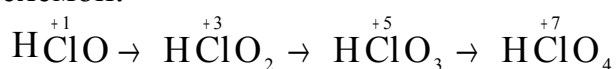
В свободном состоянии хлорноватая кислота неизвестна. Кислоты типа HGO_3 – сильные кислоты (хлорноватая, бромноватая, йодноватая) получают диспропорционированием анионов GO^- в щелочной среде:



KClO_3 – хлорат калия (бертолетова соль) – сильный окислитель.



Общая характеристика свойств кислородных соединений галогенов может быть выражена схемой:



а) С увеличением степени окисления ослабевают окислительные свойства.

б) Усиливаются кислотные свойства (способность к диссоциации в растворах).

Все кислородные соединения галогенов являются окислителями.

С увеличением степени окисления галогенов возрастает сила кислородных кислот, но уменьшается их окислительная способность.

Так если сравнить окислительные свойства HClO_4 и HClO_3 , окислительное действие HClO_4 в растворе слабее, чем у HClO_3 .

Наиболее сильным окислителем является хлорноватистая кислота (HClO), наименее сильным – хлорная (HClO_4).

Чем больше величина константы диссоциации, тем устойчивее кислота, в ряду HClO ($K_{\text{дис}}=5,0 \cdot 10^{-8}$), HBrO ($K_{\text{дис}}=2 \cdot 10^{-11}$), HIO_3 ($K_{\text{дис}}=4 \cdot 10^{-13}$) кислотная сила падает и у HIO_3 основные свойства выражены сильнее.

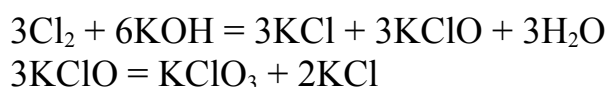
Кислоты типа HGO_4 известны только для хлора и йода. Хлорная кислота самая активная из всех кислот. Концентрированная хлорная кислота взрывоопасна.

Таким образом, сила кислот с увеличением положительной степени окисления галогенов увеличивается.

Наибольшее применение имеют соли кислородсодержащих кислот хлора. Например NaClO или $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$.

Механизм окисляющего и дезинфицирующего действия хлорноватистой кислоты и ее солей объясняется наличием хлора в степени окисления +1, который проявляет себя как активный окислитель.

При пропускании хлора в раствор щелочи при температуре 100°C процесс протекает с образованием хлоратов, солей хлорноватой кислоты:



При температуре 400⁰С из хлоратов образуются перхлораты (соли хлорной кислоты НСlO₄):



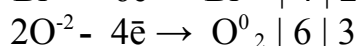
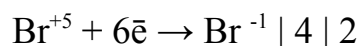
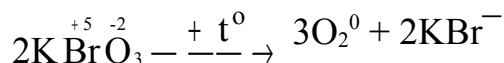
Использование некоторых галогенов и их соединений в пищевой промышленности

Хлор применяется для производства хлорсодержащих веществ, которых очень много, в частности хлорорганические инсектициды – вещества убивающие вредных насекомых, но безопасных для растений.

В пищевой промышленности в кислотном гидролизе крахмала и инверсии сахаров используется соляная кислота.

В хлебопекарной промышленности в качестве улучшителей муки используют соединения брома и йода.

Наиболее широкое распространение в хлебопечении нашли броматы и йодаты в виде KBrO₃ и KIO₃, применяемые в дозировке от 0,001 до 0,113% к массе муки. Добавление этих препаратов обуславливает повышение газодерживающей способности теста и его формоустойчивости, в результате чего объем хлеба повышается, пористость становится более тонкой и равномерной.

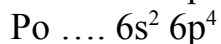
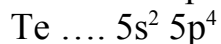
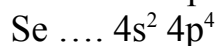
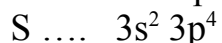
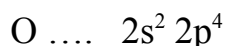


То же самое и с KIO₃ только процесс идет быстрее.

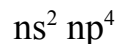
Эти соли функционируют как окислители, только в кислой среде. Добавление к тесту H₂O₂ укрепляет физическую форму клейковины.

Восстановители оказывают обратное воздействие на клейковину, превращая упругую, эластичную массу в растянутую массу – потеря эластичности (в результате разрыва сульфигидрильных SH - групп).

P – элементы VI группы (халькогены – рудообразующие)

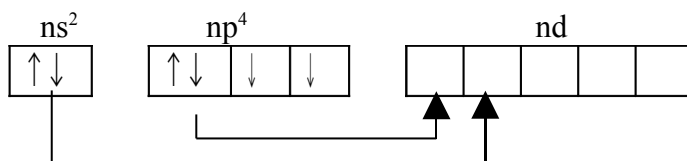


Валентные электроны у р – группы 6 группы располагаются на s и p подуровнях внешнего квантового слоя и характеризуются одинаковой структурой наружного энергетического уровня, которую можно выразить общей формулой:



Каждый элемент этой группы имеет по 6 валентных электронов, поэтому высшая валентность равна 6, а степень окисления 0, +4, +6. Это связано с

распариванием валентных электронов на d-орбиталь, за исключением кислорода:



Радиус атомов в подгруппе возрастает, а электроотрицательность уменьшается.

В подгруппе происходит постепенный переход от неметаллических элементов к металлическим, от типичных окислителей к восстановителям, от элементов с кислотным характером к элементам с основным.

Природные соединения

Сера в природе встречается в элементарном состоянии и в виде соединений. Общее содержание серы в земной коре 0,1%.

В земной коре – в виде:

FeS₂ – железный колчедан;

Cu₂S – медный блеск;

ZnS – цинковая обманка;

PbS – свинцовый блеск.

К природным соединениям относятся сульфаты:

Na₂SO₄ · 10H₂O – мирабилит

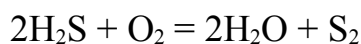
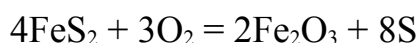
CaSO₄ · 2H₂O – гипс.

Серы в земной коре - 5·10⁻²%, в мировом океане - 9·10⁻²%; селена, теллура – 10⁻⁵ – 1,8·10⁻⁷% соответственно.

Полоний и его изотопы находятся в продуктах разложения радиоактивных веществ.

Получение серы

Серу получают при обжиге сульфидных руд, а также природных газов:



Сера существует в аллотропных состояниях:

а) при обычных условиях – это стабильная желтая ромбическая (α)-сера. В интервале от 95,4 – 119,3⁰C – моноклинная (β)-сера. Она имеет более бледную окраску, чем ромбическая. α- и β- сера – кристаллические вещества.

б) в парах – из смеси молекул различного состава S , S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , причем, чем выше температура, тем меньше в смеси больших молекул.

Интересно отметить, что в устойчивых молекулах сера всегда содержит четное число атомов.

Кислород в свободном состоянии – газ, без запаха и цвета, устойчив только в виде двухатомной молекулы. Обладает парамагнитными свойствами, которые объяснимы наличием двух неспаренных электронов в молекуле на разрыхляющих МО $\pi_{2p}^{\text{разр.}}$.

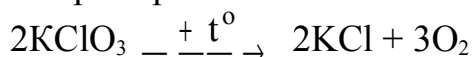
В атоме кислорода имеется два неспаренных p – электрона, поэтому он проявляет валентность равную двум. При образовании молекулы кислород образует две ковалентные связи.

Озон – O_3 – аллотропное видоизменение кислорода. Озон образуется при электрических разрядах в атмосфере, а также при окислении смолистых веществ хвойных деревьев. Озон чрезвычайно сильный окислитель.

Кислород образует соединения почти со всеми элементами (кроме гелия, неона и аргона). Кислород входит в состав воздуха: кислород – 20,9%, азот – 78,2%, прочие газы – 0,9%.

В лабораторных условиях кислород можно получить при термическом разложении некоторых кислородсодержащих веществ.

Например:



а также кислород можно получить электролизом водных растворов щелочей.

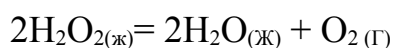
Химические свойства кислорода и серы

Большое число электронов на внешнем квантовом слое обуславливает их высокую электроотрицательность и неметаллический характер и придает им свойства окислителей.

а) Кислород с металлами и неметаллами образует основные, кислотные и амфотерные оксиды. Оксиды d – элементов в их низших степенях окисления имеют основной характер (MnO), с повышением валентного состояния (Mn_2O_7) – кислотные свойства.

б) Известно несколько соединений кислорода с водородом, устойчивость которых падает резко с увеличением количества атомов кислорода в молекуле.

Вода H_2O при стандартных условиях вполне устойчивое вещество, но пероксид водорода H_2O_2 самопроизвольно распадается с выделением кислорода:



H_2O_2 – проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



окислитель



восстановитель

Атомы р – элементов VI группы легко принимают по 2 электрона, достраивая внешний квантовый слой до 8 электронов, проявляя при этом степень окисления -2. Например, в соединениях с водородом энтальпия образования связей в молекулах:

	$\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	- 57800
$\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$	-48000
$\text{H}_2 + \text{Se} = \text{H}_2\text{Se}$	+20500
$\text{H}_2 + \text{Te} = \text{H}_2\text{Te}$	+ 36700

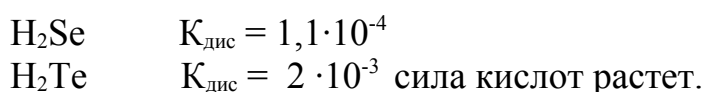
Эндотермичность связи говорит об уменьшении прочности связи в молекулах.

Гидриды растворимы в воде, проявляются свойства кислот. Сила кислот возрастает в ряду:



Константа диссоциации возрастает, усиливаются кислотные свойства.

H_2S – раствор слабой сероводородной кислоты, слабее угольной кислоты.



Соли данных кислот:

Na_2S – сульфиды;

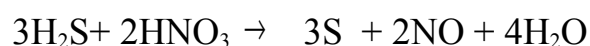
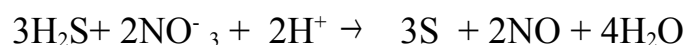
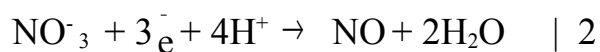
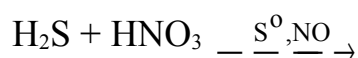
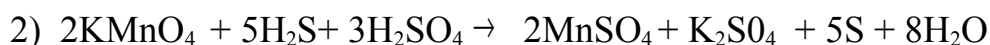
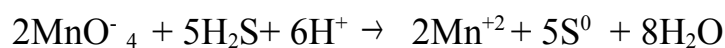
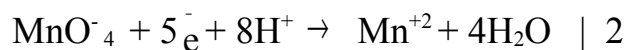
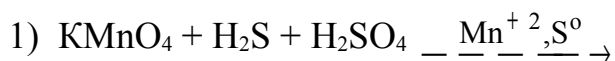
Na_2Se – селениды;

Na_2Te – теллуриды.

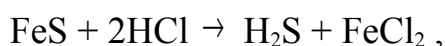
Связь в селенидах и теллуридах носит более ковалентный характер по сравнению с сульфидами, так как энергия связи валентных электронов уменьшается, параллельно ослабляется их окислительная возможность и возрастает восстановительная.

Восстановительные свойства усиливаются от H_2S к H_2Te .

H_2S – восстановитель, энергично взаимодействует с окислителями:



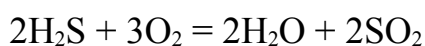
H_2S в лабораторных условиях получают по реакции:



Это бесцветный газ с неприятным запахом, он ядовит. Вдыхание значительных количеств опасно.

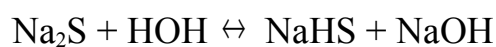
1 л H_2O растворяет 3,85 л H_2S .

Сероводород горюч:



Сульфиды – соли сероводородной кислоты. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов и аммония.

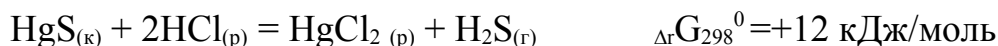
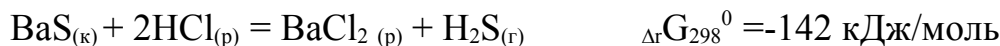
Растворимые сульфиды подвергаются гидролизу, образуя гидросульфиды:



Сульфиды d – элементов плохо растворимы в воде (см. приложение А.1). Гидролизу они не подвергаются.

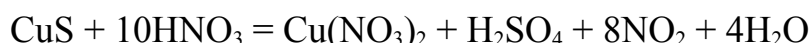
Некоторые нерастворимые сульфиды FeS, ZnS, MnS и другие реагируют с растворами кислот, не являющимися окислителями (HCl). Сульфиды CuS, PbS, HgS и др. не реагируют с HCl.

Возможность протекания реакции можно определить рассчитав $\Delta_r G_{298}^0$. Так для процессов:



Последняя реакция ($\Delta_r G_{298}^0 > 0$) не идет.

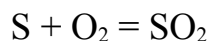
Сульфиды, нерастворимые в кислотах неокислителях можно перевести в раствор нагреванием с «царской водкой» или концентрированной азотной кислотой:



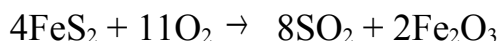
Кислородные соединения серы

Известно несколько оксидов, из них практическое применение имеют два наиболее устойчивых: SO₂ и SO₃.

Диоксид получают сжиганием элементарной серы:



Или обжигом пирита по реакции:

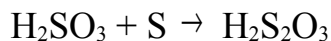


Диоксид серы – бесцветный газ с резким запахом; легко сжижается при 25 атм.; при -10⁰С – кипит. Его хранят в жидком виде в стальных баллонах; он хорошо растворим в воде: 36ч. SO₂ на 1ч. H₂O. При этом получается H₂SO₃, которая существует только в растворе: $K_{\text{дис}}^1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{дис}}^2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

Диоксид серы обесцвечивает красители, не разрушая их, поэтому их можно восстановить; убивает микроорганизмы, применяется для борьбы с вредителями; используется для консервирования плодов и овощей.

Сернистая кислота H₂SO₃ – неустойчивая слабая кислота, а ее соли – сульфиты и гипосульфиты (Na₂SO₃, CaSO₃) – устойчивы.

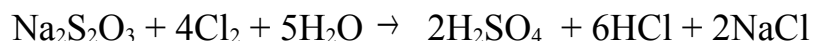
При насыщении сернистой кислоты серой получают тиосерную кислоту:



H₂S₂O₃ – тиосерная кислота – сильная кислота, $K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-2}$, при комнатной температуре разлагается на H₂O, SO₂ и S.

Соли тиосерной кислоты – тиосульфаты.

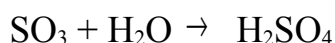
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосульфат натрия – сильный восстановитель:



Триоксид серы – SO_3 получают при окислении SO_2 кислородом воздуха при $\approx 500^\circ\text{C}$.

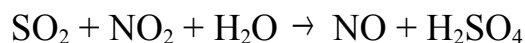
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, сильный окислитель, хранят в запаянной стеклянной посуде, так как он разъедает пробку (резина).

При взаимодействии SO_3 с водой образуется серная кислота:



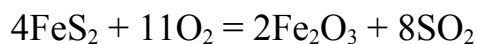
Серную кислоту получают двумя способами: нитрозным и контактным.

Нитрозный:



По нитрозному методу получается $\approx 75\%$ -ная серная кислота.

Контактный:



H_2SO_4 – 96% (ρ -1,84 г/см³) бесцветная маслянистая жидкость («купоросное масло»).

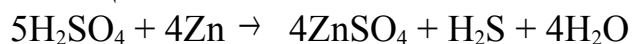
Химические свойства серной кислоты

Концентрированная серная кислота на холоду – пассивирует металлы, поэтому ее перевозят в стальных цистернах. При нагревании серная кислота растворяет (окисляет) все металлы за исключением золота, платины. При этом сера (+6) восстанавливается, в зависимости от активности металла, до S^{+4} , S^0 , S^{2-} .

Например:



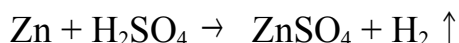
конц.



конц.

Разбавленная серная кислота растворяет все металлы с отрицательным значением электродного потенциала, за исключением свинца:

$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \neq$ тонкий слой PbSO_4 , который пассивирует металл,



Известно много солей серной кислоты – сульфатов. Соли активных металлов образуют гидросульфаты, содержащие HSO_4^- . Малорастворимые сульфаты выделяются из растворов без кристаллизационной воды за исключением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сульфаты железа, цинка, меди содержащие кристаллизационную воду $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раньше называли купоросами. Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 растворимость солей в этом ряду уменьшается. Практически нерастворим сульфат свинца.

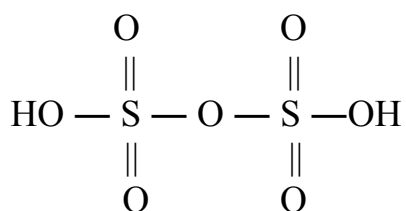
Если к раствору сульфата алюминия прибавить раствор сульфата калия и оставить жидкость кристаллизоваться, то из нее выделяются красивые кристаллы двойной соли серной кислоты и металлов. Такие соли называются квасцами.

Например:

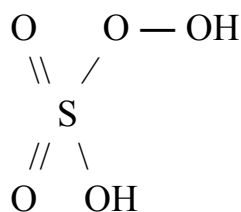


Известны:

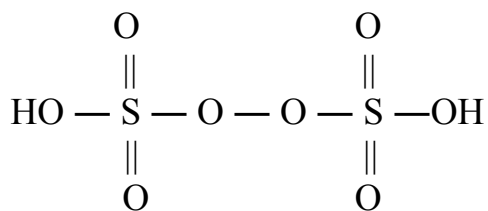
а) пиросерная кислота:



б) пероксосерная кислота или кислота Каро H_2SO_5

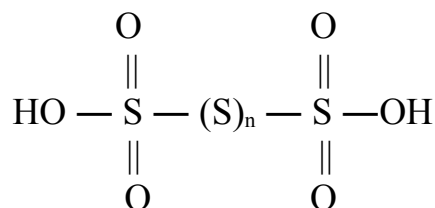


в) пероксодисерная или надсерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$



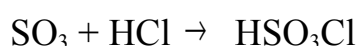
Её получают электрохимическим окислением $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_5$

г) полиотионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6 \quad n > 2$



$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ – соль тетраионовой кислоты – тетраионат натрия.

д) хлорсерная кислота или хлорсульфоновая кислота:



Химия селена и теллура – отличается от химии серы тем, что у них проявляются металлические свойства.

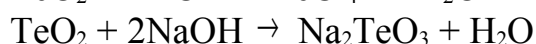
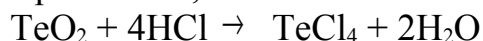
Селен обладает легкой электронной проводимостью. При освещении электропроводность возрастает, при затемнении – падает.

Они проявляют как неметаллические так и металлические свойства, усиливающиеся в ряду $\text{Se} \rightarrow \text{Te} \rightarrow \text{Po}$. Используются в полупроводниках.

Соединения с кислородом

$\text{SO}_2 - \text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$ – кислотный характер оксидов ослабляется. Это проявляется в меньшей растворимости в воде. Если SeO_2 в воде растворяется, то TeO_2 – не растворяется.

Кроме того, если SeO_2 – кислотный, то TeO_2 – амфотерный:

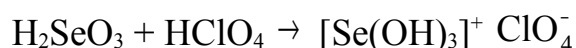
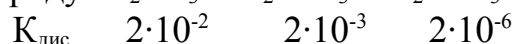


SeO_2 и TeO_2 – твердые кристаллические вещества.

$\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$ – слабая селенистая кислота

TeO_2 в воде не растворим, он растворяется в HCl , NaOH .

В ряду: $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ сила кислот уменьшается



Соли селениты сходны с сульфитами. Теллуристая кислота амфотерна.

В шестивалентном состоянии селен образует $\text{SeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4$ – селеновую кислоту, сильную, аналогично серной. Сильный окислитель.

Теллур – не образует соединений аналогично серной или селеновой кислоте. В шестивалентном состоянии известно соединение $\text{Te}(\text{OH})_6$ или H_6TeO_6 – являющееся очень слабой кислотой.

С металлами селен и теллур образуют соединения похожие на сульфиды Na_2Se , Na_2Te , связь в молекулах более ковалентная, чем в сульфидах.

Теллур и его соединения применяются в каучуковой промышленности, в стекольной (коричневое и красное стекло). Добавление теллура повышает коррозионную устойчивость металлов.

Все соединения селена ядовиты. Избыток селена в почве – причина заболевания животных – выпадение шерсти, уродливые формы рогов, копыт. И в то же время, в тканях большинства живых существ обнаружен селен от 0,01 мг/кг. Острота зрения зависит от содержания селена в глазах. Соединения селена оказывают профилактическое действие против диатеза, некроза печени.

Опыт 1 Окислительные свойства галогенов и их сравнительная активность

а) В три пробирки внести по 3-5 капель хлорной, бромной и йодной воды. Добавить к хлорной воде несколько капель сероводородной воды до появления мути. К бромной и йодной воде добавить порошок магния или алюминия. Перемешать растворы стеклянной палочкой и отметить их обесцвечивание. Написать уравнения всех протекающих реакций. Какие свойства во всех случаях проявляют галогены?

б) В одну пробирку внести 1 мл. раствора бромида натрия, в две другие – по 1 мл. раствора иодида калия. Во все три пробирки добавить по 2-3 капли органического растворителя. В пробирки с раствором бромида и иодида внести по 3-4 капли хлорной воды в последнюю пробирку с раствором иодида – столько же бромной воды. Содержимое пробирок перемешать стеклянной палочкой и по окраске полученного слоя органического растворителя установить, какой галоген выделяется в свободном виде в каждой из пробирок.

Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. В каждом случае указать окислитель и восстановитель. Расположить галогены в ряд по убыванию их окислительной активности. Объяснить последовательность расположения. Могут ли молекулярные галогены проявлять восстановительные свойства? Ответ обосновать.

Опыт 2 Сравнение восстановительных свойств галогенидов

а) В три пробирки отдельно внести по 2-3 микрошпателя хлорида, бромида и иодида калия или натрия и по 2-3 капли концентрированной H_2SO_4 . Наблюдать в начале реакции выделение белого дыма в каждой пробирке. На образование каких веществ это указывает? Отметить последующие появление бурых паров брома и йода в соответствующих пробирках. По запаху (осторожно) определить выделение диоксида серы, во второй пробирке и сероводорода – в третьей.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакции.

б) В три пробирки внести по 1 мл. дихромата калия подкисленного 2 н. серной кислотой. Добавить по 2-3 капли в первую пробирку раствора иодида калия, во вторую – столько же бромида калия и в третью – хлорида натрия. Растворы перемешать чистой стеклянной палочкой. В каком случае восстановление дихромата не произошло?

Написать уравнение протекающих реакций. Как изменялась степень окисления соответствующих галогенов? Что при этом наблюдалось?

Опыт 3 Восстановительные свойства соединений серы (IV)

В пробирку, содержащую 1 мл. раствора перманганата калия и 3-4 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты, прибавить несколько кристалликов сульфита натрия. Отметить обесцвечивание раствора в связи с переходом иона MnO_4^- в ион Mn^{2+} . В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Учитывая, что сульфит бария растворим в азотной кислоте, а сульфат бария нерастворим, убедиться в переходе иона SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} , для чего в полученный раствор добавить немного 2 н. азотной кислоты и столько же раствора хлорида бария. Какое соединение выпало в осадок? Отметить наблюдаемые явления и написать уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 4 Тиосульфат натрия и его свойства

а) Внесите в пробирку 1 мл. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и немного 2 н. серной кислоты.

Отметить выпадение серы. По запаху определить, какой газ выделился. Написать уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Указать окислитель и восстановитель.

б) В две пробирки внести отдельно по 1 мл. бромной и йодной воды. В обе пробирки добавить по несколько капель тиосульфата натрия до обесцвечивания растворов.

Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что бром окисляет тиосульфат до сульфата, при этом в реакции участвует вода. Йод окисляет тиосульфат до тетрагидратата $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. В какую степень окисления переходит при этом бром и йод? Может ли хлорная вода окислить тиосульфат натрия? Ответ мотивировать.

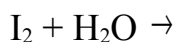
Контрольные вопросы и задачи

1 Почему фтор проявляет степень окисления -1?

2 Напишите электронную форму хлора в невозбужденном и возбужденном состоянии.

3 Опишите химическую связь в молекуле фтора ММО и методом ВС.

4 Закончите уравнения реакций:





5 Как можно получить хлор? Составьте уравнения реакций.

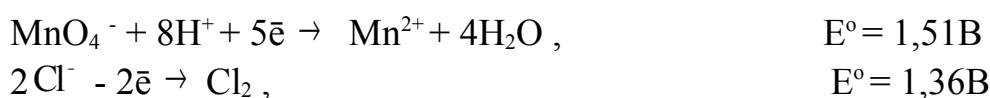
6 Какую вы знаете качественную реакцию на ион Cl^- ? Напишите выражение ПР для получающего вещества.

7 Используя принцип А.-Л. Ле-Шателье, укажите как повлияет увеличение давления и увеличение температуры на равновесную реакцию:



8 Сколько граммов гипохлорита кальция нужно взять для получения 50 л хлора, измеренного при нормальных условиях.

9 Составьте окислительно-восстановительную реакцию, если известны потенциалы следующих полуреакций:



Рассчитайте ЭДС этой реакции и обоснуйте ее возможность.

10 Какое из соединений: сероводород, селеноводород или теллуридоводород

а) более сильный восстановитель;

б) при растворении в воде образует более сильную кислоту?

Ответ мотивируйте.

11 Почему сернистая, селенистая и теллуристая кислоты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте уравнения их взаимодействия (или их солей):

а) с сероводородом;

б) с дихроматом калия в кислой среде;

в) с хлором.

12 Объясните различие в окислительных свойствах серной кислоты концентрированной и разбавленной. Сравните продукты взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с цинком, медью.

13 Сколько мл 0,2М раствора дихромата калия потребуется для окисления в сернокислом растворе 50 мл. сернистой кислоты (пл. 1,022 г/см³) содержащей 4% сернистого газа?

14 Сколько 96%-ной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³) получится из 60 кг. серного колчедана, если выход составляет 85% от теоретического.

15 При обработке меди 96%-ной серной кислотой при нагревании выделяется газ, который нейтрализовали 500 мл 15%-ного раствора гидроксида калия (пл. 1,14 г/см³). Сколько граммов меди и сколько мл. серной кислоты израсходовано?

5 Общая характеристика элементов d-семейства

К элементам d – семейства относятся элементы, у которых происходит формирование d – подуровня предвнешнего квантового уровня. Они образуют побочные подгруппы (B) в каждой группе таблицы Д.И. Менделеева.

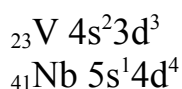
Электронное строение валентного квантового уровня d- элементов: $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$. d – элементы образуют три семейства в больших периодах, включая по десять элементов. Они расположены между s - и p – элементами, поэтому получили название «переходные элементы». А также потому, что первые элементы каждой декады больших периодов еще сохраняют некоторые свойства s – элементов, а последние элементы каждой декады проявляют некоторые свойства следующих за ними p – элементов.

Таблица 5.1 - положение d – элементов в периодической системе

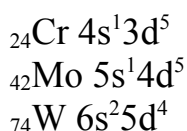
Период	Г р у п п ы							
	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB
4	Cu	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
5	Ag	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru, Rh, Pd
6	Au	Hg	La	Hf	Ta	W	Re	Os, Ir, Pt

Элементы одной подгруппы могут различаться электронной конфигурацией валентного подуровня. Например:

V группа



VI группа



В связи с высокой энергетической устойчивостью конфигурации d^5 и d^{10} у ряда d – элементов происходит перескок (провал) электронов с ns – подуровня на $(n-1)d$ – подуровень. Благодаря энергетической близости ns и $(n-1)d$ – подуровней, приведенная разница не сильно сказывается на свойствах этих элементов.

Вслед за лантаном $5d^1 6s^2$ и актинием $6d^1 7s^2$ следовало ожидать появление еще по 9d – элементов в VI и VII периодах с возрастающим количеством 5d и 6d – электронов. Но происходит формирование 4f и 5f подуровней у 14 элементов в каждом периоде. Они занимают в периодической системе по одной клетке с лантаном и актинием, так как имеют общие с ними свойства и называются лантаноидами и актиноидами соответственно.

Особенности d- элементов определяются электронным строением их атомов. Во внешнем электронном слое содержится, как правило, не более 2-х s – электронов, а p – подуровень свободный. Происходит заполнение

электронами d – подуровня предвнешнего уровня. Свойства простых веществ d – элементов определяются в первую очередь структурой внешнего квантового слоя и в меньшей степени зависят от строения предшествующих электронных слоев.

Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром. Это и определяет их общие физические и химические свойства, исходя из которых простые вещества d – элементы относятся к типичным металлам. Для V, Cr, Mn, Fe, Co энергия ионизации составляет $6,74 \div 7,87$ эВ. Именно поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях проявляют только положительную степень окисления.

Большинство d – элементов – это тугоплавкие металлы. По химической активности d – элементы разнообразны. Такие как Sc, Mn, Zn наиболее химически активны. Наиболее химически устойчивы Au, Pt, Ag, Cu. Эти металлы покрыты защитными пленками оксидов. У Zn, Mn, Fe – оксидные пленки менее прочные.

Химические свойства в периоде изменяются закономерно, но менее резко, чем у элементов главных подгрупп, в которых ряд начинается активным металлом и заканчивается неметаллом.

По мере увеличения заряда ядра d – элементов слева направо возрастает энергия ионизации, необходимая для отрыва электрона.

В пределах (декады) устойчивая максимальная степень окисления элементов сначала возрастает, что связано с увеличением d – электронов, способных образовывать химические связи, а затем убывает. Это связано с усилением взаимодействия d – электронов с ядром по мере увеличения его заряда. Так максимальная степень окисления Sc, Ti, V, Cr, Mn совпадает с номером группы, в которой они находятся. В последней 8 группе степень окисления не совпадает с номером группы: так для Fe она равна 6, для Co, Ni, Cu – 3, а для Zn – 2. В связи с этим соответственно меняется устойчивость соединений. В степени окисления +2 оксиды сильные восстановители и неустойчивы (VO), а CuO и ZnO не проявляют восстановительных свойств и устойчивы.

Металлы с заполненным d – подуровнем не образуют соединений с водородом (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). При нагревании почти все d – элементы энергично взаимодействуют с галогенами, серой, азотом, бором, углеродом.

В пределах группы размеры атомов d -элементов возрастают, энергия ионизации уменьшается, металлические свойства увеличиваются. При переходе от 5 к 6 периоду, размер атомов остается практически без изменений. Например, Zr и Hf по свойствам близки. То же можно сказать о Mo и W, Tc и Re.

В физических и химических свойствах простых веществ d – элементов много общего с типичными металлами. Общность и различие их проявляется особенно в химических свойствах соединений d – элементов. d – элементы имеют довольно много валентных электронов (Mn от 2 до 7e), энергия которых различна. И они не всегда и не все принимают участие в образовании связей.

Поэтому d – элементы могут проявлять переменную степень окисления. Для них характерны реакции окисления – восстановления.

При химических реакциях (образовании связей) d – элементы проявляют степень окисления +2 за счет потери 2s – электронов. При увеличении степени окисления реализуются d – электроны.

Степени окисления и валентность d – элементов очень различны. Наименьшая степень окисления у Ag^+ , она более устойчива, чем +2, у Cu и Au – менее устойчива +1. Для остальных элементов низкой степенью окисления является +2, хотя и не всегда устойчива.

Таблица 5.2 – Характеристика степени окисления d – элементов 4 периода

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Zn
степень окисления								
+2		+	+	+	+	A	A	A
+3	A	+	+	A	+	A	A	
+4		A	A	+	A			
+5			A	+				
+6				A	+	+		
+7					A			
A – устойчивая степень окисления								

Из таблицы следует, что наибольшее число переменных степеней окисления у элементов VB, VIIB групп.

В связи с тем, что d – элементы проявляют переменные степени окисления, они способны образовывать соединения, отличающиеся кислотно-основными свойствами. В низших степенях окисления оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства в высших степенях окисления – кислотные.

Элементы d – семейства проявляют свойства к комплексообразованию. Это объясняется способностью образовывать донорно-акцепторные связи. В комплексных соединениях валентными орбиталями являются одна ns, три np и пять (n-1)d орбитали.

Координационные числа определяются числом свободных атомных орбиталей.

В свободном состоянии d – элементы – металлы электропроводны, теплопроводны, пластичны, имеют кристаллические решетки с простейшей упаковкой.

При нормальных условиях только ртуть жидкая, остальные металлы твердые. У большинства металлов высокие температуры плавления и кипения (исключение составляют Zn, Cd, Hg). С возрастанием порядкового элемента в периоде температуры плавления и плотность резко увеличиваются до пятой

группы, а в шестой, седьмой и восьмой остаются практически постоянными, затем резко уменьшаются у элементов первой и второй групп.

Большинство d – элементов парамагнитны. Железо, кобальт и никель диамагнитны.

Для получения металлов используют общие способы получения металлов. Например, восстановлением их оксидов получают молибден, вольфрам, никель, кадмий, цинк, марганец и др. Разложением малопрочных соединений, гидрометаллургическим методом, алюмотермией, электрорафинированием получают особо чистые металлы (хром, никель, цинк, медь, золото).

Для получения тугоплавких металлов используют порошковую металлургию.

5.1 Работа 7 Свойства d-элементов I группы

Цель работы: изучить свойства элементов подгруппы меди. Отношение элементов и их соединений к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Изучить растворимость, гидролизруемость солей, комплексообразование.

Реактивы и оборудование.

Концентрированные кислоты: соляная, серная, азотная.

Растворы: кислот, щелочей, солей с $C(\frac{1}{Z}x) = 2\text{моль/л}$.

Кислоты – соляная, серная, азотная; сульфат меди (II), сульфат цинка, хлорид свинца, хлорид ртути (II), иодид калия, сероводородная вода, карбонат натрия, хлорид меди (II), нитрат меди (II), тиосульфат натрия, нитрат серебра, хлорид натрия, гидроксид аммония, металлические медь и цинк, синяя и красная лакмусовая бумага (или универсальная индикаторная бумага).

Пробирки, спиртовки.

К d-элементам I группы относятся: медь, серебро, золото.

Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ
${}_{29}\text{Cu}$ 0,128	7,726
${}_{47}\text{Ag}$ 0,144	7,576
${}_{79}\text{Au}$ 0,144	9,226

Химическая активность не велика, она уменьшается от $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$. Каждый в своем периоде является предпоследним d-элементом. В атомах данных элементов должно находиться $(n-1)d^9$ электронов. Однако, вследствие устойчивости d^{10} – конфигурации энергетически оказывается более выгодным переход одного электрона из s-состояния в $(n-1)d$ состояние.

Поэтому у меди, серебра, золота структура внешнего и предвнешнего квантового слоя $(n-1)d^{10}ns^1$ более устойчива.

d-элементы I группы – медь, серебро, золото имеют валентность большую, чем максимальная валентность группы. Так, атом меди может использовать в химической связи два электрона, а серебро и золото даже три. Например, у меди валентность может быть равна единице – Cu_2O , двум – CuO и трем – Cu_2O_3 (весьма неустойчиво). Следовательно, элементы подгруппы меди проявляют степени окисления +1, +2, +3.

Содержание в земной коре составляет:

$Cu - 4,7 \cdot 10^{-3}\%$; $Ag - 1 \cdot 10^{-5}\%$; $Au - 5 \cdot 10^{-8}\%$ (масс).

Они встречаются в свободном состоянии. Золото – в самородном состоянии до десятков килограммов; серебро – самородки до ста кг; медь в самородках встречается редко.

Наиболее важными минералами являются:

Cu_2S – медный блеск;

Cu_2O – куприт;

$Cu_2(OH)_2CO_3$ или $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – малахит;

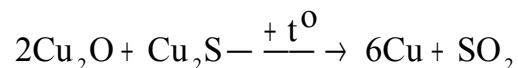
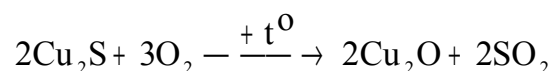
Ag_2S – серебряный блеск.

Для меди, серебра и золота обычны арсенидные и сульфидные минералы.

Получение чистых металлов

Медь используется с древнейших времен, богатые месторождения выработаны, поэтому ее часто приходится извлекать из очень бедных руд, содержащих ~0,2% меди.

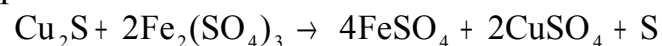
Получение меди сводится к следующим процессам пирометаллургического и гидрометаллургического производства: сернистые руды окисляются до оксидов меди.



Чистые металлы затем можно выделить электролизом. В электролизер помещают аноды из очищаемой меди, катоды – из чистой меди. Электролит – $CuSO_4$ с добавкой серной кислоты.

На катоде выделяется чистая медь, а содержащиеся примеси переходят в раствор. Шлам содержит серебро, золото и др.

Также можно получить медь гидрометаллургическим методом – руда обрабатывается раствором сульфата железа, а затем чистую медь выделяют электролизом:



Свойства

Физические – металлы, мягкие, блестящие, медь розовой окраски, золото – желтой.

Химическое строение внешних электронных оболочек атомов:

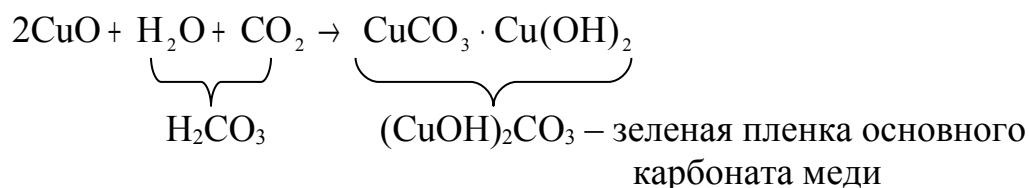
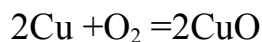
$\text{Cu} \dots 3d^{10}4s^1$; $\text{Ag} \dots 4d^{10}5s^1$; $\text{Au} \dots 4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов меди, серебра и золота происходит «провал» s-электрона, приводящий к полному заполнению электронами d-орбитали. Благодаря наличию одного s-электрона во внешнем слое эти элементы проявляют степень окисления +1. Для меди более характерна степень окисления +2, для золота +3, для серебра +1.

I. 1) С кислородом непосредственно реагирует только медь

- на воздухе:

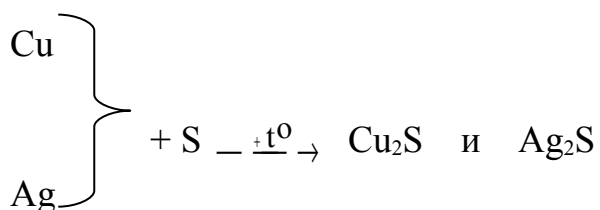


- во влажном воздухе в присутствии CO_2 :

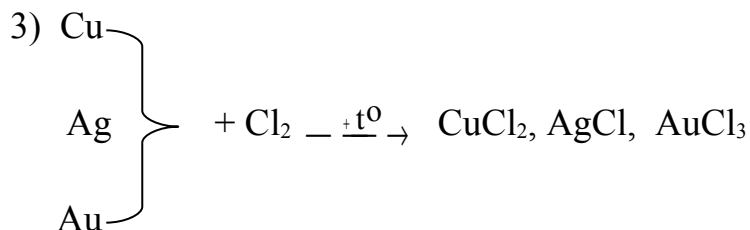


Серебро и золото не окисляются даже при высокой температуре.

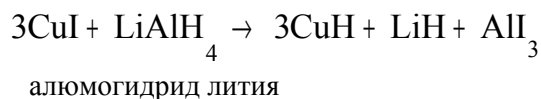
2) С другими простыми веществами реагируют при нагревании



Серебро образует прочное соединение с серой и селеном. Оно чернеет на воздухе, образуя Ag_2S в присутствии H_2S или соприкасаясь с пищевыми продуктами.



4) Медь с водородом не взаимодействует. Однако гидрид меди существует, и его получают косвенным путем:

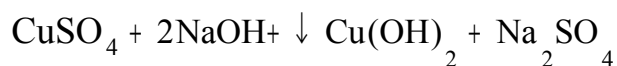


II. 1) Оксиды серебра и золота со степенью окисления +1 получают косвенным путем:

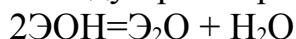


Все оксиды элементов подгруппы меди не растворяются в воде.

2) Гидроксиды этих элементов получают косвенным путем:



3) Гидроксиды ЭОН мало растворимы в воде и легко разлагаются на соответствующие оксиды и воду при нагревании:



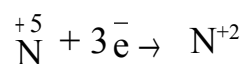
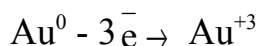
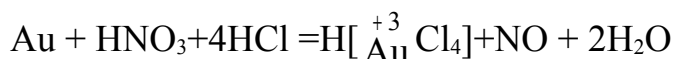
4) Гидроксиды растворяются в щелочах или в водном растворе аммиака:

$\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$ – сине-фиолетовое растворимое вещество,

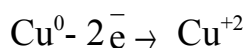
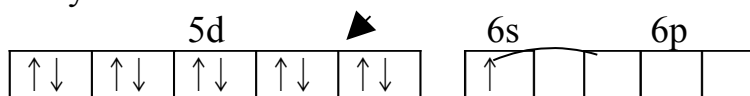
$\text{Cu(OH)}_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – темно-синее растворимое вещество,

$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag(NH}_3)_2]\text{Cl}$ – бесцветное растворимое вещество.

5) Растворение золота в «царской водке» связано с образованием комплексного соединения:

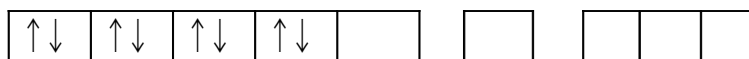


Образование комплексного иона происходит по донорно-акцепторному механизму:



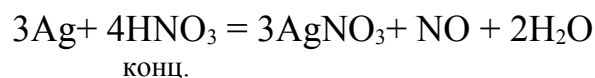
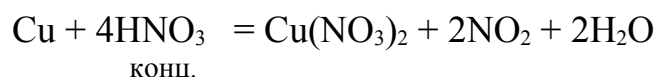
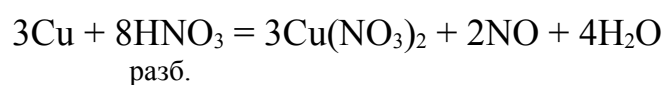
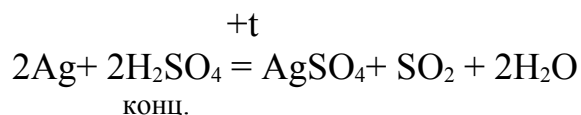
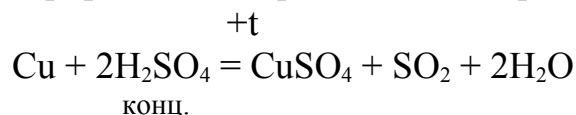
У иона меди остаются четыре свободные орбитали, которые являются акцепторами для неподеленных электронных пар лигандов:



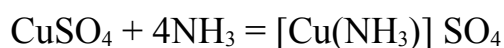


6) Медь, серебро, золото имеют положительные значения электродных потенциалов и поэтому не растворяются в разбавленных растворах HCl и H₂SO₄.

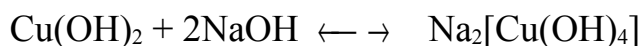
7) Медь и серебро растворяются в кислотах – окислителях, например – в концентрированной серной кислоте при повышенной температуре:



Соли меди, серебра и золота обладают свойствами образовывать комплексные ионы. Так, при взаимодействии сульфата меди (II) с аммиаком образуется комплексный ион [Cu(NH₃)₄]²⁺ - темно-синего цвета.



Гидроксид меди (II) растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя сине-фиолетовые растворы солей, содержащих комплексный ион [Cu(OH)₄]²⁻



В аммиачном растворе серебро находится в виде комплексных ионов [Ag(NH₃)₂]⁺.

При взаимодействии бромида серебра с тиосульфатом натрия:



образуется комплексный ион [Ag(S₂O₃)₂]³⁻.

Золото растворяется в цианиде натрия (в присутствии кислорода) с образованием комплексных ионов:



Гидролиз солей меди сопровождается образованием малорастворимых в воде основных солей состава $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

При взаимодействии:



образуется нерастворимая в воде основная соль.

Хлориды, бромиды и иодиды серебра не растворимы в воде.

Соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – используется в борьбе с сельскохозяйственными вредителями;

AgNO_3 – применяется для изготовления зеркал.

Ионы серебра подавляют развитие бактерий и в очень низкой концентрации стерилизуют питьевую воду. В медицине для дезинфекции применяются стабилизированные добавками коллоидные растворы серебра (протаргол).

Опыт 1 Получение металлической меди

В пробирку внести 0,5 мл сульфата меди (II) и поместить в раствор кусочек металлического цинка. Что происходит с раствором и металлом? Напишите уравнение реакции и рассчитайте ЭДС.

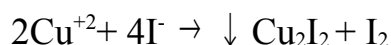
Опыт 2 Восстановительные свойства меди

1 В три пробирки внесите растворы солей сульфата цинка, хлорида свинца, хлорида ртути (II). В каждую пробирку опустите по кусочку металлической меди. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Исходя из расположения металлов в ряду напряжений рассчитайте ЭДС реакции.

2 В три пробирки налейте разбавленных кислот: соляной, серной, азотной. В каждую опустите по кусочку меди. Что происходит в одном из растворов? Вылейте из пробирок разбавленные кислоты, и сюда же налейте по 0,5 мл тех же концентрированных кислот. Пробирки можно осторожно нагреть. Опыт проводить под тягой. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Опыт 3 Окислительные свойства ионов меди (II)

К 1 мл раствора сульфата меди (II) добавить столько же раствора иодида калия. Напишите уравнение происходящих реакций учитывая, что:



Опыт 4 Получение малорастворимых солей меди (II)

В одну пробирку внести 1 мл соли меди (II) и прибавить немного сульфида натрия. В другую пробирку внести 1 мл CuSO_4 и прибавить такое же количество раствора соды. Отметьте цвет выпавших осадков в первой и во второй пробирках, учтите, что во второй пробирке выпадает осадок гидрокарбоната меди (II). Почему не выпадает средний карбонат меди? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Во втором случае реакция идет при участии воды.

Опыт 5 Гидролиз солей меди (II)

1) Возьмите по одной полоске синей и красной лакмусовой бумаги (или полоску универсальной индикаторной бумаги), и нанесите на них капли раствора сульфата меди. То же самое сделайте с растворами хлорида и нитрата меди. Какая реакция среды в растворах этих солей? Укажите причину и напишите уравнения соответствующих реакций.

2) К насыщенному раствору сульфата меди прилейте такое же количество насыщенного раствора карбоната натрия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Опыт 6 Получение комплексных соединений меди и серебра

а) К осадку, полученному в опыте 3, прибавьте раствор тиосульфата натрия до его полного растворения.

б) К раствору азотнокислого серебра прибавить раствор тиосульфата натрия. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка.

в) К раствору сульфата меди (II) добавить раствор аммиака, до растворения выпавшего вначале осадка основной соли.

Напишите уравнения реакций.

г) К раствору азотнокислого серебра добавьте немного хлорида натрия. К образовавшемуся осадку добавить раствор гидроксида аммония. Наблюдайте растворение осадка. Напишите уравнение соответствующих реакций.

Контрольные вопросы

1 Почему восстановительные свойства у меди, серебра и золота выражены слабее, чем у щелочных металлов?

2 Пользуясь величинами электродных потенциалов, укажите, могут ли медь и серебро при обычных условиях вытеснить водород из разбавленных кислот? В какой из разбавленных кислот они могут растворяться? Какое свойство при этом проявляет кислота?

3 Малорастворимый в воде и кислотах хлорид серебра растворяется в водном растворе аммиака. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и объясните процесс растворения, пользуясь правилом произведения растворимости (приложение А, таблица А1).

4 Напишите формулы комплексных соединений серебра, принимая координационное число равное двум, если в качестве лигандов будут:

- а) молекулы аммиака;
- б) ионы тиосульфата.

Дайте названия комплексных соединений.

5 Вычислите теплоту образования оксида меди (II) зная, что тепловой эффект реакции $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$ равен +44,45 кДж, а теплота образования CO равна -110,55 кДж/моль. Ответ: -155 кДж/моль.

6 На сколько граммов уменьшится вес серебряного анода, если через раствор нитрата серебра пропустить ток силой 2А в течение 33 мин 20 секунд? Напишите схему процесса. Ответ: на 447г.

7 Сколько граммов нитрата серебра можно получить при растворении в избытке азотной кислоты 20г сплава состоящего из 90% серебра и 10% меди? Какой объем будет занимать оксид азота при растворении сплава? Ответ: 28,4г, 1,54л.

5.2 Работа 8 Свойства d- элементов II группы

Цель работы: изучить свойства элементов подгруппы цинка; отношение элементов и их соединений к кислороду, воде, кислотам и щелочам; гидролиз солей, комплексообразование.

В главную подгруппу 2 группы входят цинк, кадмий, ртуть – полные электронные аналоги d-семейства.

У них завершена электронная конфигурация (d^{10}).

	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ
Zn	0,139	9,39
Cd	0,156	8,99
Hg	0,160	10,43

В отличие от щелочноземельных металлов у цинка, кадмия, ртути предвнешний энергетический уровень содержит не 8, а 18 электронов, что обуславливает различие свойств элементов рассматриваемых подгрупп.

Некоторое сходство обеспечивается одинаковым строением внешнего уровня (по два – s-электрона).

Атомы и ионы подгруппы цинка имеют меньшие размеры, чем атомы и ионы главной подгруппы (кальций, магний, барий). Поэтому у первых химическая активность менее выражена, чем у вторых: при обычной температуре цинк, кадмий и ртуть труднее окисляются и не взаимодействуют с водой.

Плотность этих металлов возрастает от цинка к ртути, также увеличивается температура плавления и кипения, а твердость понижается.

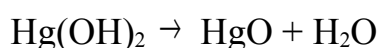
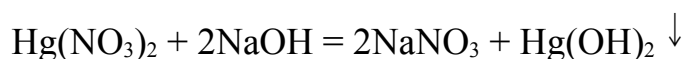
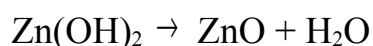
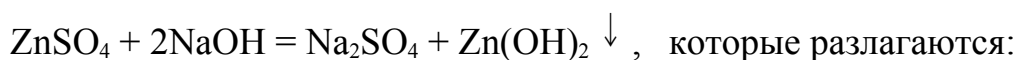
Свойства

Кадмий пластичнее цинка, куётся, протягивается в проволоку.

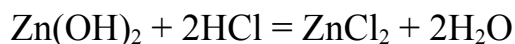
Ртуть при обычных условиях существует в жидком состоянии (-39° – твердая). С кадмием, серебром, золотом, цинком, кадмием, оловом и многими другими металлами ртуть образует жидкие и твердые амальгамы.

Цинк, кадмий и ртуть устойчивы на воздухе и в воде, так как их защищает окисидная пленка. Эти свойства ртути находятся в соответствии с ее высоким потенциалом ионизации.

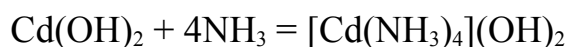
Оксиды цинка кадмия и ртути не растворимы в воде. Их гидроксиды получают косвенным путем – при взаимодействии средней соли с щелочью.



Гидроксид цинка амфотерен, в избытке щелочи:



В отличие от гидроксида цинка гидроксид кадмия в щелочах или в водном растворе аммиака растворяется значительно труднее:

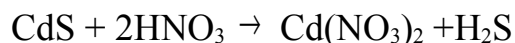


Цинк, кадмий, ртуть взаимодействуют с галогенами, серой с получением соединения типа ЭГ₂ и ЭS.

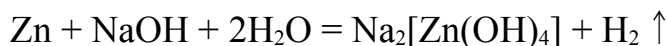
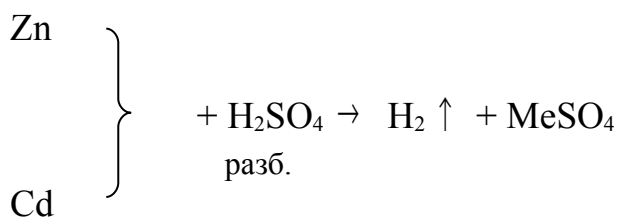
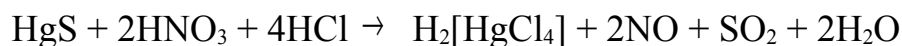
Сульфиды рассмотренных элементов в воде практически не растворимы.

ZnS – растворяется в минеральных кислотах.

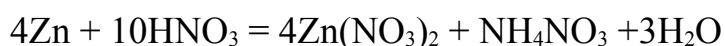
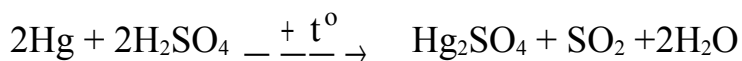
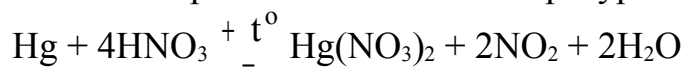
CdS – растворяется в азотной кислоте при повышенной температуре:



HgS – растворяется в «царской водке»:



Ртуть, стоящая левее водорода растворяется только в азотной кислоте и серной кислоте при повышенной температуре:



Все соединения элементов подгруппы цинка ядовиты, особенно ртуть. Ядовиты пары ртути. Места, где разлита ртуть посыпают порошком серы или применяют раствор хлорида железа (FeCl_3).

Zn и Cd в природе находятся в виде сульфидных руд:

ZnS, CdS входят в состав свинцово-цинковых и медных руд;

HgS – киноварь;

CdS + ZnS + BaSO₄ – входят в состав красок;

HgCl₂ – сулема – ядовитое вещество;

Hg₂Cl₂ – каломель.

Свойства d-элементов 2 группы периодической системы

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование:

Концентрированные кислоты: соляная, серная, азотная. Разбавленные кислоты, основания (щелочи), соли с концентрацией равной 2моль/л.: соляная, серная, азотная, хлорид цинка, хлорид кадмия, сульфид аммония, гидроксид натрия, нитрат калия, гидроксид аммония, нитрат ртути (II), иодид калия, гидроксид аммония, нитрат серебра, хлорид олова; металлический цинк, кадмий; раствор лакмуса, красная лакмусовая бумага, пробирки, спиртовки.

Опыт 1 Взаимодействие цинка, кадмия с кислотами

Испытайте отношение цинка и кадмия к разбавленным и концентрированным кислотам соляной, серной и азотной.

Опыт проводить под тягой.

При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой образуется ион аммония. Как это доказать? Как открыть ион аммония? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 2 Получение нерастворимых солей цинка и кадмия

В одну пробирку внести раствор соли цинка, в другую раствор соли кадмия и в каждую добавить насыщенного раствора сульфида аммония. Испытайте отношение образовавшихся осадков к раствору соляной кислоты. Какой из сульфидов более растворим в кислоте? Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните различную растворимость сульфидов цинка и кадмия в кислоте. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3 Гидроксиды цинка и кадмия и их свойства

Налейте в две пробирки по 1 мл. растворов солей цинка, в две другие – столько же растворов соли кадмия. В каждую пробирку добавьте раствор щелочи до появления бурых студенистых осадков. Испытайте отношение полученных гидроксидов к кислотам и щелочам.

Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов цинка и кадмия? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 4 Восстановительные свойства цинка

- 1) В пробирку с раствором соли кадмия внесите кусочек металлического цинка. Что наблюдаете? Почему поверхность цинка темнеет? Какой вывод можно сделать?
- 2) В пробирку с небольшим количеством цинковой пыли прибавьте несколько капель нитрата калия и такое же количество концентрированного раствора щелочи. Пробирку осторожно нагреть. Поднести влажную красную лакмусовую бумажку к отверстию пробирки. Почему она посинела? Определите по запаху, какой газ выделяется.

Опыт 5 Гидролиз солей цинка и кадмия

Поместите в одну пробирку кристаллическую соль цинка, в другую – соль кадмия. Растворите соли в воде. В каждую пробирку внести по 1-2 капли раствора лакмуса и подогрейте.

На какую реакцию среды указывает окраска лакмуса в растворах солей? Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения процессов, вызывающих изменение окраски лакмуса.

Опыт 6 Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути

1 В две пробирки поместите соответственно растворы солей цинка и кадмия. В обе пробирки прибавить раствор аммиака до образования осадков. К полученным осадкам прилить избыток раствора аммиака.

Напишите уравнения реакций полученных комплексных соединений, а также запишите выражение констант их нестойкости. Объясните различную прочность полученных комплексных ионов.

2 Поместите в пробирку 1 мл. нитрата ртути (II) и добавьте по каплям раствор иодида калия до образования осадка. Прибавьте к осадку избыток иодида калия. Что произошло с осадком? К полученному раствору добавьте несколько капель нитрата серебра. Что произошло с раствором комплексной соли?

Напишите выражение константы нестойкости полученного комплексного аниона (приложение А, таблица А.2).

Опыт 7 Окислительные свойства солей ртути

Налейте в пробирку 1 мл. нитрата ртути (II) и добавьте раствор хлорида олова. Наблюдайте появление белого осадка каломели Hg_2Cl_2 . Через 3-4 минут осадок темнеет. Почему?

Напишите уравнения протекающих реакций.

Контрольные вопросы

1 Напишите электронные формулы атомов цинка и кадмия. Какой из этих элементов обладает более выраженными металлическими свойствами? Почему?

2 Какой из гидроксидов $Zn(OH)_2$ или $Cd(OH)_2$ должен проявлять более основные свойства? Ответ мотивировать.

3 Напишите схему равновесия в системе осадок-раствор гидроксида цинка и укажите смещение равновесия при добавлении кислоты и щелочи.

4 Напишите формулы различных типов солей, которые образует гидроксид цинка.

5 Напишите координационные формулы и назовите следующие соединения:

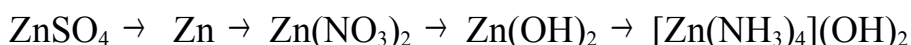
а) $Zn(OH)_2 \cdot 2KOH$; б) $Cd(OH)_2 \cdot 4NH_3$; в) $2KI \cdot HgI_2$.

6 Вычислите стандартную энтальпию реакции восстановления оксида цинка монооксидом углерода. Воспользоваться табличными данными (приложение А, таблица А.5).

7 40г технического цинка обработали избытком 10% раствора гидроксида натрия, в результате выделилось 11,2л водорода (н.у.). Сколько процентов нерастворимых примесей содержал технический цинк? Сколько грамм раствора щелочи было израсходовано на это? Ответ: 19% примесей, 400г. раствора.

8 Сколько 10% раствора гидроксида натрия нужно добавить к 627 г. 12%-ного раствора сулемы ($HgCl_2$), чтобы выделить ртуть в виде желтого оксида ртути?

9 Составьте уравнения реакций, выраженных следующей схемой:



5.3 Работа 9 Свойства d-элементов VI группы

Цель работы: изучить свойства простых веществ и свойства их соединений; установить амфотерность гидроксида хрома, окислительные свойства хроматов; гидролиз солей хрома и образование труднорастворимых хроматов.

Оборудование и реактивы

Штатив с набором реактивов: кислоты концентрированные - соляная, серная, азотная; металлический хром, цинк; растворы кислот, щелочи, средних солей с $C\left(\frac{1}{z}x\right)=2$ моль/л – соляной, серной, азотной, гидроксид натрия, хромовых квасцов, хромата калия, дихромата калия, иодид калия, хлорид олова, хлорид брома, хлорид свинца, хлорид хрома, карбонат натрия, свежеприготовленная сероводородная вода, бромная вода, 3% пероксид водорода, сульфат железа (II), нитрит калия, индикаторная бумага.

Хром, молибден, вольфрам отнесены в шестую группу побочной подгруппы потому, что их валентные электроны находятся на d- подуровне, а в шестую группу потому, что у них шесть валентных электрона в состоянии $(n-1)d^{4-5}ns^{1-2}$.

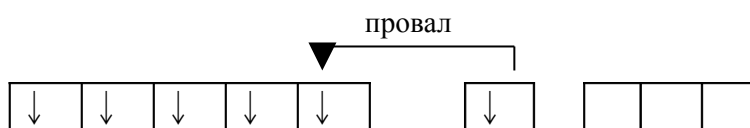
	Энергия ионизации, эВ	Ат. радиус, нм
${}_{24}Cr \dots 3d^5 4s^1$ провал	6,77	0,127
${}_{42}Mo \dots 4d^5 5s^1$ провал	7,10	0,137
${}_{74}W \dots 5d^4 6s^2$	7,98	0,140

В ряду Cr – Mo – W увеличивается энергия ионизации, так как здесь происходит уплотнение электронных оболочек атомов. Особенно сильно это проявляется при переходе от молибдена к ванадию «это результат лантаноидного сжатия». Поэтому по свойствам они ближе друг к другу, чем хром. Все они металлы, так как на внешнем квантовом слое у них 1 или 2 электрона «металлическое число». Они не образуют отрицательных ионов, так как энергия сродства к электрону у них равна нулю.

Число валентных электронов у хрома, молибдена и ванадия равно шести, т.е. соответствует номеру группы.

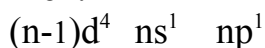
Валентные электроны определяются электронами внешнего ns^{1-2} и электронами предвнешнего $(n-1)d^5$.

Число неспаренных электронов в возбужденном состоянии будет:



У d-элементов валентными являются 9 орбиталей: 1-ns, 3-np, 5-nd.

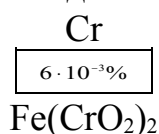
При распаривании в возбужденном состоянии минимальная валентность Cr(II) равняется возбуждению внешних s-электронов и равна 2, как и у всех d-элементов.



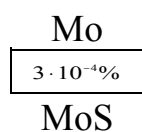
Для этих элементов характерны также валентные состояния: 3, 4, 5, 6. Возможны также степени окисления: 0, +1, +2, +4, +5, +6. Характерные степени окисления: +3, +6.

Для хрома, молибдена и ванадия наиболее типичны координационные числа равные 4 и 6.

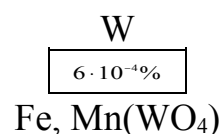
В природе хром, молибден и ванадий в свободном виде не встречаются, а только в виде соединений:



хромистый железняк



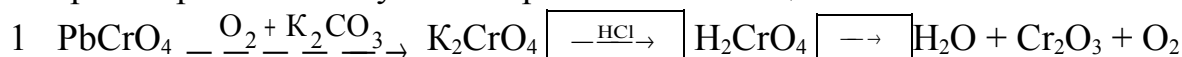
молибденит



вольфрамит

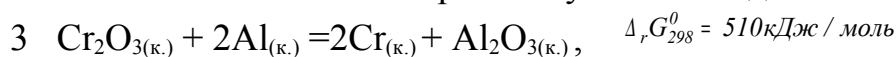
«Хром» в переводе с греческого - окрашенный. Соединения хрома имеют яркую окраску, самых разных цветов.

Впервые хром был получен из хромистого свинца по схеме:

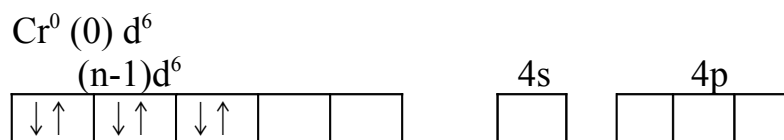


$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{\text{t}^0} 3\text{CO}_2 + 4\text{Cr}$ (получение чистых металлов методом карботермии).

2 Относительно чистый хром получают методом алюмотермии:



В нулевой степени окисления атомы хрома и его аналоги имеют электронную конфигурацию:



Соединения Cr(III), Mo (III), W(III). Степень окисления +3 наиболее устойчива. Координационное число равно 6. В такой степени окисления три неспаренных электрона. Большинство соединений хрома интенсивно окрашены.



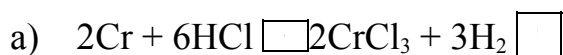
Например: [Cr(OH)₆]Cl₃

Особенности d- элементов 6 группы

- 1 Металлический характер обусловлен наличием 1-2^x электронов во внешнем квантовом слое.
- 3 Не образуют отрицательных ионов.
- 4 Склонны к комплексообразованию.

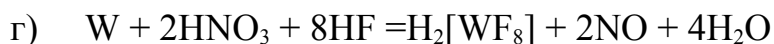
Химические свойства

В ряду Cr – Mo – W химическая стойкость металлов повышается. Так хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, а вольфрам можно растворить только в горячей смеси HF и HNO₃.

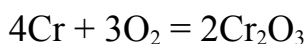


б) В концентрированных азотной и серной кислотах хром пассивируется.

в) В присутствии окислителей молибден и ванадий (Э) взаимодействует со щелочами:



д) При нагревании хром, молибден и вольфрам легко окисляются многими неметаллами:



е) Cr_2O_3 нерастворим в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей:



ж) Высший оксид CrO_3 легко растворяется в воде с образованием характеризующихся средней силой кислот:

H_2CrO_4 – хромовая, соль - хромат K_2CrO_4

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – двухромовая, соль - дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

з) Легко осуществим взаимный переход хроматов в дихроматы и наоборот:



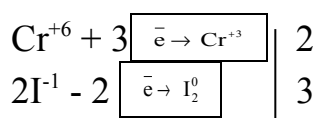
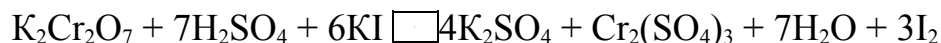
красно-
оранжевый
цвет



желтый цвет

Соединения хрома (VI) – сильные окислители, переходят в ходе ОВР в производные Cr(III).

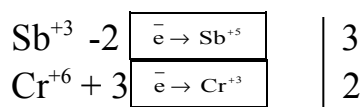
1 В кислой среде:



2 В щелочной среде:

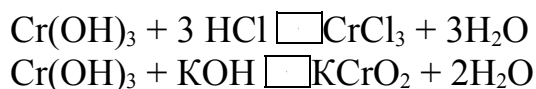


3 В нейтральной среде:



Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ труднорастворим в воде, имеет амфотерный характер. С кислотами он образует соли, а при действии сильных щелочей – соли хромистой кислоты $[\text{HCrO}_2]^-$ с анионом CrO_2^- называемые хромитами.

Например:



Таким образом, для растворенной части гидроксида хрома одновременно имеет место равновесие:

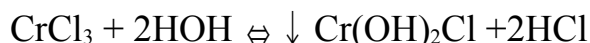


При прибавлении кислот (H^+) эти равновесия смещаются влево, при прибавлении щелочей (OH^-) – вправо.

Соединения Cr(VI) можно получить по реакции:



Соли хрома (III) во многом похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизуются и легко превращаются в основные соли:



Наличие свободных орбиталей у хрома обуславливает их комплексообразование. Так, хлорид хрома (+3) образует кристаллогидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ сине-фиолетового цвета.

В ряду Cr-Mo-W сила кислот H_2EO_4 уменьшается. Большинство их солей малорастворимы в воде.

К хорошо растворимым относятся хроматы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} ; молибдаты и вольфраматы – только Na^+ и K^+ .

Большинство хроматов имеют светло-желтую окраску, дихроматы – красно-оранжевую окраску.

Опыт 1 Взаимодействие хрома с кислотами

Испытайте отношение хрома к разбавленным и концентрированным кислотам: соляной, серной, азотной. Соли хрома быстро окисляются на воздухе. Для выполнения опыта поместим в пробирки маленькие кусочки хрома и добавьте по 3-5 капель кислот соответствующей концентрации. Реагирует ли хром с концентрированной серной кислотой? Наблюдайте изменение окраски растворов в каждой пробирке. Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

Опыт 2 Получение гидроксида хрома и его свойства

Получите гидроксид хрома (III)

Содержимое пробирки с гидроксидом хрома (III) разлейте на 2 пробирки. В одну из них добавьте раствор соляной кислоты, в другую избыток гидроксида натрия.

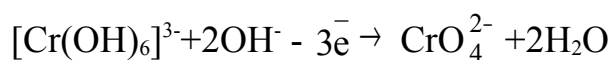
Отметьте цвет раствора.

Напишите уравнение реакции диссоциации амфотерного гидроксида, поясните смещение диссоциации при добавлении OH^- и H^+ ионов. Уравнения реакций составьте в молекулярной и ионной форме, учитывая, что во втором случае получается комплексный анион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Сделайте вывод о кислотно-основном характере гидроксида хрома (III).

Опыт 3 Восстановительные и окислительные свойства солей хрома (III)

1 Раствор хромокалиевых квасцов налейте в две пробирки, в одну из них добавьте NaOH до образования осадка гидроксида хрома (III), а затем бромную воду. Слегка нагрейте и наблюдайте изменение окраски. В другую пробирку добавьте равный объем соляной кислоты, гранулу металлического цинка и гексана. Водород, образовавшийся при реакции с соляной кислотой, восстанавливает хром (III) в хром (II). Гексан защищает соль хрома (II) от окисления кислородом воздуха. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Окисление хрома (III) в хром (VI) в щелочной среде идет по схеме:



2 Получите гидроксид хрома. Осадок растворите в избытке щелочи. К полученному раствору $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ добавьте 3-5 капель 3% раствора пероксида водорода. Смесь нагрейте на водяной бане до перехода зеленой окраски в желтую. Напишите уравнения реакций окисления $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в K_2CrO_4 .

Опыт 4 Взаимное превращение хромата в дихромат-ион

Налейте в одну пробирку раствор хромата калия, в другую дихромата калия. Отметьте окраску растворов в обеих пробирках. В первую пробирку прилейте раствор серной кислоты, во вторую раствор щелочи, до изменения окраски растворов в обеих пробирках.

Наблюдаемое смещение равновесия в обеих пробирках докажете уравнениями реакций перехода хромат-иона \rightleftharpoons в дихромат-ион.

Опыт 5 Окислительные свойства хроматов (дихромат-иона)

В шесть пробирок внести по несколько капель раствора дихромата калия. Содержимое каждой пробирки подкислить раствором серной кислоты. В

каждую пробирку соответственно внести в первую – Na_2S , во вторую – иодида калия, в третью – нитрита калия, в 4-ю – сульфата железа (II), в 5 – сульфита натрия, в 6 – хлорида олова (II).

Пользуясь ионно-электронным методом, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Рассчитайте ЭДС реакций, используя значения потенциалов (приложение А, таблица А.3).

Опыт 6 Получение труднорастворимых хроматов

В две пробирки налейте немного раствора хромата калия. В одну добавьте раствор соли бария, в другую – раствор соли свинца. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Опыт повторите, взяв вместо раствора хромата калия раствор дихромата калия. Сравните их. Сделайте вывод о растворимости солей хроматов и дихроматов (приложение А, таблица А.1).

Опыт 7 Гидролиз солей хрома

1 С помощью индикаторной бумаги определите реакцию (кислая, нейтральная или щелочная) водных растворов солей хрома (III), имеющих на вашем рабочем месте. Затем в пробирку внесите несколько капель хлорида хрома (III), добавьте по каплям раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Напишите уравнения гидролиза хлорида хрома в первом и во втором случаях.

2 В пробирку внести немного раствора соли хрома (III). Добавьте избыток гидроксида натрия до полного растворения выпавшего осадка. Пробирку с раствором нагреть на водяной бане до выпадения осадка. Напишите уравнение реакции хромата натрия, укажите влияние нагревания на смещение равновесия гидролиза.

Контрольные вопросы и задачи

1 В чем отличие в строении атомов элементов шестой группы главной и побочной подгрупп.

2 Какие степени окисления характерны для хрома, молибдена? Приведите примеры соответствующих соединений.

3 Составьте уравнения реакций характеризующих кислотно-основные свойства оксидов Cr_2O_3 , CrO_3 , MoO_3 .

4 Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III):

а) с раствором серной кислоты.

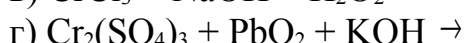
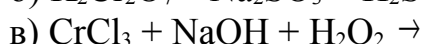
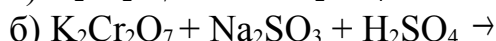
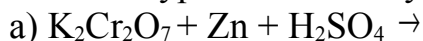
б) с раствором гидроксида калия.

5 Какие продукты получают при гидролизе сульфата и сульфида хрома (III) в разбавленных водных растворах. Напишите уравнения соответствующих

реакций. Что следует добавить в раствор сульфата хрома, чтобы ослабить гидролиз этой соли?

6 По значениям стандартных электродных потенциалов (приложение А, таблица А.3) решите, возможно ли окисление в кислой среде бихроматом калия: а) нитрата свинца (II) до PbO_2 , б) сульфата железа (II) до сульфата железа (III).

7 Составьте уравнения следующих реакций:



8 Исходя из того, что на окисление 20,0 мл $NaBr$ в кислой среде пошло 10,0 мл $K_2Cr_2O_7$, титр которого равен 0,0049 г/мл, рассчитайте нормальную концентрацию и титр раствора бромида натрия.

5.4 Работа 10 Свойства d-элементов VII группы

Цель работы: изучить возможные валентности и степени окисления; отношение к кислотам; кислороду и воде; свойства оксидов и гидроксидов; кислоты и соли марганца и их свойства.

Оборудование и реактивы

Штатив с набором реактивов.

Концентрированные кислоты: серная, соляная, азотная; растворы кислот и щелочей с $C\left(\frac{1}{Z}\right) = 2$ моль/л: соляной, серной, азотной, щавелевой; растворы сульфата марганца, карбоната калия, сульфида натрия, перманганата калия, сульфата железа (II), сероводорода, сульфида калия; бромная вода, 10% перекись водорода, диоксид свинца (кристаллический).

Марганец, технеций, рений (Mn, Tc, Re) – полные электронные аналоги, поэтому они объединяются в подгруппу марганца

	${}_{25}Mn$	${}_{43}Tc$	${}_{75}Re$
Атомный радиус, нм	0,130	0,136	0,137
Энергия ионизации, эВ	7,44	7,28	7,88
Температура плавления, °С	1244	2140	3180
Температура кипения, °С	2080	4600	5600

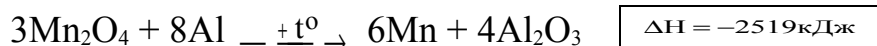
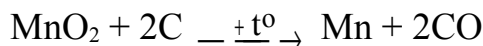
Атомные радиусы технеция и рения близки вследствие «лантаноидного сжатия», поэтому их свойства более сходны, чем марганца.

В природе встречается только марганец (150 минералов). Важнейший минерал – пиролюзит MnO_2 .

Рений собственных минералов практически не образует и содержится в виде примесей в сульфидных молибденовых и медных рудах – джезказганит CuReS.

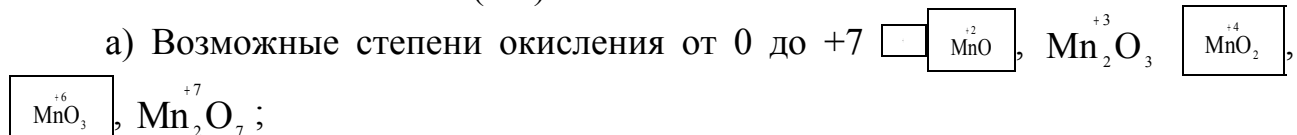
Технеций в природе не встречается. Получается с помощью ядерных превращений.

Чистые металлы получают карботермическим и алюмотермическим методом:



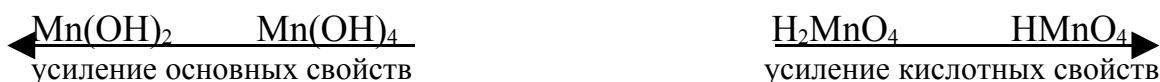
димер

1 Электронную конфигурацию валентных электронов марганца и его аналогов можно записать: ... $(n-1)d^5ns^2$



б) Вниз по подгруппе растет устойчивость высшей степени окисления. Самая устойчивая для марганца +4, для технеция и рения +7.

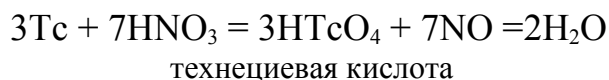
С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов. Производными данных оксидов являются:



в) Химическая активность вниз по подгруппе падает



Технеций и рений растворяется в кислотах – окислителях (эти металлы имеют положительные значения электродных потенциалов).



г) Марганец образует соли катионного типа в кислой среде (MnSO_4 и др.) и в щелочной среде – анионного типа – K_2MnO_4 , KMnO_4 и др.

Рений и технеций образует только соли анионного типа – K_2TcO_4 , KTcO_4 и другие.

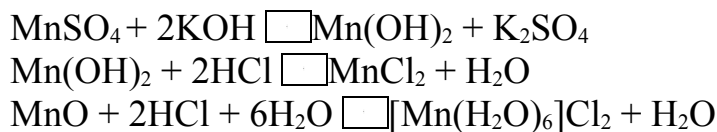
д) В нейтральной среде образуются производные Mn (IV) MnO_2 .

Марганец легко окисляется кислородом воздуха с получением MnO_2 , взаимодействует с серой $\boxed{\text{MnS}}$ и галогенами $\boxed{\text{MnCl}_2}$.

Технеций и рений взаимодействуют с кислородом при температуре 400°C , образуя $\text{Э}_2\text{O}_7$.

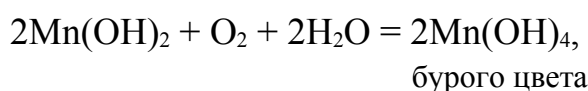
Свойства Mn (II)

У соединений Mn^{+2} преобладают признаки основных свойств. MnO не растворяется в воде. Гидроксид марганца получают:



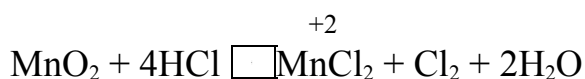
Гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей марганца (II). Это основание средней силы, немного растворимое в воде (ПР $\approx 10^{-13}$).

Марганец (II) легко окисляется кислородом:

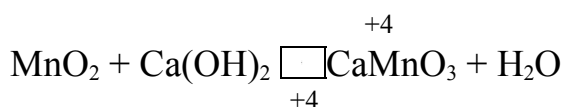


имеет переменный состав, который можно выразить формулой $MnO_2 \cdot nH_2O$
 $Mn^{+4} \rightarrow MnO_2$ – по химической природе – амфотерен:

а) основные свойства:



б) кислотные свойства



$MnO_2 + CaO = CaMnO_3$ – соль манганит кальция

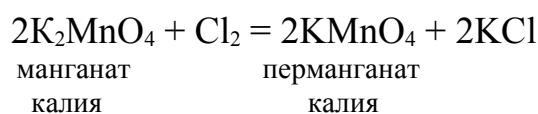
При взаимодействии MnO_2 с сильными окислителями образуются производные Mn (VI), Mn (VII)



Соединения Mn (VI) и его аналогов Tc, Re немногочисленны. Из них наиболее устойчивы ReF_6 , ReO_3 .

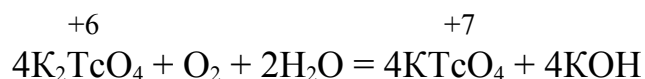
В степени окисления +6 марганец, технеций и рений стабилизируются в ионах: $(TcO_4)^{2-}$, $(ReO_4)^{2-}$, $(MnO_4)^{2-}$ – манганат ион, соли – манганаты.

При действии более сильных окислителей манганаты превращаются в перманганаты (VII).



Перманганаты – соли марганцевой кислоты – $HMnO_4$.

Производные Tc(VI) – технаты и Re (VI) – ренаты наоборот, легко окисляются даже молекулами кислорода воздуха:



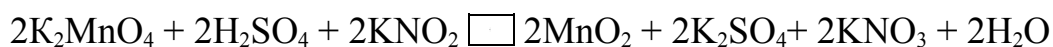
Значит, восстановительные свойства у них увеличиваются от



Для манганатов характерны реакции диспропорционирования в нейтральной среде:



Соединения Mn (VI) сильные окислители, особенно в кислой среде:



Соединения Mn (VII), Tc (VII), Re (VII). Устойчивость в ряду повышается. Высшая степень окисления для марганца – только: Mn_2O_7 , MnO_3F . Для Re (VII) множество соединений Re_2O_7 , ReOF_5 , ReO_2F_3 .

Сила кислот в ряду $\text{HMnO}_4 \square \text{HTcO}_4 \square \text{HReO}_4$ уменьшается, соли называются перманганаты, пертехнаты, перренаты.

Соединения Mn^{+7} сильные окислители. Например, при соприкосновении с Mn_2O_7 спирт и эфир воспламеняются.

Для соединений марганца характерны переходы:

KMnO_4 в кислой среде $\square \text{Mn}^{+2}$.

KMnO_4 в нейтральной среде $\square \text{Mn}^{+4}$.

KMnO_4 в щелочной среде $\square \text{Mn}^{+6}$.

Марганец используется – для получения легированных сталей в металлургической промышленности, придает сплавам коррозионную стойкость, твердость.

Технеций – как конструкционный материал для атомных реакторов.

Рений – в электротехнической промышленности, как катализатор.

Опыт 1 Взаимодействие марганца с кислотами

При растворении марганца в кислотах образуются средние соли. Испытайте отношение марганца к разбавленным и концентрированным кислотам: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

Для выполнения опыта поместите в пробирки маленькие кусочки металла и добавьте по 3-5 капель кислот соответствующей концентрации. Опыт проводить ПОД ТЯГОЙ!!!

Наблюдайте что происходит с окраской растворов? Растворяется ли марганец в разбавленной серной кислоте?

Составьте уравнения наблюдаемых реакций.

Опыт 2 Получение гидроксидов марганца (II) и его свойства

Получите гидроксид марганца, отметьте цвет осадка в момент его образования. Содержимое пробирки с гидроксидом марганца (II) разлейте на 3 пробирки. Одну оставьте стоять на некоторое время. Отметить побурение осадка, вследствие окисления марганца (II) до марганца (IV).

Во вторую пробирку добавьте несколько капель разбавленной соляной кислоты, в третью – разбавленной щелочи.

Что наблюдается в каждой из трех пробирок? Какие свойства: кислотные основные или амфотерные проявляет гидроксид марганца (II)? Ответ мотивируйте написанием происходящих реакций.

Опыт 3 Получение малорастворимых солей марганца (II)

В трех пробирках получить оксалат, карбонат марганца, сульфид марганца. Растворы соответствующих солей брать по 3-4 капли. Отметить цвет образующихся осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, приведите величину Pr для каждого осадка. Сравните Pr и укажите в растворе над осадком какого соединения концентрация ионов Mn^{+2} будет выше.

Опыт 4 Восстановительные свойства соединений марганца (II)

1) Окисление соли марганца (II) бромом. Внести в пробирку 2 капли раствора сульфата марганца (II) и 3 капли гидроксида натрия. К полученному осадку добавить 5-6 капель бромной воды.

Наблюдайте изменение цвета осадка. Вследствие чего это произошло?

2) Поместите в пробирку немного PbO_2 , добавьте туда же несколько капель концентрированной азотной кислоты и 2-3 капли раствора сульфата марганца, пробирку с содержимым слегка нагрейте. Наблюдайте появление окраски характерной для иона MnO_4^- . Составьте уравнения происходящих реакций.

Опыт 5 Окислительные свойства соединений Mn (VII)

1) Влияние pH среды на характер восстановления. В три пробирки налейте по 1 мл раствора перманганата калия. Во вторую пробирку добавьте разбавленную серную кислоту, в третью – разбавленную щелочь. В каждую пробирку прилить раствор сульфита натрия.

Отметьте изменения, происходящие в каждой пробирке. Пользуясь ионно-электронным методом, составьте уравнения реакций.

2) Окисление перманганатом калия пероксида водорода. В пробирку внести 3-5 капель раствора перманганата калия и 2-3

капли раствора серной кислоты. Добавьте 3-4 капли 10% раствора H_2O_2 . Какой газ выделяется? Как изменилась степень окисления марганца?

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

3) В две пробирки поместите по 3 капли раствора перманганата калия, подкислите раствором серной кислоты, добавив ее по 2 капли в каждую пробирку. После чего по каплям добавьте соответственно растворы: сульфата железа (II), сульфида натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций электронно-ионным методом.

Контрольные вопросы и задачи

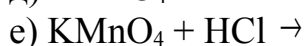
1 В чем отличие в строении атомов марганца от атома хлора? Как это отражается на свойствах элементов, на свойствах оксидов и гидроксидов?

2 Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов марганца в зависимости от степени окисления его в соединениях?

3 Почему гидроксид марганца (II) бурлит на воздухе? Какое соединение образуется при окислении этого гидроксида? Составьте уравнения реакций.

4 Напишите уравнения реакций, в которых из сульфата марганца (II) получают: 1) гидроксид марганца (II), 2) диоксид марганца, 3) перманганат калия.

5 Составьте следующие окислительно-восстановительные реакции, пользуясь методом ионно-электронного баланса:



Рассчитайте молярную массу перманганата в каждой из приведенных реакций.

6 Сколько граммов перманганата калия содержится в растворе на восстановление которого в кислой среде требуется 20,0 мл раствора сульфата железа (II) с его $C(1/z \text{FeSO}_4)$ равной 0,052 моль/л.

7 Сколько мл 0,2н раствора перманганата калия потребуется для окисления 0,15 мл 0,1М раствора сульфита натрия в щелочной среде?

9 На основании величин стандартных потенциалов выберите из данных веществ: сульфата железа (II), иодида калия, нитрата натрия, хлорида олова самый сильный восстановитель для перманганата калия в кислой среде.

5.5 Работа 11 Свойства d-элементов VIII группы

Цель работы: изучить отношение железа, кобальта, никеля к кислороду, воде, кислотам и щелочам; окислительно-восстановительные свойства

соединений железа; гидролитические свойства соединений железа; комплексообразование.

Реактивы и оборудование

Штатив с набором реактивов; металлическое железо, кобальт, никель, концентрированные кислоты: соляная, серная, азотная; растворы с $C\left(\frac{1}{Z}\right)^x=2$ моль/л гидроксида натрия, соляной, серной, азотной, фосфорной кислот, роданида аммония, сульфата железа (II), гексацианоферрата (II) калия, хлорида кобальта (II), хлорида никеля, иодида калия, хлорида олова (II), сульфата натрия, соли Мора, карбоната натрия, роданида аммония, сульфида аммония, 25% раствор аммиака, бромной воды, нейтрального лакмуса, пробирки, спиртовки; хлорида железа (III), гексацианоферрат (III) калия.

Металлы 8 группы образуют три побочные подгруппы, куда входят 9d-элементов:

${}_{26}\text{Fe}$ (железо)

${}_{27}\text{Co}$ (кобальт)

${}_{28}\text{Ni}$ (никель)

${}_{44}\text{Ru}$ (рутений)

${}_{45}\text{Rh}$ (родий)

${}_{46}\text{Pb}$ (палладий)

${}_{76}\text{Os}$ (осмий)

${}_{77}\text{Ir}$ (иридий)

${}_{78}\text{Pt}$ (платина)

По исторически сложившейся систематике и по сходству свойств принято объединять железо, кобальт, никель – в семейство железа. А остальные 6 элементов – называть платиновыми металлами.

Содержание железа в земной коре составляет по весу 4,2%. Кобальт и никель – малораспространенные элементы, их содержание $3 \cdot 10^{-3}\%$ и $8 \cdot 10^{-3}\%$ (масс) соответственно.

В свободном состоянии железо найдено в метеоритах.

Основные минералы:

1 Магнитный железняк – Fe_3O_4

2 Красный железняк – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3 Шпатовый железняк или сидерит – FeCO_3

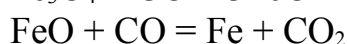
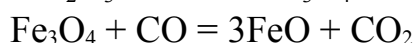
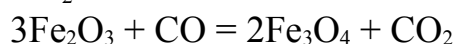
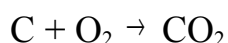
4 Пирит или железный колчедан – FeS_2

5 Пентландит – $\text{FeS} \cdot \text{NiS}$

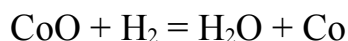
6 Кобальтин – CoAsS

1 Доменный процесс получения железа

Химизм доменного процесса сводится к сгоранию кокса при температуре $600-800^\circ\text{C}$, получению CO и восстановлению железа из руды:



2 Железо, кобальт, никель могут быть получены восстановлением их оксидов:



3 Электролизом растворов солей

Fe...3d⁶ 4s²
 Co...3d⁷ 4s² Валентное состояние, отвечающее максимальному
 Ni... 3d² 4s² числу неспаренных электронов для них нетипично.

По мере заполнения d - орбиталей электронами усиливается сходство соседних d - элементов по периоду. Так, никель проявляет сходство с кобальтом и железом.

Кроме того, вследствие «лантаноидного сжатия» особая близость свойств наблюдается у рутения и осмия, родия и иридия, палладия и платины. Поэтому d – элементы пятого и шестого периода объединяют в семейство платиновых металлов.

	Ат. Радиус, нм	ЭИ, эВ
²⁶ Fe ... 3d ⁶ 4s ²	0,126	7,89
⁴⁴ Ru ... 4d ⁷ 5s ¹	0,134	7,36
⁷⁶ Os ... 5d ⁶ 6s ²	0,135	8,5

Для железа характерна степень окисления +2, +3. Известны производные железа со степенью окисления 0, +4, +6. Для железа более устойчива степень окисления +2, для никеля +3, кобальт занимает промежуточное положение.

Для платиновых металлов максимальная степень окисления +8 проявляется у рутения и осмия в соединениях RuO₄, OsO₄.

Максимальная степень окисления для железа +6, для иридия и родия +5, для платины и палладия +4, для кобальта и никеля +3.

В ряду Fe – Co – Ni устойчивость соединений с низшей валентностью элемента возрастает (Fe⁺², Co⁺², Ni⁺²), т.е химическая активность падает, а с высшей валентностью (Fe⁺³, Co⁺³, Ni⁺³) устойчивость падает.

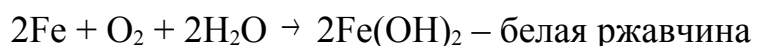
В виде простых веществ железо и рутений серебристо-белые металлы. Осмий – голубовато-белый металл, самый тяжелый.

В ряду Fe – Ru – Os по мере увеличения ковалентной связи (за счет 3d, 4d и 5d электронов) увеличивается температура кипения и плавления.

Железо, кобальт, никель при нагревании реагирует с кислородом, галогенами, азотом, серой и другими неметаллами.

Железо – металл средней активности.

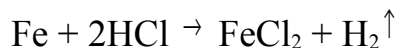
Во влажном воздухе – окисляется, покрывается ржавчиной:



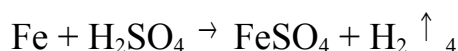
Реагирует почти со всеми неметаллами с образованием:



Кобальт и никель устойчивы к воде и кислороду, железо растворяется в соляной кислоте любой концентрации:



Аналогично происходит растворение в разбавленной серной кислоте:

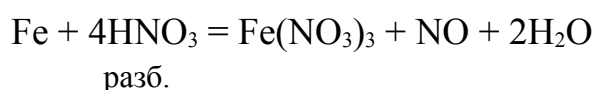


В концентрированных растворах серной кислоты железо пассивируется.

В концентрированной серной кислоте при нагревании железо окисляется до железа (III):



В разбавленной азотной кислоте железо растворяется:



В концентрированной азотной кислоте железо пассивируется.

Располагаясь в ряду напряжения между железом и оловом, кобальт и никель стоят ближе к олову. Поэтому оба металла растворяются в разбавленных кислотах значительно медленнее железа. Устойчивость к азотной кислоте в ряду Fe – Co – Ni возрастает.

В обычных условиях железо, кобальт, никель в щелочах не растворяются.

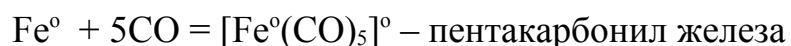
Рутений и осмий – химически малоактивны. Они устойчивы к кислотам и их смесям. Применяются для производства сплавов, катализаторов синтеза аммиака.

Никель применяется для хромоникелевых нержавеющих покрытий. Соли никеля используются как красители в керамической промышленности.

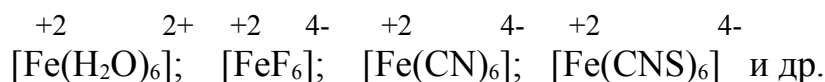
Сплав иридия и платины используется для изготовления термодпар, хирургических инструментов.

Палладий похож на серебро по внешнему виду, поэтому часто используется вместо серебра в изготовлении зеркал.

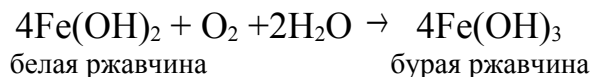
Соединения Fe (0); Ru (0); Os (0) способны образовывать соединения по донорно-акцепторному механизму:



Соединения Fe (II); Ru (II); Os (II). Для них характерно координационное число равное 6:

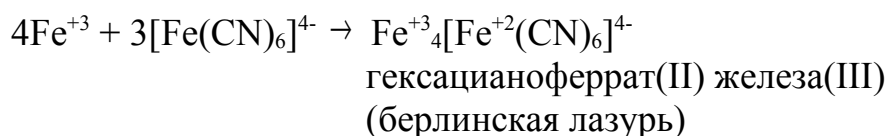


Гидроксид железа (II) окисляется во влажном воздухе:

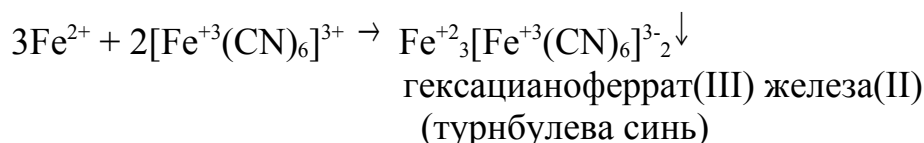


Особенно легко железо Fe^{+2} окисляется в щелочной среде. Так $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в момент получения начинает переходить в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому белый осадок быстро темнеет.

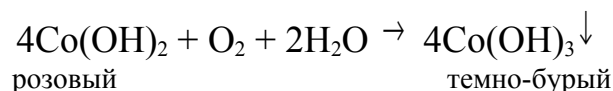
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровавая соль, используется в аналитической практике для обнаружения ионов Fe^{3+} .



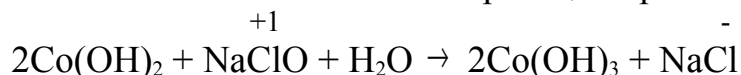
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровавая соль, ее ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чувствителен на ион Fe^{2+} :



Гидроксид кобальта устойчив к воде и кислороду и окисляется с трудом:



Под действием более сильных окислителей реакция протекает быстро:



В разбавленных кислотах кобальт растворяется труднее, чем железо. Кобальт, как и железо при нагревании взаимодействует со многими неметаллами.

У кобальта сильно выражена способность к комплексообразованию. Ионы Co^{3+} образуют катионные и анионные комплексы:



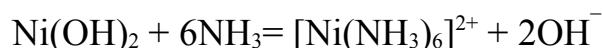
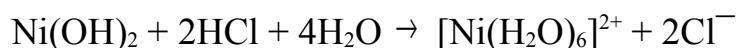
Применение кобальта связано с производством сплавов – для придания им твердости.

Никель – не окисляется на воздухе и легко растворяется только в разбавленной азотной кислоте.

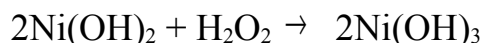
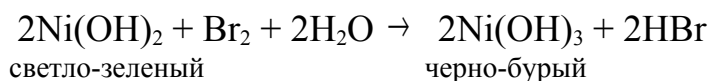
Химическая стойкость никеля обусловлена склонностью его к пассивации (окисная пленка).

Практическое значение имеют соединения никеля со степенью окисления +2.

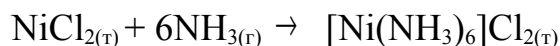
Оксид и гидроксид никеля в воде не растворяются, но легко растворяются в кислотах и растворах аммиака. Взаимодействие идет с образованием комплексных ионов:



Ni(OH)_2 в отличие от Fe(OH)_2 , Co(OH)_2 кислородом воздуха не окисляется, поэтому Ni(OH)_3 получается в присутствии более сильных окислителей:



Никель (II) образует комплексные соли:



В водных растворах соли железа (III) – сульфат железа, хлорид железа сильно гидролизуются.

Эти соли при меняют в качестве коагулянтов при очистке воды.

Опыт 1 Взаимодействие железа, кобальта и никеля с кислотами

Испытайте отношение железа, кобальта и никеля к концентрированным и разбавленным кислотам: серной, азотной, соляной.

Внести в пробирки растворы данных кислот. Затем, проводя опыт поочередно под тягой, вносите в растворы кислот соответствующие металлы. Пробирку со смесью железо + H_2SO_4 конц., осторожно нагрейте. В пробирки с железом внесите раствор роданида аммония. В какой пробирке образовался ион Fe^{3+} . Убедитесь, что в соляной и разбавленной серной кислоте образовался ион Fe^{2+} , а в азотной – Fe^{3+} . Что вы наблюдаете при взаимодействии кобальта и никеля с растворами кислот: соляной, серной и азотной? Напишите уравнения реакций. Какие металлы, и в каких кислотах пассивируются.

Опыт 2 Характерные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

1) Действие на Fe^{2+} гексацианоферрата (III) калия.

Внести в пробирку 2-3 капли раствора соли Мора и добавить 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли).

2) Действие на Fe^{3+} гексацианоферрата (II) калия.

Внесите в пробирку 2-3 капли раствора хлорида железа (III) и добавьте 1-2 капли гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Отметьте цвет образовавшихся осадков. Укажите химическое название и формулы полученных веществ в молекулярной и ионной форме.

Опыт 3 Получение и свойства гидроксидов железа (II) и железа (III)

1) Получение соответствующих гидроксидов железа.

В одну пробирку налейте 1мл. раствора сульфата железа (II), в другую хлорида железа (III). В каждую добавьте раствор щелочи до выпадения осадков.

Осадок с гидроксидом железа (II) разлейте на 3 пробирки. Одну из них оставьте стоять в штативе, во вторую добавьте раствор соляной кислоты, в третью концентрированной щелочи. Какими свойствами обладает гидроксид железа (II). Напишите уравнения реакций, происходящих в первой и второй пробирках. Аналогичные опыты проведите с полученными ранее гидроксидом железа (III). Убедитесь в том, что кислотные свойства у амфотерного $Fe(OH)_3$ выражены очень слабо.

2) Получение и свойства гидроксида кобальта (II) и гидроксида никеля (II).

В пробирку налейте 1 мл. раствора хлорида кобальта (II) и по каплям добвьте раствор щелочи. Обратите внимание на появление синего осадка основной соли, а затем розового осадка гидроксида кобальта (II). Полученный осадок разлейте в 3 пробирки. Одну оставьте стоять в штативе. Происходит ли окисление $Co(OH)_2$ кислородом воздуха? Во вторую пробирку добавьте несколько капель 3%-ного раствора перекиси водорода, в третью – несколько капель бромной воды. Реакция протекает в щелочной среде.

Напишите окислительно-восстановительные реакции, происходящие в каждой пробирке.

3) Аналогичные опыты проведите с полученным гидроксидом никеля (II), т.е. испытайте его отношение к растворам перекиси водорода и бромной воды. В каком случае происходит окисление гидроксида никеля (II) в гидроксид никеля (III).

Происходит ли окисление $Ni(OH)_2$ кислородом воздуха? Сравните восстановительные свойства Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} .

Опыт 4 Окислительные свойства иона $Fe(III)$

В четыре пробирки внести по несколько капель (5-6) раствора хлорида железа (III). В 2-х пробирках раствор подкислите разбавленной серной кислотой. В каждую пробирку добавьте растворы: в первую – раствор иодида калия, во вторую – хлорида олова, в третью – сульфита натрия, в четвертую – гранулу металлического цинка. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 5 Гидролиз солей железа (II) и железа (III)

В одну пробирку поместите раствор соли Мора и несколько капель раствора нейтрального лакмуса. В другую пробирку поместите раствор хлорида железа (III) и несколько капель лакмуса. Пробирку нагрейте. Определите по цвету раствора реакцию среды в обеих пробирках. Что происходит в результате нагревания второй пробирки?

Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида железа (III) на холоду и при нагревании.

В третью пробирку внесите растворы хлорида железа (III) и карбоната натрия. Что происходит? Напишите уравнения ионно-обменной реакции осложненной гидролизом солей.

Опыт 6 Комплексные соединения железа, кобальта и никеля

1) Получение комплексного фосфата железа (III)

В пробирку внести 3-4 капли раствора хлорида железа (III), добавить 1 каплю раствора роданида аммония и затем 2 капли раствора фосфорной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Учитывая, что $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ бесцветен, объясните наблюдаемое явление и напишите уравнение соответствующей реакции.

2) Получение комплексных соединений кобальта

В пробирку внесите 3 капли концентрированного раствора хлорида кобальта (III) и добавьте 2 мл. концентрированного раствора роданида аммония или несколько кристалликов твердой соли. Отметить цвет раствора. Разбавьте полученный раствор водой до изменения окраски, затем прилейте несколько капель смеси спирта с эфиром. Вновь наблюдайте изменение окраски раствора. В ту же пробирку снова добавьте несколько капель воды. Что наблюдаете? Объясните смещение равновесия диссоциации комплексного иона при добавлении спирта и воды.

3) Получение аммиачного комплекса никеля

К 1 мл. конц. раствора сульфата никеля добавить 25% раствор аммиака до полного растворения образующейся основной соли. Отметить цвет осадка и полученного раствора. Раствор разлить на 2 пробирки. К полученному раствору в первой пробирке добавить немного раствора сульфида аммония. Что происходит? К полученному раствору во второй пробирке добавить раствор щелочи. Что происходит с раствором?

Данные эксперимента объясните исходя из величин произведения растворимости и констант нестойкости комплексных ионов.

Контрольные вопросы и задачи

1 В чем состоит сходство железа, кобальта, никеля? Каковы особенности строения их атомов?

2 Какой из ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} обладает более сильными восстановительными свойствами?:

3 Напишите уравнения двух реакций, при помощи которых можно различить в растворе железо в степени окисления +2, +3

4 Напишите уравнения реакций взаимодействия железа, кобальта и никеля с разбавленной азотной кислотой.

5 Могут ли существовать совместно в растворе:

а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ;

б) FeCl_3 и H_2O_2 .

6 Какая из солей FeCl_2 и FeCl_3 в большей степени подвергается гидролизу? Напишите уравнения происходящих реакций.

7 Рассчитайте массовую долю железа в соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

8 Сколько никеля выделилось на стальном катоде, если через раствор NiSO_4 был пропущен постоянный ток $I=3,0\text{A}$ в течение 40 минут. Выход по току 85%.

6 Работа 12 Жесткость воды и методы ее определения

Цель работы: изучить свойства жесткой воды и методы устранения жесткости; освоить методики определения жесткости воды.

Реактивы и оборудование

Раствор соляной кислоты с $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, индикатор-метилоранж, раствор этилендиамина тетраацетата натрия с $C(\frac{1}{Z}x) = 0,05$ моль/л; аммиачный буферный раствор; индикатор-эриохром черный; мерные цилиндры, конические колбы на 250 мл; прибор для титрования.

На свойства воды существенное влияние оказывают растворенные в ней соли. Соли кальция и магния обуславливают ее жесткость. Различают временную и постоянную жесткость воды.

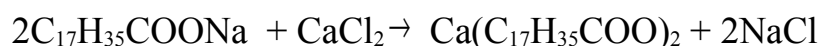
Временную жесткость, обусловленную наличием гидрокарбонатов кальция и магния, можно устранить кипячением:



Наличие в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, обуславливают ее постоянную жесткость. Эти соли не выделяются в осадок при кипячении.

Суммарная кальциевая (обусловленная ионами Ca^{2+}) и магниевая (обусловленная ионами Mg^{2+}) жесткость называется общей жесткостью.

Жесткая вода непригодна для многих технических целей, так как она образует накипь, уменьшая этим теплопроводность, приводя к перегреву металл и его коррозии. Жесткая вода увеличивает расход мыла при стирке, так как ионы кальция и магния образуют нерастворенные осадки с анионами жирных кислот, которые входят в состав мыла:



Жесткость воды определяется количеством ммоль-эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л. воды. Это можно записать как $n(\frac{1}{2}Ca^{2+})$ или $(\frac{1}{2}Mg^{2+})$, содержащихся в 1 литре воды, т.е. жесткость воды это $C(\frac{1}{2}Ca^{2+})$ в ммоль/л или $(\frac{1}{2}Mg^{2+})$ в ммоль/л.

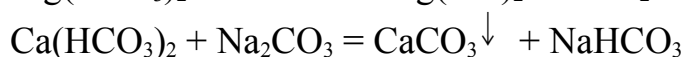
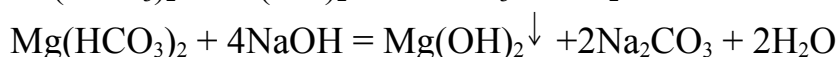
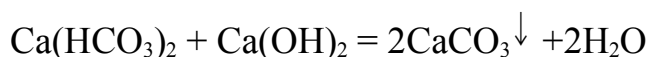
$$Ж_{общ.} = C(\frac{1}{2}Mg^{2+}) + C(\frac{1}{2}Ca^{2+})$$

По степени жесткости природные воды бывают: мягкая вода, если солей жесткости меньше 4 ммоль/л, средней жесткости – от 4 до 8 ммоль/л, жесткая – 8-12 ммоль/л, очень жесткая выше 12 ммоль/л.

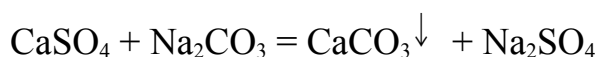
Для питья пригодна вода с общей жесткостью не выше 14-15 ммоль/л.

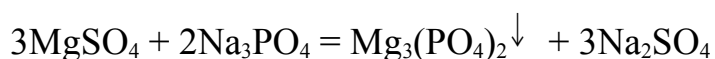
Разработаны различные способы устранения жесткости-умягчения воды. Многие из них основаны на осаждении ионов кальция и магния. В качестве реактивов применяют соду, гашеную известь, фосфат натрия и др.

Для устранения временной жесткости методом осаждения используют известковый, натронный и содовый методы:



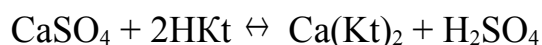
Для устранения постоянной жесткости используют содовый и фосфатный методы:



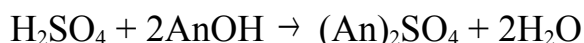


Для очистки воды широко используют иониты.

Иониты-неплавкие и нерастворимые (или малорастворимые) вещества, содержащие в своей структуре функциональные группы кислотного и основного характера, способные обмениваться на ионы веществ, растворимых в воде. Чаще всего иониты представляют собой твердые высокомолекулярные поликислоты и полиоснования или их соли. В зависимости от характера ионита они обмениваются катионами (катиониты) или анионами (аниониты). При пропускании воды через катионит (НКт) ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на ионы водорода и вода становится кислой:



Такую воду нельзя применять для технических целей, так как в ней будут разрушаться трубы, металлическая арматура. Поэтому эту воду пропускают через анионит:



и получают обессоленную, практически нейтральную воду.

Опыт 1 Количественное определение карбонатной жесткости воды

Мерным цилиндром отмерьте 100 мл. водопроводной воды и перенесите ее в коническую колбу для титрования. Прибавьте в воду 2-3 капли индикатора-метилоранжа. Содержание колбы оттитруйте из бюретки раствором соляной кислоты с известной концентрацией до изменения окраски из желтой в оранжевую. Титрование повторить 3 раза. Для расчета берут среднее значение.

Расчет:

Расчет жесткости: $1(\text{НС1})=X_1$

$$2(\text{НС1})=X_2 \quad \text{ср}(\text{НС1}) = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}$$

$3(\text{НС1})=X_3$

Расчет жесткости воды проводится по формуле:

$$\text{Ж}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V(\text{НС1}) \cdot C(\text{НС1}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

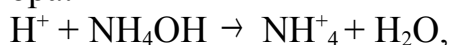
$V(\text{НС1})$ – средний объем кислоты в мл., израсходованный на титрование;

$C(\text{НС1})$ – молярная концентрация соляной кислоты;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды в мл. взятой для титрования.

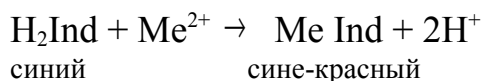
Опыт 2 Определение общей жесткости воды методом комплексонометрического титрования

Метод основан на способности ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} и других катионов образовывать довольно прочные внутрикомплексные соединения с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА; сокращенная формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{R}$, техническое название – «трилон Б» или комплексон Ш. Жесткость воды определяется при $\text{pH} = 9$. Ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} необходимо отделять или связывать другими веществами (Na_2S) в более прочные соединения, чем с ЭДТА. Для поддержания необходимого значения pH и связывания образующихся ионов реакцию проводят в присутствии аммиачного буферного раствора:

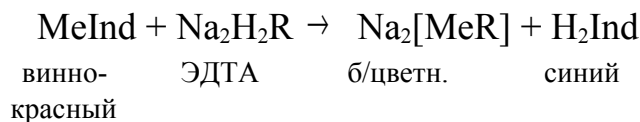


что способствует более полному связыванию ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Для определения концентрации реакции при комплексонометрическом титровании применяют металлоиндикаторы (H_2Ind), которые образуют с ионами металлов окрашенные комплексные соединения:



они менее прочные, чем комплексные соединения ионов металлов с ЭДТА. Поэтому при титровании раствором ЭДТА вблизи точки эквивалентности комплексные соединения металлов с индикаторами разрушаются, ионы металла связываются с ЭДТА, а индикатор переходит в исходное состояние:



В точке эквивалентности происходит переход из винно-красной в синюю окраску.

В качестве индикатора при определении общей жесткости воды обычно используют эриохром черный. В 2-3 конические колбы, емкостью 250 мл, отмеривают 100 мл. анализируемой воды, добавить 5-7 мл буферной смеси, около 0,1 г индикатора, перемешать.

Заполнить бюретку рабочим раствором ЭДТА до нулевого деления.

Оттитровать все пробы раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю (перед каждым титрованием бюретку заполнять до 0). Титрование считается законченным, если получено не менее 2-х близких результатов.

Результаты титрования записать:

$V_1(\text{ЭДТА})$

$V_2(\text{ЭДТА})$ и вычислить $V_{\text{сп}}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_3(\text{ЭДТА})}{V_2(\text{ЭДТА})}$

Расчет жесткости провести по формуле:

$$K_{\text{общ}} = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot C(1/2\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

где $V(\text{ЭДТА})$ – средний объем раствора «трилона Б» затраченный на титрование воды, мл.;

$C(1/2\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА моль/л;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятый для анализа, мл.

Результаты своего анализа, а также данные всех определений в подгруппе записать в таблицу и рассчитать среднее значение жесткости воды:

№ п/п	Жесткость	Среднее значение $J_{\text{общ}}$
Среднее значение:		$J_{\text{общ}} = \frac{\sum_{n=1}^n J_{\text{общ}}}{n}$
где $\sum_{n=1}^n J_{\text{общ.}} + J_{\text{общ.}} + \dots + J_{\text{n.общ.}}$ n – число определений.		

Упражнение

Рассчитать количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, необходимое для смягчения 100 мл. воды, жесткость которой установлена в опыте №1.

Контрольные вопросы и задачи

- 1 Какие соли придают воде жесткость и как она устраняется?
- 2 Определите временную жесткость воды, если для ее устранения на 1000 л. воды понадобилось прибавить 40г. NaOH. Ответ: 1 ммоль/л.
- 3 Временная жесткость воды равняется 5 ммоль/л. Вычислите, какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 5 л. этой воды. Ответ: 2,025г.
- 4 Сколько гашеной извести надо прибавить к 1 м³ воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 3,6 ммоль/л? Ответ: 133,2г.
- 5 Один литр природной воды содержит 0,30г. сульфата магния. Чему равна жесткость такой воды? Ответ: 5 ммоль/л.
- 6 Жесткость воды из скважин и колодцев достигает 8 ммоль/л. Для умягчения такой воды можно использовать золу подсолнечника, в которой содержится около 20% K_2CO_3 . Рассчитайте, массу золы, необходимую для устранения жесткости в 50л. такой воды. Ответ: 138г.

7 Какая масса $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ содержится в 1 м^3 воды, временная жесткость которой равна 3 ммоль/л? Ответ: 243г.

8 Жесткость воды равна 2,2 ммоль/л. Определите массу Na_2CO_3 , которую надо прибавить к 500л. такой воды для устранения жесткости. Ответ: 58,3г.

9 На титрование 250 мл. водопроводной воды было потрачено 7,5 мл. 0,1н раствора соляной кислоты. Рассчитайте временную жесткость воды. Ответ: 3 ммоль/л.

10 Анализом установлено, что в 2л. воды содержится 162,8 мг. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 73,16 мг. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Рассчитайте общую жесткость воды. Ответ: 2,5 ммоль/л.

Список использованных источников

- 1 Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]/ Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2002. -743с.
- 2 Некрасов Б.В. Общая химия [Текст]/Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1981. - 559с.
- 3 Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия [Текст]/М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин – М.: Химия, 2000. – 631с.
- 4 Глинка Н.Д. Общая химия [Текст]/Н.Д. Глинка; под ред. А.И. Ермакова – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728с.
- 5 Васильева З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии [Текст]/З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Таперова – Л.: Химия, 1986.- 286с.
- 6 Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода [Текст]/Г.П. Хомченко – М.: Высшая школа, 1980. – 335с.
- 7 Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии [Текст]/Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова – М.: Высшая школа, 2001. – 256с.
- 8 Коровин Н.В. Общая химия [Текст]/Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова – М.: Высшая школа, 1998.-559с.
- 9 Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст]/Н.Л. Глинка – М.: Итеграл-Пресс, 2002.-264с.
- 10 Угай Я.А. Общая и неорганическая химия [Текст]/Я.А. Угай – М.: Высшая школа, 1998.-526с.

Приложение А
(справочное)

Таблица А.1 – Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 18-25⁰С

Вещество	Произведение растворимости
CaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaCO ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-12}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-2}$
SrCrO ₄	$3,5 \cdot 10^{-5}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-9}$
SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
MnC ₂ O ₄	$1,0 \cdot 10^{-13}$
CuC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-32}$
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CdS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
PbS	$1,1 \cdot 10^{-27}$
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Zn(OH) ₂	$5,9 \cdot 10^{-17}$
Hg(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-26}$
Fe(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-15}$

$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$

Таблица А.2 – Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах

Вещество	$K_{\text{н}}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$2 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$8,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$0,8 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$

Таблица А.3 – Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	E^0 , В
1	2	3	4
NO_3^-	$NO_2(z)$	$NO_3^- + e^- + H_2O = NO_2 + 2OH^-$	-0,85
NO_3^-	$NO(z)$	$NO_3^- + 3e^- + 2H_2O = NO + 4OH^-$	-0,14
NO_3^-	$NO_2^-(z)$	$NO_3^- + 2e^- + H_2O = 2OH^- + NO_2^-$	+0,01
$N_2(z)$	$2NH_4^+$	$N_2 + 6e^- + 8H^+ = 2NH_4^+$	+0,27
NO_3^-	$NO_2(z)$	$NO_3^- + e^- + 2H^+ = NO_2 + H_2O$	+0,78
NO_3^-	NH_4^+	$NO_3^- + 3e^- + 10H^+ = NO_4^+ + 3H_2O$	+0,87
NO_3^-	$NO(z)$	$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ = NO + 2H_2O$	+0,96
HNO_2	$NO(z)$	$PNO_2 + e^- + H^+ = NO(z) + H_2O$	+1,00
Al^{3+}	$Al(\kappa)$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66
BrO_3^-	$Br_2(\text{ж})$	$2BrO_3^- + 10e^- + 6H_2O = Br_2 + 12OH^-$	+0,50
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O = Br^- + 6OH^-$	+0,61
$Br_2(\text{ж})$	$2Br^-$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,07
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$	+1,44
$2BrO_3^-$	$Br_2(\text{ж})$	$2BrO_3^- + 10e^- + 12H^+ = Br_2 + 6H_2O$	+1,52
BiO_3^-	Bi^{3+}	$BiO_3^- + 2e^- + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	+1,80
H_2O	H_2	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,83
$2H^+$	$H_2(z)$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	-0,00
Fe^{2+}	$Fe(\kappa)$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,44
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
Au^{3+}	$Au(\kappa)$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,50
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 3H_2O = I^- + 6OH^-$	+0,25
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	+1,09
$2IO_3^-$	I_2	$2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$	+1,19
Cd^{2+}	$Cd(\kappa)$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,40
K^+	$K(\kappa)$	$K^+ + e^- = K$	-2,92

Ca^{2+}	$Ca(\kappa)$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87
-----------	--------------	-----------------------	-------

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4
$O_2(\varepsilon)$	H_2O_2	$O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O_2$	+0,68
$O_2(\varepsilon)$	$2H_2O$	$O_2(\varepsilon) + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O$	+1,23
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$	+1,78
Co^{2+}	$Co(\kappa)$	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,28
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1,81
Mg^{2+}	$Mg(\kappa)$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,36
MnO_4^{2-}	$MnO_4(\kappa)$	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,51
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,56
MnO_4^-	$MnO_2(\kappa)$	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
MnO_4^-	$MnO_2(\kappa)$	$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
Cu^{2+}	$Cu(\kappa)$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,34
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$AsO_4^{3-} + 2e^- + 2H_2O = AsO_2^- + 4OH^-$	-0,67
Na^+	$Na(\kappa)$	$Na^+ + e^- = Na$	-2,71
Ni^{2+}	$Ni(\kappa)$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,25
$NiOOH$	$Ni(OH)_2$	$NiOOH + e^- + H_2O = Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49
Sn^{2+}	$Sn(\kappa)$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
Pb^{2+}	$Pb(\kappa)$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,13
$PbO_2(\kappa)$	Pb^{2+}	$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2e^- + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
$S(\kappa)$	$H_2S(\varepsilon)$	$S + 2e^- + 2H^+ = H_2S$	+0,17
SO_4^{2-}	$SO_2 \cdot H_2O$	$SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ = SO_2 \cdot H_2O + H_2O$	+0,22
SO_4^{2-}	$H_2S(\varepsilon)$	$SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ = H_2S + H_2O$	+0,31
SO_4^{2-}	$S(\kappa)$	$SO_4^{2-} + 6e^- + 8H^+ = S + 4H_2O$	+0,36
$SO_2 \cdot H_2O$	$S(\kappa)$	$SO_2 \cdot H_2O + 4e^- + 4H^+ = S + 3H_2O$	+0,45

$AgCl(\kappa)$	$Ag(\kappa)$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,22
Ag^+	$Ag(\kappa)$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,80

Продолжение таблицы А.3

1	2	3	4
$Cl_2(\varepsilon)$	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
ClO_3^-	$Cl_2(\varepsilon)$	$2ClO_3^- + 10e^- + 12H^+ = Cl_2 + 6H_2O$	+1,47
$HClO$	Cl^-	$HClO + 2e^- + H^+ = Cl^- + H_2O$	+1,50
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Zn^{2+}	$Zn(\kappa)$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76

Таблица А. 4 – Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25⁰С

Вещество	K_d	Вещество	K_d
CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3 K_1	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$Cu(OH)_2$ K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$Zn(OH)_2$ K_2	$1,5 \cdot 10^{-9}$
H_2S K_1	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$ K_3	$1,4 \cdot 10^{-9}$
K_2	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$Ni(OH)_2$ K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3 K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$ K_3	$1,4 \cdot 10^{-12}$
K_2	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$Fe(OH)_2$ K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$Ba(OH)_2$ K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$
H_3BO_3 K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$Cd(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-3}$
H_3PO_4 K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$Co(OH)_2$ K_2	$4,0 \cdot 10^{-5}$
K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$ K_2	$2,5 \cdot 10^{-3}$
K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$Mn(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$Pb(OH)_2$ K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
H_2SO_3 K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$Be(OH)_2$ K_2	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$ K_1	$5,9 \cdot 10^{-2}$	H_3AsO_4 K_1	$5,3 \cdot 10^{-3}$
K_2	$6,4 \cdot 10^{-5}$		

Таблица А. 5 – Термодинамические функции образования некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж / моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж / (моль · К)	ΔH_{298}^0 , гор кДж / моль
<i>C(графит)</i>	0	0	5,74	-396,3
<i>C(алмаз)</i>	2,866	1,897	2,38	-394,1
<i>CO(г)</i>	-138,1	-110,5	197,4	-364,6
<i>CO₂(г)</i>	-394,4	-396,3	213,6	-
<i>C₆H₆(г)</i>	129,7	82,93	269,2	-3301,6
<i>Cu(к)</i>	0	0	33,30	-165,0
<i>CuO(к)</i>	-127,0	-165,0	42,64	
<i>Cu(OH)₂(к)</i>	-359,4	-448,5	79,50	
<i>Fe(к)</i>	0	0	27,15	-821,3
<i>Fe₂O₃(к)</i>	-741,5	-821,32	89,96	
<i>H₂(г)</i>	0	0	130,6	-241,84
<i>H₂O(к)</i>		-291,85	44,1	
<i>H₂O(ж)</i>	-237,2	-285,84	70,1	
<i>H₂O(г)</i>	-228,4	-241,84	188,8	
<i>HI(г)</i>	1,3	25,4	206,3	
<i>I₂(г)</i>	19,37	62,24	260,6	
<i>I₂(к)</i>	0	0	116,7	
<i>NH₃(г)</i>	-16,7	-46,9	192,5	
<i>NaOH(к)</i>	-381,1	-427,8	64,18	
<i>O(г)</i>	231,7	249,18	169,95	
<i>O₂(г)</i>	0	0	205,0	
<i>PH₃(г)</i>	12,5			
<i>ZnO(к)</i>	-320,7	-350,6	43,6	