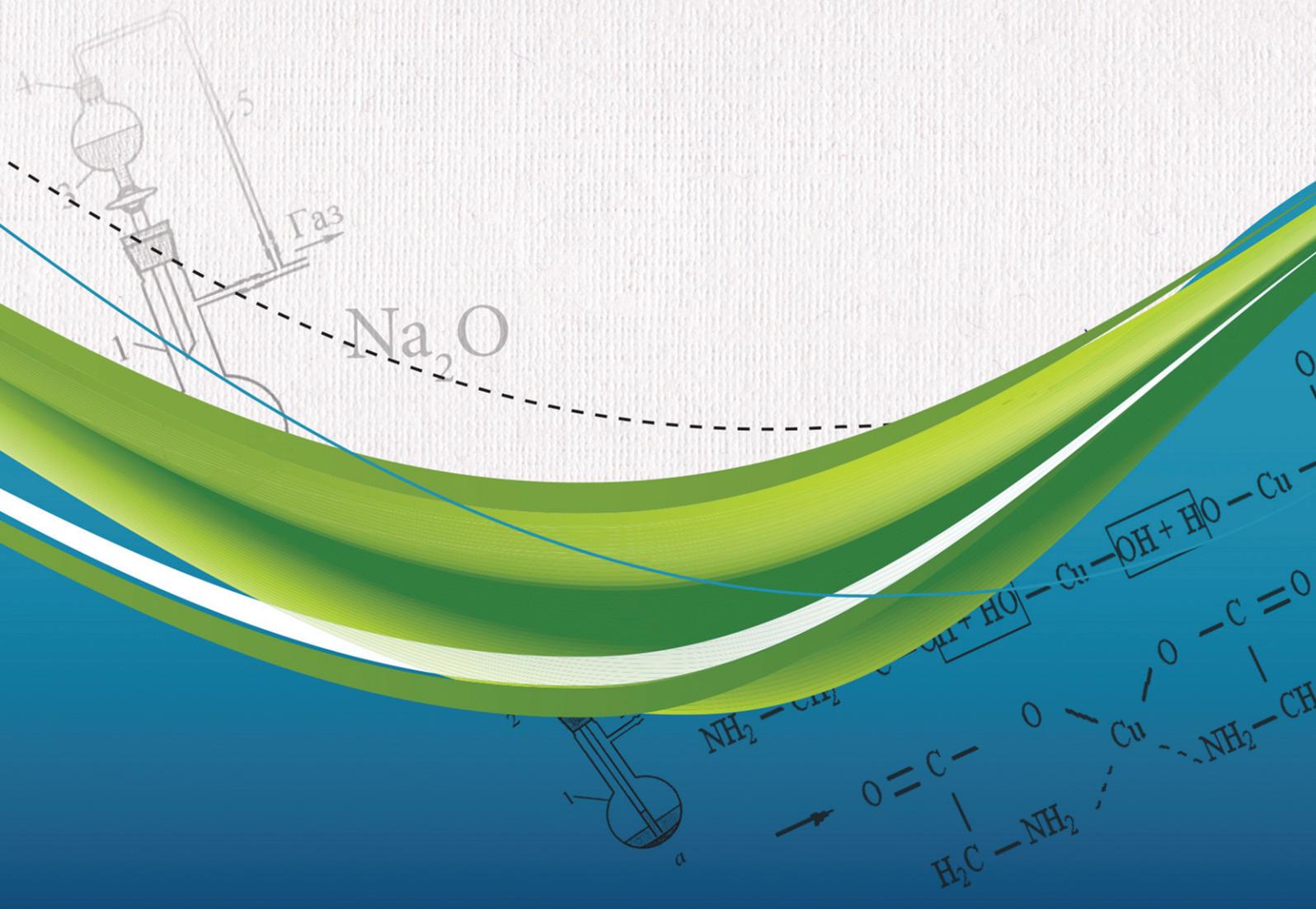




Т. Я. Ашихмина

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (химия элементов и их соединений)

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт биологии Коми НЦУрО РАН

Институт химии и экологии

Кафедра фундаментальной химии и методики обучения химии

Т. Я. АШИХМИНА

**ПРАКТИКУМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ)**

Учебно-методическое пособие

Киров

2018

УДК 546(07)

A983

Допущено к изданию методическим советом института химии и экологии ВятГУ в качестве учебно-методического пособия для студентов специальности 04.03.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». Может быть использовано в подготовке других специалистов естественно-научного профиля

Рецензенты:

главный специалист по развитию новых технологий
ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», канд. хим. наук, доцент
Д. Н. Данилов;
д-р биол. наук, профессор кафедры экологии
и природопользования института химии и экологии ВятГУ
Л. В. Кондакова

Ашихмина, Т. Я.

A983 Практикум по неорганической химии (химия элементов и их соединений): учебно-методическое пособие для студентов химических специальностей / Под ред. Т. Я. Ашихминой. – Киров: ВятГУ, 2018. – 322 с.

ISBN 978-5-98228-158-6

УДК 546(07)

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов химических специальностей направлений подготовки: 04.03.01 – «Химия», 04.05.01 – «Фундаментальная и прикладная химия»; может быть использовано в подготовке других специалистов естественно-научного профиля. Включает практические и семинарские занятия, упражнения и домашние задания по изучаемому курсу. Уделено внимание технике безопасности работы в химической лаборатории. Приведено описание методик выполнения экспериментальных работ по изучению свойств и способов получения простых веществ и их соединений. Предлагаются варианты задач для самостоятельной работы студентов по изучаемой теме.

ISBN 978-5-98228-158-6

© ВятГУ, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ПОСУДА. ПРИБОРЫ. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	7
2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (семинарское занятие)	19
3. РАСПРОСТРАНЁННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И КОСМОСЕ (семинарское занятие)	35
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (семинарское и практическое занятие)	54
5. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (семинарское занятие)	73
6. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	85
6.1 Водород. Свойства. Получение	85
6.2 Хлор и хлороводород, их получение и свойства	89
6.3 Кислородные соединения хлора	95
6.4 Бром, иод, их соединения, получение, свойства	100
6.5 Кислород. Оксиды. Пероксиды	105
6.6 Сера. Сероводород. Сульфиды. Получение, свойства	113
6.7 Кислородные соединения серы	119
6.8 Азот, его водородные соединения, получение, свойства	128
6.9 Кислородные соединения азота	136
6.10 Фосфор, его соединения, их получение и свойства	146
6.11 Мышьяк, сурьма, висмут и их соединения	152
6.12 Углерод, его соединения, получение и свойства	160
6.13 Кремний, его соединения, получение и свойства	168
6.14 Бор, соединения, получение, свойства	172
6.15 Элементы главной группы VIII подгруппы (благородные газы) – семинарское занятие	176
7. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА	184
7.1 Щелочные металлы и их соединения	184
7.2 Бериллий, магний, щелочноземельные металлы, их соединения, получение, свойства	188

7.3	Алюминий, соединения, получение, свойства	196
7.4	Олово, свинец, их соединения, получение и свойства	202
7.5	Медь, серебро, их соединения, получение и свойства	209
7.6	Цинк, кадмий, ртуть, их соединения, получение, свойства.....	216
7.7	Хром, его соединения, получение, свойства	222
7.8	Марганец, его соединения, получение, свойства.....	227
7.9	Железо, кобальт, никель, их соединения, получение, свойства.....	232
8.	ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	242
9.	КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (семинарское и практическое занятие)	262
	ЛИТЕРАТУРА	311
	ПРИЛОЖЕНИЯ	311

ВВЕДЕНИЕ

Практикум по неорганической химии подготовлен для студентов, изучающих химию элементов, и составлен в соответствии с программой и учебным планом по неорганической химии для специалистов по направлению подготовки 04.05.01 – «Фундаментальная химия», бакалавров по направлению подготовки 04.03.01 – «Химия» и для подготовки других специалистов естественно-научного профиля.

Практикум рассчитан на методическое сопровождение практических и семинарских занятий, а также на выполнение самостоятельной работы по предмету. По каждой теме практического занятия составлены рекомендации и описаны методики получения простых веществ и их соединений, а также дано описание методик по изучению свойств этих веществ. Для самостоятельной работы по каждой теме занятия предложены контрольные вопросы, а для закрепления материала после проведения лабораторной работы составлен перечень задач и упражнений, который позволит студенту проконтролировать усвоение им изучаемого материала.

На выполнение каждой практической работы отводится 2 или 4 часа учебного времени, в зависимости от темы занятия. В каждой теме практикума предусмотрено достаточно большое количество опытов для того, чтобы можно было исходя из условий (оборудования, наличия реактивов, посуды и т. д.), выбрать соответствующие экспериментальные работы.

Важным требованием при выполнении практической работы является индивидуальная работа студента.

В практикум включены различные методики проведения опытов по получению простых и сложных веществ и изучению их химических свойств, а также некоторые упражнения и задачи, описанные в учебно-методической литературе, и в практикумах по неорганической химии под редакцией Ю. Д. Третьякова; Л. В. Бабич, С. А. Балезина и др.; З. Е. Гольбрайх, В. П. Зломанова, Л. Ю. Аликберовой; Р. А. Лидина, В. А. Молочко, Г. П. Логиновой и др.

Кроме практических занятий по всем группам элементов периодической системы Д. И. Менделеева проводятся семинары по плану:

1. История открытия элементов.
2. Распространение в природе. Природные соединения.

3. Способы получения.
4. Положение в периодической системе Д. И. Менделеева.
5. Строение атомов этих элементов, изменение свойств атомов по группе.
6. Физические свойства простых веществ.
7. Химические свойства простых веществ:
 - отношение к галогенам, кислороду, сере, азоту, углероду, фосфору, водороду, металлам и др.;
 - отношение к воде, кислотам, щелочам, солям;
8. Химические свойства соединений (оксидов, гидридов, оснований, кислот, солей):
 - кислотно-основные свойства;
 - окислительно-восстановительные свойства;
 - отношение к воде.
9. Способы получения оксидов, гидридов, оснований, кислот, солей.
10. Применение простых веществ и соединений.

Только семинары проводятся по f-элементам (лантаноиды и актиноиды); по элементам III–V групп и побочных подгрупп в семинарские занятия включается (в соответствии с имеющимися реактивами на кафедре) проведение опытов по изучению свойств элементов и их соединений.

В конце практикума приведены справочные таблицы.

1. ПОСУДА. ПРИБОРЫ. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Посуда, приборы для получения соединений и изучения их свойств. На практических занятиях при выполнении опытов студенты пользуются стеклянной и фарфоровой химической посудой, реактивами, нагревательными приборами, весами. Для измерения объёма жидкости и приготовления растворов с заданной концентрацией применяется мерная посуда: мерные колбы, бюретки, пипетки, цилиндры. Среди нагревательных приборов чаще всего в лабораторной практике используются газовые горелки, водяные и песчаные бани, электрические плитки и печи.

На рис. 1–14 приведён основной перечень химической посуды для проведения лабораторных опытов.

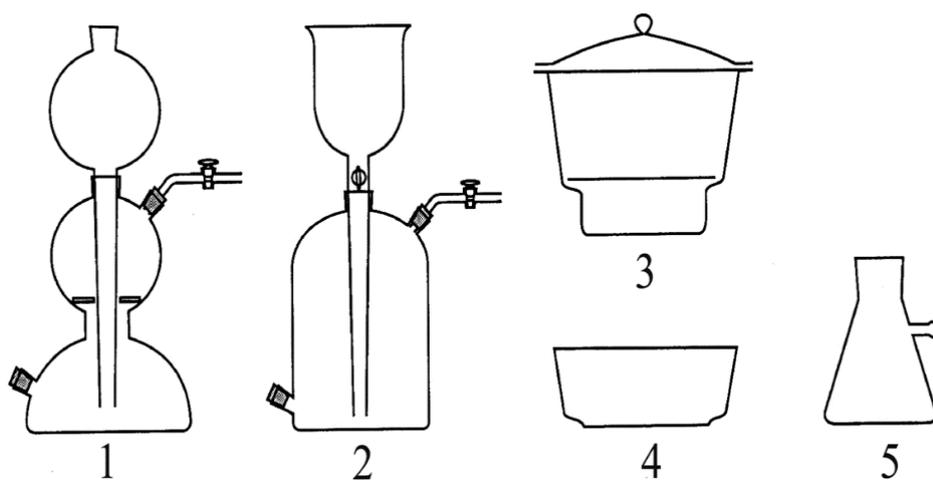


Рис. 1. Стеклянные лабораторные приборы: 1 – аппарат Киппа; 2 – газометр; 3 – эксикатор; 4 – кристаллизатор; 5 – колба Бунзена

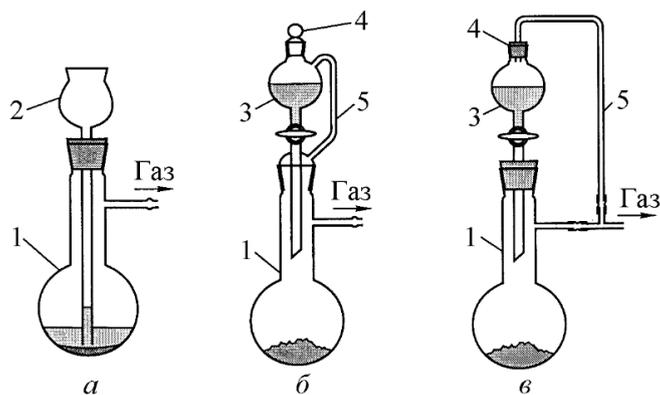


Рис. 2. Приборы для получения газов в колбе Вюрца с длинной воронкой (а); с капельной воронкой «на шлифах» (б) и «на пробках» (в): 1 – колба; 2 – длинная воронка; 3 – капельная воронка; 4 – пробка; 5 – трубка для выравнивания давления

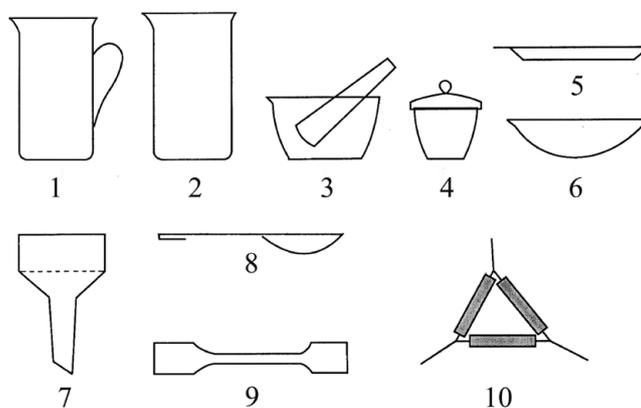


Рис. 3. Фарфоровая посуда: 1 – кружка; 2 – стакан; 3 – ступка с пестиком; 4 – тигель с крышкой; 5 – лодочка; 6 – чашка для упаривания; 7 – воронка Бюхнера; 8 – фарфоровая ложка; 9 – шпатель; 10 – треугольник

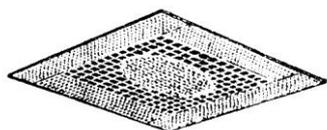


Рис. 4. Асбестовая сетка

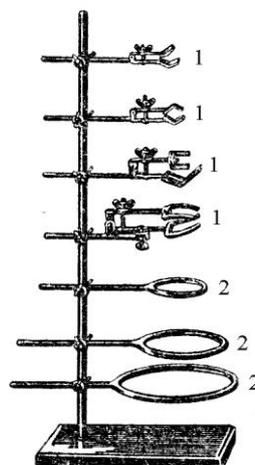
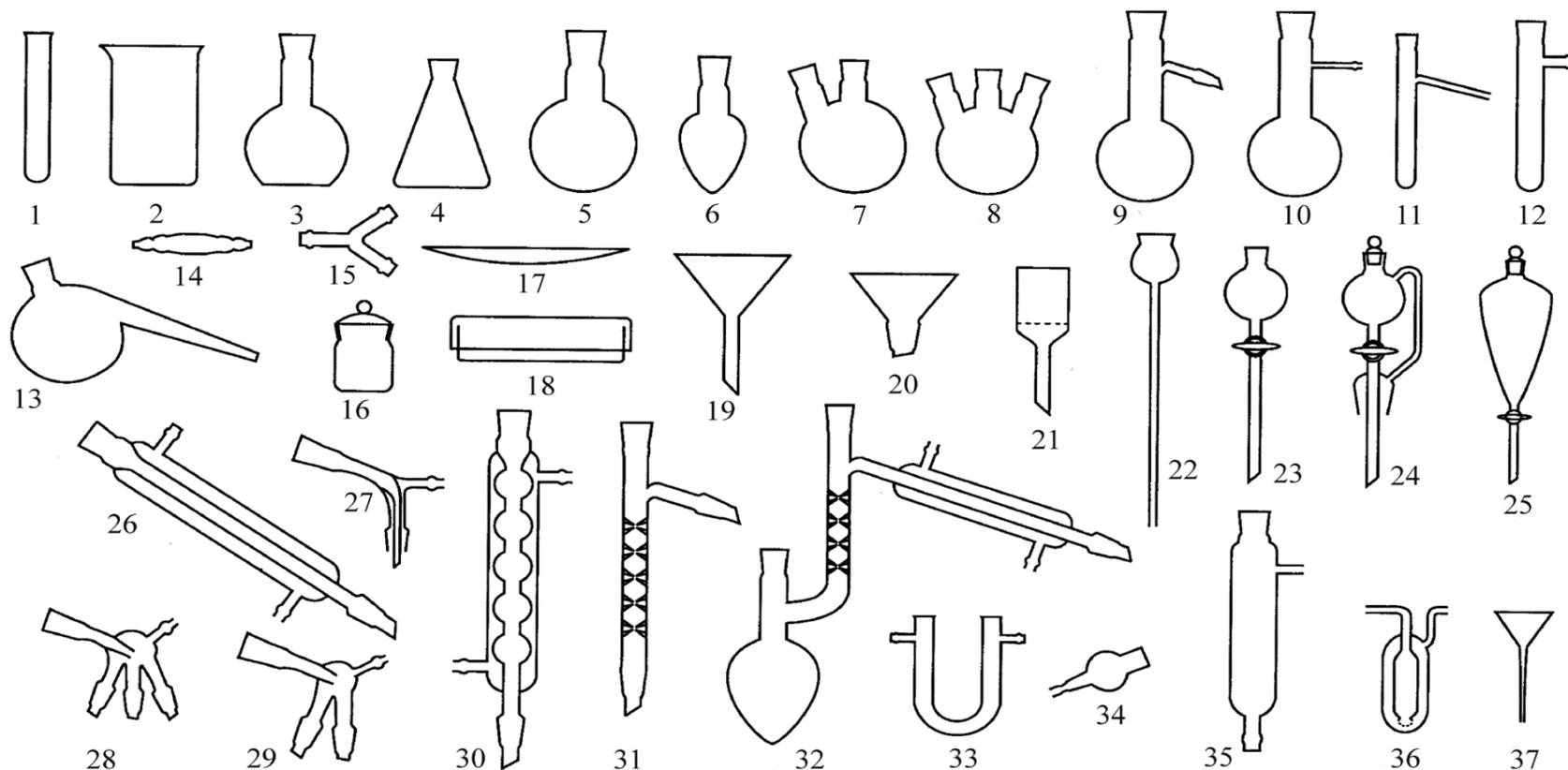


Рис. 5. Лабораторный штатив: 1 – лапки; 2 – кольца



6

Рис. 6. Стекло́нная химическая посуда: 1 – пробирка; 2– стакан химический; 3 – колба плоскодонная; 4 – колба коническая (Эрленмейера); 5 – колба круглодонная; 6 – колба Кляйзена; 7 – колба двугорлая; 8 – колба трехгорлая; 9, 10 – колбы Вюрца; 11, 12 – пробирки Вюрца; 13 – реторта; 14 – переходник; 15 – тройник; 16 – бюкс; 17 – часовое стекло; 18 – чашка Петри; 19 – воронка химическая; 20 – воронка для сыпучих веществ; 21 – воронка со стеклянным фильтрующим дном; 22 – воронка длинная; 23, 24 – капельные воронки; 25 – воронка делительная; 26 – холодильник Либиха; 27 – аллонж; 28, 29 – «пауки»; 30 – холодильник шариковый; 31 – дефлегматор; 32 – прибор для перегонки; 33 – U-образная трубка; 34 – хлоркальциевая трубка; 35 – колонка осушительная; 36 – промывалка Мюнке; 37 – воронка Мюнке

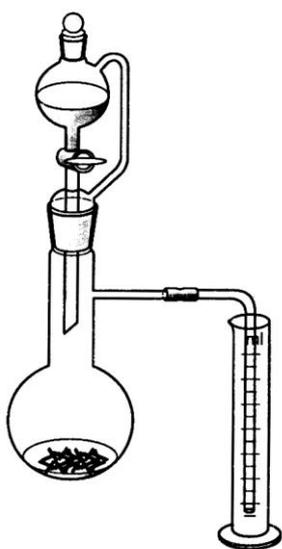


Рис. 7. Прибор для получения диоксида азота

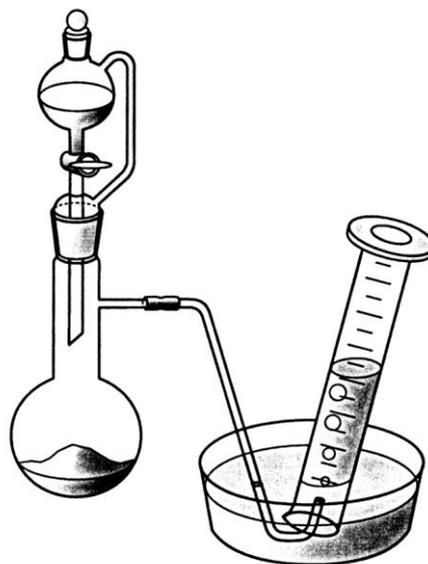


Рис. 8. Прибор для получения оксида азота (II)

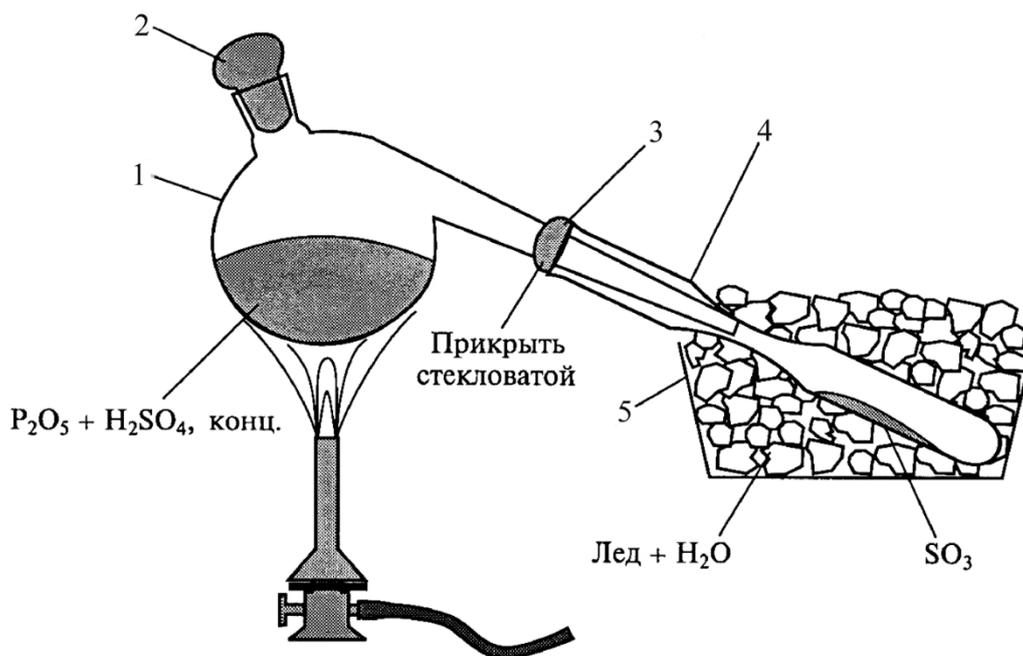


Рис. 9. Прибор для получения серного ангидрида:
 1 – реторта; 2 – асбестовая пробка; 3 – стекловата;
 4 – пробирка-приемник;
 5 – баня со льдом и водой

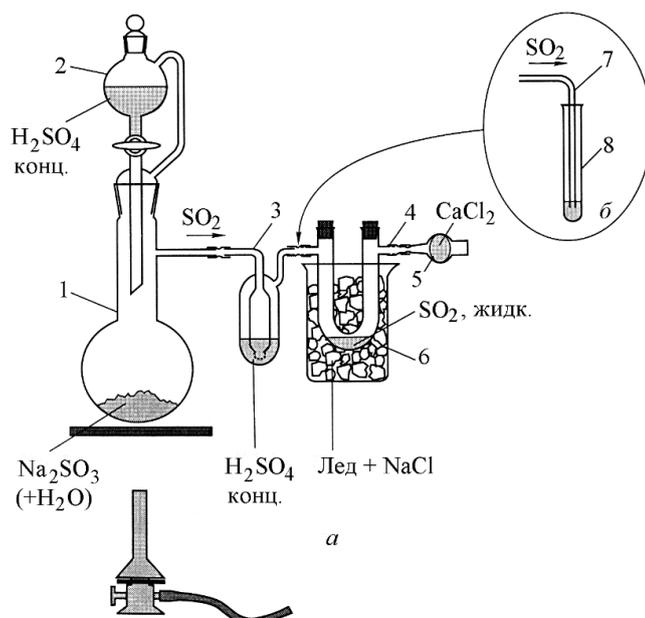


Рис. 10. Прибор для получения сернистого газа действием серной кислоты на сульфит натрия: *a* – сжижение газа; *б* – пропускание газа через раствор; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3 – промывалка с серной кислотой; 4 – U-образная трубка-приемник; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – баня с охлаждающей смесью; 7 – газоотводная трубка; 8 – пробирка

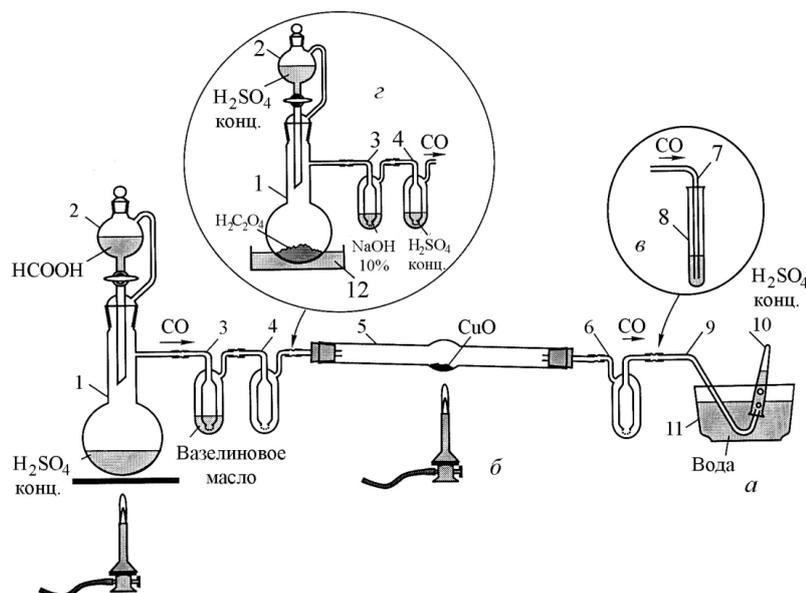


Рис. 11. Прибор для получения оксида углерода (II) и изучения его свойств: *a* – проверка оксида углерода (II) на чистоту; *б* – восстановление оксида меди в токе оксида углерода (II); *в* – исследование свойств оксида углерода (II); *г* – получение оксида углерода (II) действием концентрированной серной кислоты на щавелевую кислоту; 1 – колба Вюрца; 2 – капельная воронка; 3, 4, 6 – промывалки; 5 – трубка реакционная; 7, 9 – газоотводные трубки; 8, 10 – пробирки; 11 – кристаллизатор; 12 – баня песчаная

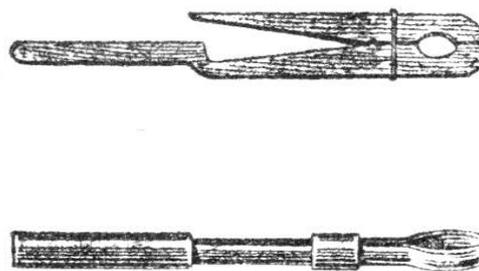
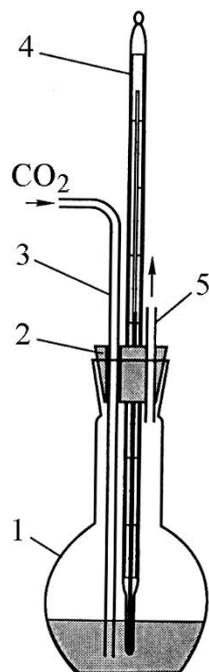


Рис. 13. Держатели для пробирок

Рис. 12. Прибор для получения гидрокарбоната натрия:
 1 – колба плоскодонная; 2 – пробка;
 3 – газоподводящая трубка;
 4 – термометр; 5 – газоотводная трубка

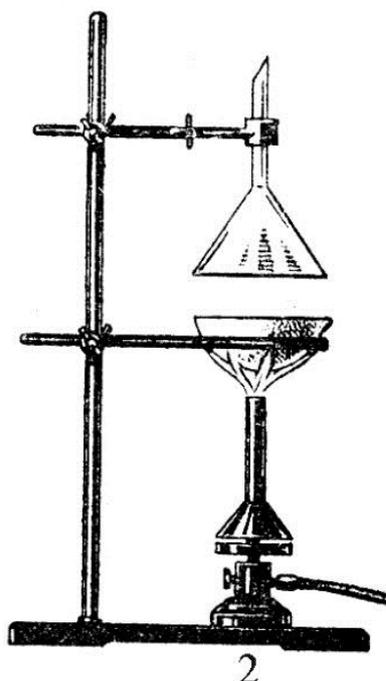
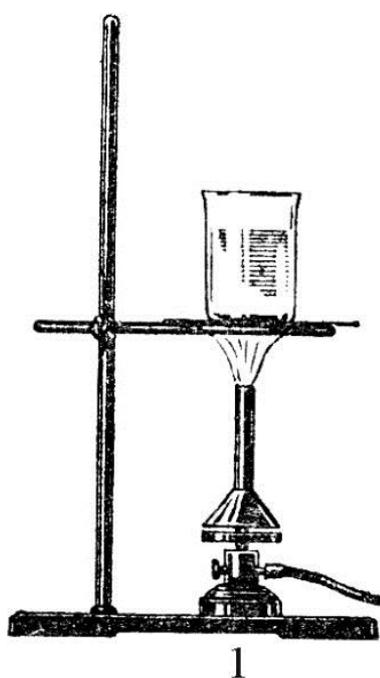


Рис. 14. Нагревание (1) и выпаривание (2) жидкостей

При проведении лабораторных опытов посуда должна быть сухой и чистой. После проведения опыта студент должен вымыть посуду. Протирать химическую посуду после того, как её вымыли, не рекомендуется. Просушить посуду можно в сушильном шкафу или на специальном сушильном стенде для посуды.

Порядок работы. При подготовке к занятию по каждой теме необходимо ознакомиться с контрольными вопросами, в рабочих тетрадях для практических занятий записать название опыта и составить уравнения химических реакций.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

1. В химической лаборатории работать в халатах из хлопковой и хлопчатобумажной ткани, застёгивающихся спереди. В кармане халата должен быть всегда платок для быстрого удаления попавших на кожу твёрдых и жидких реагентов.

2. Волосы должны быть тщательно и надёжно закреплены.

3. Предварительно проветрить лабораторию.

4. Прочитать соответствующий раздел пособия и ознакомиться с содержанием лабораторной работы.

5. Опыт начинать только тогда, когда проверено наличие всего необходимого для него (посуда, приборы, реактивы).

6. При проведении эксперимента соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в методике.

7. При проведении опытов особое внимание следует уделить безопасности выполнения химического эксперимента, соблюдать меры предосторожности, указанные в пособии и в инструкции по технике безопасности.

8. Внимательно следить за ходом опыта и отмечать все изменения. После окончания работы привести в порядок рабочее место.

9. Запись наблюдений протекающих реакций делать на полях в тетрадях для практических занятий, сразу же после окончания опыта.

Реактивы и обращение с ними. Для каждой темы практической работы на лабораторных столах подготовлены реактивы; кроме того, с разрешения и под контролем преподавателя студенты могут пользоваться реактивами, поставленными на демонстрационном столе преподавателя.

Все реактивы по чистоте делятся на химически чистые (х. ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), чистые (ч.). Кроме того, применяются реактивы квалификации: спектрально чистый (сп. ч.), особой чистоты (ос. ч.), очищенный (оч.) и технический (техн.). При работе с реактивами необходимо соблюдать правила работы с ними, знать их основные свойства: огнеопасность, ядовитость, способность к образованию взрывчатых смесей с другими реактивами.

Растворы и сухие реактивы хранят в стеклянной посуде (склянки, банки), закрытой стеклянными (притертыми), резиновыми или корковыми пробками. На каждой склянке или банке должна быть этикетка с названием реактива и указанием его качества («технический», «чистый», «чистый для анализа», «химически чистый»), а также концентрации (для растворов). Если на банке с реактивом нет этикетки или надписи, пользоваться им без указания преподавателя нельзя.

При пользовании реактивами следует соблюдать правила:

1. Реактивы для опыта брать в возможно меньшем количестве с целью экономии материалов и времени, затрачиваемого на опыт.

2. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.

3. После употребления реактива банку или склянку тотчас же закрыть пробкой и поставить на место.

4. Сухие реактивы брать фарфоровыми, пластмассовыми или металлическими ложечками или шпателями, которые должны быть всегда чистыми и сухими. После употребления их следует тщательно вымыть и обтереть (лучше фильтровальной бумагой).

5. Если реактив отбирают пипеткой, то нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

6. Особую осторожность соблюдать при работе с ядовитыми и легко воспламеняющимися веществами.

Требования к технике безопасности при работе в химической лаборатории:

1. Растворы и вещества для проведения опыта необходимо брать строго в соответствии с указанными в методике требованиями.

2. При возникновении каких-либо неясностей работу следует прекратить и обратиться за разъяснением к преподавателю, повторная постановка опыта с опасными веществами допускается лишь после получения разрешения на постановку опыта.

3. При работе в вытяжном шкафу дверцу вытяжного шкафа надо поднять на $1/5$ – $1/4$ высоты ее подъема. После завершения работы ее следует плотно закрыть.

4. Запрещается выполнение опытов в грязной посуде.

5. При переносе химического стакана с горячей жидкостью необходимо стакан держать обеими руками, положив под дно стакана полотенце.

6. Работы, связанные с выделением летучих веществ, при выпаривании и кипячении растворов, содержащих аммиак, хлор, бром, йод, азотную кислоту и т. д., необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

7. Запрещается принимать пищу в химической лаборатории и пить воду из химической посуды.

8. В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными (горючими) веществами и принять следующие меры тушения:

а) горящие жидкости прикрыть асбестовым или обычным одеялом, можно засыпать песком;

б) загоревшийся фосфор надо гасить мокрым песком или водой.

9. В случае загорания одежды гасить пламя следует обертыванием в одеяло или пальто и ни в коем случае не бегать по кабинету.

10. Если загорятся электрические провода, надо немедленно выключить рубильник и тушить пожар имеющимися средствами (песок, вода, асбестовое одеяло).

11. При работе с открытым пламенем газовых и спиртовых горелок сосуды с огнеопасными жидкостями необходимо отставлять от пламени на расстоянии не менее 1 м.

12. Переливать из сосуда в сосуд легковоспламеняющиеся жидкости (бензин, спирт, эфир и т. д.) можно на расстоянии не менее 3 м от открытого пламени.

13. Следует помнить, что концентрированная азотная кислота при действии на некоторые органические вещества (ски-

пидар, эфирные масла, промасленную бумагу, ветошь, древесную стружку и т. д.) вызывает их воспламенение.

14. Нельзя остатки огнеопасных и взрывчатых веществ (щелочные металлы, красный и белый фосфор, сероуглерод, горючие легковоспламеняющиеся жидкости и т. п.) выбрасывать в мусорные ящики, выливать в раковину. Все это необходимо тщательно собирать в предназначенные для этой цели сосуды с соответствующими надписями.

15. В газопроводах на рабочих столах для обнаружения утечки газа ни в коем случае нельзя пользоваться открытым огнем, а использовать для этих целей мыльный раствор.

16. Особой осторожности требует работа с аппаратом Киппа, так как при неправильном обращении с аппаратом может произойти взрыв. Поэтому, прежде чем начать работать с этим аппаратом, надо обязательно получить инструктаж у преподавателя и тщательно прочитать описание устройства аппарата Киппа.

При работе с аппаратом Киппа следует соблюдать следующие правила безопасности:

а) категорически запрещается подносить или держать вблизи прибора зажженную горелку;

б) прежде чем начать работу с водородом (при действии кислоты на цинк), необходимо вытеснить воздух из прибора путем трехкратного выпуска в атмосферу, затем проверить газ на чистоту. Для этого надо взять пробирку, обернуть полотенцем, набрать в нее водород (для чего перевернуть пробирку вверх дном). После чего закрыть пробирку пальцем, поднести к зажженной горелке и отвести палец. Если при поджигании будет свистящий звук – значит водород содержит примесь кислорода воздуха. Чистый водород должен загораться со слабым хлопком. Пробу повторять до тех пор, пока водород не окажется чистым. После этого с водородом можно работать.

17. Выделяющиеся при реакции газы и пары не нюхать близко наклоняясь к сосуду. При определении запаха газа или жидкости осторожно вдыхать воздух, слегка направляя рукой ток его от сосуда к себе.

18. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

19. Не наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, так как иногда ее может выбросить из сосуда.

20. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону товарищей.

21. Демонстрационные эксперименты необходимо проводить в защитных очках.

22. Концентрированные растворы (в первую очередь кислот) при разбавлении водой всегда приливать в воду, а не наоборот.

23. Если на лицо или руки попадут брызги кислоты, надо тотчас же смыть их водой, после чего промыть пораженное место разбавленным раствором соды. Щелочь смывают водой до тех пор, пока пострадавший участок кожи не перестанет быть скользким.

24. В случае ожога (пламенем горелки или нагретыми предметами) обожженное место смочить концентрированным раствором перманганата калия, еще лучше протереть это место кристалликами перманганата калия так, чтобы кожа побурела, или же приложить ватку, смоченную жидкостью от ожогов (из аптечки).

25. При отравлениях и сильных ожогах немедленно обращаться к врачу.

26. Не рекомендуется без необходимости покидать своё рабочее место. Перед уходом из лаборатории проверить, закрыты ли краны газовых горелок.

Выполнение данных требований и правил должно обезопасить Вас, но если несчастный случай всё же произошёл, то необходимо уметь оказать первую помощь, а затем обратиться к врачу.

Меры предосторожности при работе с кислотами, щелочами и другими веществами:

1. Концентрированные кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ожоги. Попадая на одежду и обувь, кислоты и щелочи разрушают их.

2. Растворы аммиака, брома, концентрированные растворы азотной и соляной кислот необходимо переливать под тягой или, в крайнем случае, рядом с открытой тягой.

3. При приготовлении растворов серной кислоты ее необходимо приливать тонкой струйкой в воду. Желательно работать в резиновых перчатках.

4. Растворять щелочи (в твердом состоянии) путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды.

Следует дробить твердые куски едкого калия или натрия следует, завернув их в тряпочку.

5. При нейтрализации растворов кислот щелочью (и наоборот) надо приливать растворы небольшими порциями.

6. Отработанные (загрязненные) растворы кислот и щелочей нельзя сливать в канализацию. Для этого в лаборатории должны быть специальные сосуды для слива.

7. Работы с плавиковой кислотой разрешается проводить только под тягой (в вытяжном шкафу).

8. Хромовая смесь вызывает сильные ожоги и может вызвать тяжелое заболевание.

9. Следует помнить, что щелочные металлы (литий, калий, натрий) являются наиболее активными веществами. При работе с ними следует проявлять особую осторожность.

10. Отходы щелочных металлов массой до 2 г уничтожаются путем растворения их в этиловом спирте.

11. Категорически запрещается накапливать остатки и обрезки щелочных металлов. Надо помнить, что все щелочные металлы должны храниться под слоем обезвоженного керосина в стеклянных сосудах.

12. Резать металлический натрий и калий разрешается только под слоем обезвоженного керосина.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА (семинарское занятие)

Упражнения

1. Описать структуру периодической системы.
2. Как связано положение элемента в периодической системе со строением его атома? Привести примеры.
3. В чем состоит физический смысл периодического закона?
4. Как изменяются радиусы атомов и однотипных ионов в периодах, главных и побочных подгруппах элементов?
5. Как изменяются окислительные и восстановительные свойства атомов элементов в периодах и группах?
6. Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов элементов в периодах и группах?

Закон периодичности:

Вопрос: В чём заключается предсказательная возможность периодического закона Д. И. Менделеева и составленной им системы?

Материал для обсуждения: Изучение неорганической химии в наши дни немыслимо без использования периодического закона Д. И. Менделеева как основы для классификации громадного количества экспериментальных данных. Только периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева позволяют соединить в единое целое, казалось бы, разрозненные факты.

Изучение неорганической химии позволяет увидеть (несмотря на значительное количество исключений) основные тенденции в изменении состава, строения и свойств неорганических соединений, которые подтверждают справедливость периодического закона.

Открытый в 1869 г. Д. И. Менделеевым периодический закон «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов» имеет большую предсказательную силу.

Два года спустя, в 1871 г. Д. И. Менделеев подробно описал свойства еще не открытых элементов – аналогов бора, алюминия,

кремния. Он назвал их экабор (скандий), экаалюминий (галлий), экакремний (германий).

Далее он предсказал аналоги цезия – Fr (франций), бария – Ra (радий), тантала – Pa (протактиний). Периодический закон послужил важной основой для открытия других элементов, таких, как: гафний (№ 72), рений (№ 75), протактиний (№ 91).

Периодический закон сыграл важную роль и в идентификации искусственно синтезированных элементов.

Американские физики и химики Гиорсо и Харве открывшие элемент № 101 дали ему в 1955 г. название «менделевий». Они писали, что это сделано в признание ведущей роли великого русского химика Д. И. Менделеева, который первым использовал периодический закон для предсказания свойств еще некоторых элементов и, в частности, дал ключ к открытию трансурановых элементов – актиноидов.

Вопрос: В чём отличие современной формулировки периодического закона от той, которую сформулировал Д. И. Менделеев?

Материал для обсуждения: Поскольку в начале XX века наука сделала грандиозный скачок вперед в связи с разработкой ядерной теории строения атомов. Установлено, что именно заряд ядра определяет индивидуальность химических элементов, а атомная масса является величиной, зависящей от заряда ядра, изменилась и формулировка периодического закона: **«Физические и химические свойства простых веществ, а также формы и свойства сложных соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер атомов».**

Современное состояние науки требует дальнейшего развития закона периодичности: будущее несомненно сулит ему перестройку и перепланировку, задачей которых является достижение еще большего совершенства.

Вопрос: Что мы знаем о свойствах элементов периодической системы? Насколько полно они на сегодня изучены? Какие четыре направления в развитии периодической системы следует совершенствовать?

Материал для обсуждения: Было бы ошибкой утверждать, что, **во-первых**, свойства всех известных ныне химических элементов изучены в более или менее равной степени.

По крайней мере, третья часть представителей таблицы Д. И. Менделеева исследована весьма поверхностно. Мы не так уж много знаем об индивидуальных свойствах лантаноидов и многих элементов, которые геохимики зачисляют в разряд редких. Не приведены еще в систему наши знания об аномальных валентностях различных элементов. Пока затруднительно с уверенностью судить об особенностях поведения веществ в экстремальных условиях. Нет сомнения, что химии нашего и будущего века предстоит столкнуться со многими неожиданностями. Примером может служить успешный синтез химических соединений благородных газов, значение которого выходит далеко за рамки достижений неорганической химии. Решение проблемы синтеза веществ и материалов с заранее заданными свойствами сталкивается с чрезвычайными трудностями. До сих пор нет количественной теории, которая связывала бы свойства вещества с его химическим составом и физической структурой.

Многие свойства веществ зависят не только от характера и величины межатомного взаимодействия, но и от особенностей макро и микроструктуры.

Во-вторых, особое значение приобретают теоретические исследования, среди которых ведущее место отводится **разработке теории периодической системы элементов**.

Под теорией периодической системы элементов следует понимать совокупность теоретических представлений, вытекающих из квантовой механики, которые количественно связывают периодичность изменения самых разнообразных свойств элементов с изменением величины заряда ядер атомов и позволяют количественно оценивать основные параметры этих свойств, характеризовать возможность вступления данного элемента в химические соединения с другими и предугадывать степень и интервалы устойчивости и свойства получившихся соединений. Подобная теория в настоящее время отсутствует, хотя вопросы квантовой механики за последние годы развиваются активно: по интерпретации модели строения атома, волновому уравнению Шредингера для многоэлектронных атомов, методу согласованного поля Хартри-Фока, исследованию Клечковского и др.

Когда говорят, что теория периодической системы элементов разработана, то под этим следует подразумевать периодическую систему атомов. Между этими двумя понятиями знак равенства

ставить нельзя, поскольку периодическая система элементов по своему объему и содержанию несравненно глубже, чем система нейтральных невозбужденных атомов.

Третье направление в развитии учения о периодичности тесно связано с проблемой синтеза новых химических элементов и возможностью предвидения их свойств. Нельзя получить четкого представления о периодической системе элементов, не решив вопроса о ее границах.

Теоретические и экспериментальные исследования относительно оценок стабильности ядер в области больших значений их Z (порядкового номера, заряда атома) позволили по-новому взглянуть на возможность синтеза ядер с высоким зарядом ядер.

Понятие ядерной периодичности явилось следствием логичного распространения менделеевского учения о периодичности свойств химических элементов через представления о периодичности электронных конфигураций атомов на атомные ядра.

Вопрос: С какими достижениями связан синтез трансурановых элементов?

Материал для обсуждения: синтез трансурановых элементов связан с тремя основными научными достижениями:

1. Открытие деления урана (1939 г.).
2. Создание ядерного реактора в США (1942 г.), создание ядерного реактора в СССР (1946 г.), И. В. Курчатов.
3. Конструирование ускорителей тяжелых нейтронов.

Вопрос: Какие типы синтеза трансурановых элементов применяются для их получения?

Материал для обсуждения: Три вида синтеза:

1. Обстрел исходных мишеней легкими малозарядными или нейтральными снарядами: протоном ${}^1_1\text{p}$, нейтроном ${}^1_0\text{n}$, дейтроном ${}^2_1\text{D}$, α -частицей – гелионом ${}^4_2\text{He}$;
2. Длительный обстрел исходных мишеней нейтронами в ядерных реакторах; путь этот многостадийный, приводящий к серии последовательных превращений одного элемента в другой;
3. Обстрел исходных мишеней тяжелыми многозарядными снарядами: ядрами бора, углерода, азота, кислорода, неона, хрома и др.

Вопрос: В чём сущность актиноидной концепции?

Материал для обсуждения: Георг Сиберг выдвинул актиноидную концепцию в 1944–45 гг., согласно которой в VII периоде вычленялось семейство – актиноиды, структурно аналогичное лантаноидам в VI периоде. Но эта аналогия относительна вследствие гораздо большего диапазона степеней окисления у берклия (Bk) +4, кюрия (Cm), калифорния (Cf), эйнштейния (Es), фермия (Fm) +3, нептуния (Np), плутония (Pu), америция (Am) +7 и Cf, Es, менделевия (Md), лоуренция (Lr) +2.

Синтез № 102–107 чрезвычайно отличен: продолжительность жизни изотопов элементов составляет секунды и доли секунды, период полураспада $T_{1/2}$ у элементов 106–107 составляет сотые и тысячные доли секунд.

Символы в таблице, образно говоря, не имеют материального обеспечения, являясь лишь знаками того, что соответствующие ядерные процессы могут протекать.

Экстраполяция в область тяжелых ядер позволяет говорить о магически заполненных нуклонами, т.е. протонами и нейтронами, оболочках ядер. Магические ядра в таблице с Z или N равными 2, 8, 20, 50, 82, N = 126, N = 184 и Z = 114, 126 и далее 164.

Вопрос: Какие границы периодической системы в современном её представлении?

Материал для обсуждения: Говоря о верхней границе периодической системы прежде всего имеется в виду, строение восьмого периода таблицы и составляющих его элементах в интервале 119–168 порядковых номеров.

$8s^2$	$5g^{18}$	$6f^{14}$	$7d^{10}$	$8p^6$
119–120	121–138	139–152	153–162	163–168
2	18	14	10	5

Расчеты показывают, что числа 114, 126, 164 будут магическими для протонов, а число 184 – для нейтронов. Атомы элементов № 114 (с массовым числом 298), элемента № 126 (с массовым числом 310) и элемента № 164 (с массовым числом 348) будут обладать ядрами особо устойчивыми, дважды магическими и по числу протонов и по числу нейтронов. В самом деле, у первого из них ядро будет состоять из 114 протонов, у второго из 126 протонов и у третьего из 164 протонов. Именно эти ядра

или близкие к ним по составу могут обладать продолжительностью жизни, достаточной для их синтеза, выяснения их электронного строения и химической сущности, а может быть и для практического использования. Элементы № 114 и 164, если будут получены, займут в периодической системе места: один – в подгруппе углерода, другой – в подгруппе благородных газов.

Элемент же № 126 не имеет пока аналогов в периодической системе, он будет элементом нового, пятого электронного семейства – q-семейства.

Расчеты показывают, что и ядро элемента № 110 с массовым числом 294 (число нейтронов магическое – 184), по-видимому, может существовать.

В настоящее время производятся поиски следов элементов № 110 и 114 в земной коре. Идет подготовка к синтезу сверхтяжелых элементов.

Можно предположить, что границы между совокупностями 5g- 6f- 7d-элементов будут в большей мере размытыми и элементы на значительном участке этого интервала будут проявлять свойства, которые современная теория периодической системы не может предвидеть. Если это обстоятельство имело бы место на самом деле, т. е. в области элементов с очень большими значениями Z закономерное периодическое изменение свойств обнаруживало бы значительные аномалии (размывание периодичности), то это дало бы успешный прорыв в области сверхтяжелых ядер, столь важный для дальнейшего развития учения о периодичности.

Следует иметь в виду, что даже при возможности создания идеальных условий синтеза сверхтяжелых элементов и нахождение способов стабилизации неустойчивых ядер вряд ли удастся получить все элементы восьмого периода, так как естественный верхний предел существования атомных структур материи, по-видимому, наступит ранее, в области $Z < 168$.

Вопрос: В чём заключается сущность четвертого направления в развитии учения о периодичности?

Материал для обсуждения: четвертое направление в развитии учения о периодичности: идея периодичности в мире химических элементов получила распространение и на другие материальные структуры, например, атомные ядра. Нельзя

говорить о прямой аналогии природы сил, управляющих структурой атомов и ядер, это не одно и то же. Ученые искали хотя бы косвенные аналогии. В. М. Клечковский показал, что представление об аналогии между заполнением электронных уровней в атомах и нуклонных в ядрах можно представить в достаточно конкретной форме, если рассмотреть три случая группировки квантовых состояний по сумме радиального (n_r) орбитального (l) квантовых чисел: $n_r + l$, $n_r + 2l$ и $2n_r + l$.

Общая последовательность заполнения нуклонных состояний в ядрах соответствует возрастающим значениям $n + l$, $n + 2l$ и $2n + l$ последней суммы. Основываясь на этом, В. М. Клечковский вывел выражение для определения магических чисел нуклонов в ядрах.

Вопрос: Какими свойствами может обладать элемент, находящийся в экстремальных условиях?

Материал для обсуждения: Самостоятельный интерес представляют исследования характера периодичности у атомов, находящихся в экстремальных условиях, т. е. при сверхвысоких давлениях и температурах.

В институте физики АН СССР г. Москвы получены в металлическом состоянии:

- водород при 2 млн атмосфер, $t = -250$ °С, который обладает сверхпроводимостью;
- кремний при 100 тыс. атмосфер;
- алмаз $C_{алмаз}$ при 1 млн атмосфер.

Вопрос: Какие Вы знаете виды отображения периодической системы элементов, в чём их отличие?

Материал для обсуждения: За 100 с лишним лет существования учения о периодичности было предложено около 1000 различных способов графического изображения периодической системы элементов как плоскостных, так и пространственных. В настоящее время наиболее широко употребляются короткая, длинная и лестничная формы графического изображения системы. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки, однако короткая менделеевская форма наиболее полно и всесторонне отражает сущность закона периодичности.

Многие ученые пытались систематизировать химические элементы в виде таблицы: например – англ. ученый химик Уилльям Одлинг составил таблицу элементов в порядке возрастания их атомных весов, выделил ряды химических сходных элементов. Эта таблица оказалась сходной с поздней менделеевской. Однако Уил. Одлинг в течение 13 лет менял свою таблицу и, даже не внешне, а в основе своей, затем он отказался от нее и расположения элементов по возрастанию атомной массы, не высказав своего взгляда на смысл таблицы.

Другой английский химик Дж. Ньюлендс – также как и Уил. Одлинг располагал в таблице элементы по возрастанию атомных масс и обнаружил, что через каждые 7 элементов свойства элементов повторяются, как это имеет место в различных октавах в музыкальной гамме. Данную периодичность Дж. Ньюлендс назвал «законом октав». Но получилась слишком тесная система, которая не оставляла мест для неоткрытых еще элементов. Он отступил и после критики со стороны Лондонского химического общества, где он сделал сообщение о своем «законе октав». Ему был задан вопрос, не пробовал ли он классифицировать элементы по начальным буквам их названий и не привело ли бы это к открытию какого-либо закона. После этого он вообще прекратил работу над систематикой элементов, хотя и обнаружил явные признаки периодичности свойств. Дж. Ньюлендса следует считать одним из предшественников Д. И. Менделеева, наиболее близко подошедшим к открытию периодического закона.

Французский ученый А де Шанкуртуа разработал в 1862 г. пространственную классификацию элементов по величине их атомных весов. Винтовая линия с нанесенными на нее элементами располагалась на поверхности цилиндра таким образом, что химически сходные элементы оказывались над одной образующей – одни под другими. Эта система оказалась слишком просторной, и смысл ее тоже не был выражен.

Немецкий ученый химик Лотар Мейер разработал таблицу элементов сходную с менделеевской, придерживался принципа атомности. Из своей таблицы Мейер никаких выводов не сделал. Однако он настойчиво требовал признать его соавтором открытия закона периодичности. Мейер лишь двигался по направлению к открытию закона периодичности, но не совершил этого открытия. Хотя его график атомных объемов сыграл

положительную роль в смысле достижения ясности и наглядности найденной Д. И. Менделеевым закономерности.

После классических работ Нильса Бора, Ван-дер Брека, Генри Мозли, когда в науку было введено представление о численном равенстве заряда атомного ядра и порядкового номера соответствующего элемента в таблице, многие из проблем отпали, было точно определено число элементов между водородом и ураном (1-92), определились пробелы в ряду элементов, которые еще предстояло заполнить ($Z = 43, 61, 72, 75, 85, 87, 91$) и мн. др.

Все известные химические элементы располагаются в 8 группах периодической системы и в 7 периодах, хотя, как известно, могут быть открытыми все новые элементы, относящиеся и к 8 периоду.

Вопрос: Как изменяются свойства и формы простых веществ в периодической системе от величины заряда ядер атома?

Материал для обсуждения: Периодический закон не является простой матричной таблицей, которая механически связана со строением атома; он вбирает в себя важные для химиков обобщения и закономерности. Очень многие свойства элементов изменяются периодически. Например, изменение удельной массы и температуры плавления простых веществ коррелирует с периодическим изменением строения электронных оболочек и соответственно эффективных атомных радиусов элементов периодической системы.

Периодической функцией заряда ядра являются такие характеристики элементов, как радиусы атомов и ионов, энергия ионизации (потенциал ионизации), сродство к электрону, электроотрицательность *атомов*, коэффициенты сжимаемости, коэффициенты расширения, температуры плавления и кипения, магнитные свойства, энергия диссоциации *простых веществ*, образуемых данными элементами.

В периодической зависимости от заряда ядра изменяются формы простых веществ: от твёрдого агрегатного состояния через жидкое состояние и газообразное. К примеру элементы 4 периода: от К до Se твёрдые вещества, бром – жидкость, криптон – газообразное вещество. Такая же закономерность проявляется в 7 группе

главной подгруппе: фтор, хлор – газообразные вещества, бром – жидкость, а йод и астат – твёрдые вещества.

Вопрос: Как изменяются свойства соединений элементов периодической системы от величины заряда ядер атома?

В периодической зависимости от заряда ядра находятся и свойства соединений, образуемых химическими элементами.

Теория строения атомов показала, что физический смысл периодического закона состоит в том, что при последовательном возрастании зарядов ядер периодически повторяются сходные валентные электронные структуры атомов.

Рассмотрим это на примере атомов элементов II и III периодов, табл. 1.

Таблица 1

Валентные электронные структуры невозбуждённого атома элементов II и III периодов периодической системы Д. И. Менделеева

	II период							
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Порядковый номер	3	4	5	6	7	8	9	10
Валентные электронные структуры	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
	III период							
	Na	Mg	Al	Si	P	S	C	Ar
Порядковый номер	11	12	13	14	15	16	17	18
Валентные электронные структуры	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$

Сходство валентных структур атомов элементов одной подгруппы обуславливает общность в их свойствах.

Важной характеристикой элементов, определяющей их свойства, являются радиусы атомов или ионов, величины которых находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.

В *периодах* слева направо радиусы атомов уменьшаются. При переходе к следующему периоду радиусы атомов возрастают за счет появления нового энергетического уровня, и далее по периоду радиусы атомов снова уменьшаются. В больших периодах в ряду элементов *d*-семейства уменьшение радиусов атомов менее интенсивно, чем в рядах *s*- и *p*-элементов.

В *подгруппах* элементов сверху вниз радиусы атомов и од-нотипных ионов в общем увеличиваются. Однако в главных под-группах это увеличение более значительное, чем в побочных, например, табл. 2.

Таблица 2

Зависимость размера радиуса атома от его заряда ядра

Элемент	Заряд ядра атома	Радиус атома, нм
	p-элементы	
As	33	0,148
Sb	51	0,161
Bi	83	0,183
	d-элементы	
V	23	0,134
Nb	41	0,145
Ta	73	0,146

Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются способностью их нейтральных изолированных атомов терять или приобретать электроны. Количественно эту способность выражают *энергией ионизации* (или потенциалом ионизации) и *сродством к электрону*. *Энергией ионизации называется количество энергии, необходимой для отрыва электрона от возбужденного атома*. Чем выше энергия ионизации, тем меньше восстановительная активность атомов элементов.

Энергия ионизации выражается в кДж/моль или эВ/атом. В последнем случае эта величина равна потенциалу ионизации.

Кривая, отражающая зависимость величины первого ионизационного потенциала от порядкового номера элемента, имеет ярко выраженный периодический характер (рис. 15). Наименьшие потенциалы ионизации у s-элементов I группы и наибольшие у p-элементов VIII группы.

В периодах потенциал ионизации увеличивается слева направо.

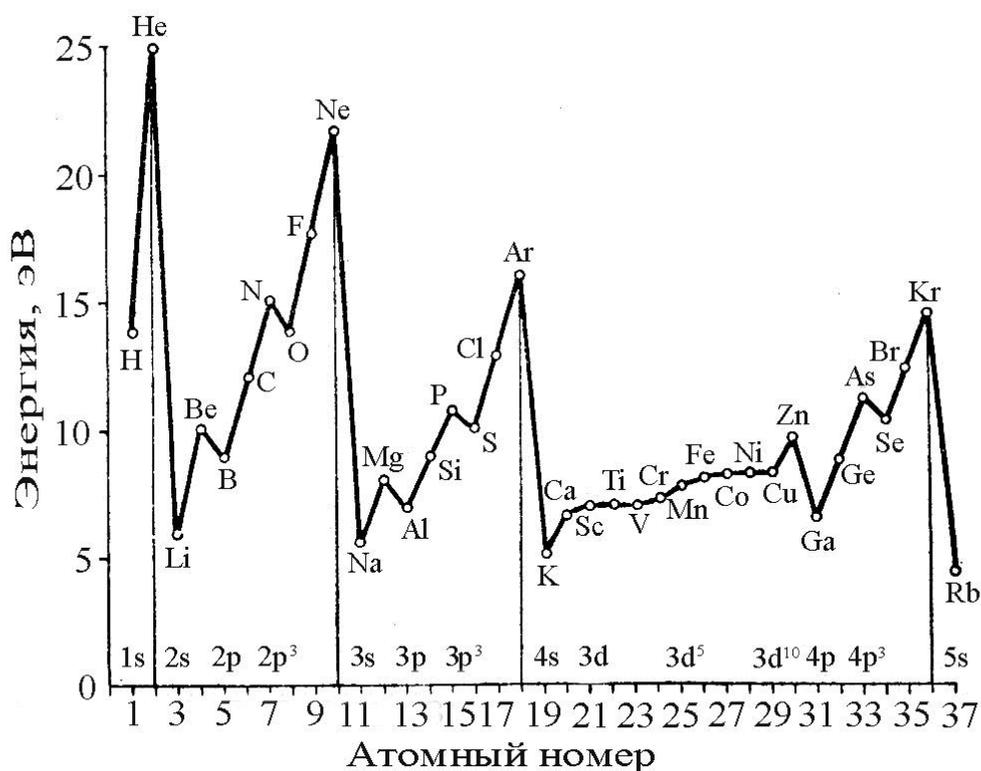


Рис. 15. Зависимость энергии ионизации атомов элементов от величины зарядов их ядер

В подгруппах *s*- и *p*-элементов с увеличением порядкового номера элемента потенциалы ионизации уменьшаются; в подгруппах *d*-элементов при увеличении заряда ядра потенциалы ионизации увеличиваются, например, табл. 3.

Таблица 3

Зависимость значений потенциала ионизации от заряда ядра атома

Элемент	Заряд ядра атома	Энергия ионизации, эВ/атом
<i>p</i> -элементы		
As	33	9,81
Sb	51	8,64
Bi	83	7,29
<i>d</i> -элементы		
V	22	6,74
Nb	41	6,88
Ta	73	7,88

Уменьшение потенциалов ионизации в подгруппах *s*- и *p*-элементов связано с увеличением радиусов атомов при аналогии их электронных структур.

Увеличение энергии ионизации в подгруппах *d*-элементов обусловлено тем, что при значительном росте заряда ядра радиус атома почти не изменяется.

Сродство к электрону – количество энергии, которая выделяется (или поглощается) при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательный ион.

Сродство к электрону выражается в кДж/моль или в эВ/атом. Сродство к электрону служит мерой окислительной активности атома: чем больше сродство атома элемента к электрону, тем более сильным окислителем он является.

В периоде слева направо величины сродства к электрону увеличиваются. Наибольшим сродством к электрону обладают *p*-элементы VII группы. В главных подгруппах с увеличением заряда ядра элементов сродство к электрону снижается.

Для оценки способности атомов к присоединению и отдаче электронов введено понятие *электроотрицательность*. Под электроотрицательностью понимают величину, количественно характеризующую способность атома присоединять или отдавать электроны при образовании химической связи.

Мерой электроотрицательности служит полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности атома элемента, тем сильнее выражены его окислительные свойства. Элемент же, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства.

Вместо абсолютных значений электроотрицательности часто используют значения относительной электроотрицательности (ОЭО), принимая за единицу электроотрицательность лития.

В периодах с увеличением заряда ядра величины ОЭО элементов возрастают.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атомов значения величины ОЭО уменьшаются. Например, в подгруппе галогенов самым активным окислителем является фтор.

Для сравнения свойств соединений элементов пользуются относительными величинами радиусов и условными зарядами их

ионов. За единицу сравнения приняты радиусы ионов O^{2-} (0,132 нм) и F^{-} (0,133 нм).

Понятие об ионных радиусах во многих случаях является условным, так как многозарядных элементарных ионов практически не существует. Величины ионных радиусов, так же как и атомных, являются периодической функцией зарядов ядер. В периодах и группах закономерность изменения ионных радиусов такая же, как и атомных.

Если в периодах периодической системы химические и физические свойства простых и сложных соединений изменяются, как правило, периодически, то в группах изменение свойств химических соединений может быть как монотонным, так и периодическим.

При рассмотрении групп и подгрупп периодической системы следует учитывать, что для элементов каждой из групп и подгрупп характерно закономерное изменение свойств. Утверждение, что все элементы одной группы сходны, неверно. Сверху вниз в группе и подгруппе усиливаются основные свойства их соединений. Например, среди элементов главной V подгруппы (N, P, As, Sb, Bi) азот – типичный неметалл, фосфор – неметалл с менее ярко выраженными неметаллическими свойствами. Мышьяк уже амфотерен, он проявляет и в форме простого вещества, и в форме сложных соединений, как металлические и основные, так и неметаллические и кислотные свойства.

У сурьмы преобладают металлические (в соединениях) свойства, а у висмута – типичного металла – амфотерность соединений почти не проявляется. Таким образом, в этой группе происходит переход от типичного неметалла азота к типичному металлу висмуту. Такая закономерность проявляется в той или иной степени во всех группах и подгруппах периодической системы. Изучение неорганической химии сводится как раз к распознаванию таких закономерностей. При этом нужно всегда помнить, что аналоги не являются простым повторением предшествующих элементов.

В пределах периода от начала к концу металлические свойства элементов ослабевают, т. е. элементы начала периодов обладают более выраженными металлическими свойствами, чем элементы второй половины больших периодов.

В периодической зависимости от заряда ядра находятся и свойства соединений, образуемых химическими элементами. Например, в ряду гидроксидов элементов III периода радиусы ионов, образующих гидроксиды, уменьшаются, заряды их увеличиваются, и в группировке Э–О–Н связь Э–О становится менее полярной, а связь О–Н – более полярной. За счет этого ослабевают основные свойства гидроксидов, нарастают кислотные. В следующем периоде первый элемент снова образует сильное основание и порядок изменения свойств гидроксидов повторяется.

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄
сильное основание	основание средней силы	амфотерный гидроксид	слабая кис- лота	кислота средней си- лы

H₂SO₄ и HClO₄
сильные кислоты

В главной подгруппе V группы сверху вниз свойства гидроксидов изменяются от кислотных HN⁺³O₂ и H₃P⁺³O₃, через амфотерные As⁺³(OH)₃, Sb⁺³(OH)₃ к основным Bi⁺³(OH)₃. Подобная закономерность обусловлена увеличением в подгруппе радиусов ионов при постоянном их заряде.

Периодическое изменение свойств солей, гидридов зависит от свойств образующих эти соединения элементов. Например, в I главной группе периодической системы сверху вниз от Li к Cs монотонно понижается t плавления щелочных металлов. Температура плавления галогенов также изменяется монотонно, но в противоположном направлении.

У галогенидов щелочных металлов эти две закономерности как бы накладываются друг на друга и получается экстремум, смещающийся в ряду щелочных металлов и галогенов, образующих ту или иную соль. Изменение характера химической связи и типа кристаллической решетки в ряду LiF – CsI приводит к некоторой периодичности в изменении свойств галогенидов. Интересно отметить также, что свойства гидридов в ряду элементов от хлора к йоду и от серы к теллуру изменяется монотонно. Однако хорошо известно явление вторичной периодичности, наблюдаемое у кислородных соединений галогенов, кислородных соединений элементов подгрупп серы и др.

Таким образом, свойства химических соединений, определяющиеся строением наружных электронных уровней, для однотипных соединений в группах изменяются монотонно.

Если же в образование химических связей вовлекаются внутренние электронные слои (как у атомов галогенов в кислородных соединениях), то у соединений элементов с завершенным или почти завершенным 18-электронным слоем обнаруживается скачкообразное изменение свойств по сравнению с их легкими аналогами, не имеющими 18-электронных оболочек. Например, для кислородных соединений галогенов стабильность и число кислородных соединений растут от фтора к хлору, затем уменьшаются к бром и снова растут к йоду. В целом свойства соединений элементов, как и простых веществ, являются периодической функцией зарядов ядер атомов.

«По-видимому, периодическому закону – будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает», – Д. И. Менделеев.

Главный вывод, который можно сделать, рассмотрев современное состояние периодического закона Д. И. Менделеева, состоит в следующем. Периодический закон – великое обобщение результатов изучения свойств химических элементов. Он имеет огромное философское значение, так как устанавливает связь между всеми химическими элементами природы, в том числе и теми, которые получены на Земле искусственно, но, вероятно, синтезируются естественным образом в Космосе. Настоящая история химии началась с открытия периодической системы элементов. Периодический закон – руководящее начало в изучении неорганической химии.

3. РАСПРОСТРАНЁННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И КОСМОСЕ (семинарское занятие)

Темы домашних заданий для написания рефератов:

1. Какие факторы влияют на распространённость химических элементов?
2. Строение и химический состав Земли и земной коры.
3. Распространённость элементов в земной коре по В. М. Гольшмидту.
4. Распространённость элементов в земной коре по А. Е. Ферману.
5. Формы нахождения химических элементов в земной коре.
6. Нахождение элементов в космосе.
7. Сравнительный химический состав атмосферы, литосферы, морской и речной воды, живых организмов.

На занятии студенты выступают с сообщениями по рефератам в форме докладов и презентаций.

Материал для обсуждения по теме семинара:
Д. И. Менделеев в своём труде «Основы химии» (т. 1, 1947 г. с. 105) писал: «На земной поверхности нет другого элемента, столь распространенного, как кислород в его разнообразных соединениях».

Распространённость элемента есть функция прочности ядра, а миграция атомов самым тесным образом связана с электронной оболочкой атомов элементов.

Строение Земли неоднородно.

Земля по существу является закрытой химической системой, она имеет постоянную массу и обменивается с окружающей средой (космосом) только энергией. Все естественные процессы, протекающие на Земле, подчиняются второму началу термодинамики для закрытых систем.

Масса единичного химического элемента на Земле практически постоянна.

Все ресурсы, кроме расходуемых для производства энергии, потенциально возобновляемы.

Многие элементы распределены в коре не равномерно, а в виде залежей руд.

На сегодня учеными представлено и разработано несколько моделей строения и состава Земли: по В. М. Гольшмидту,

по Г. Вашингтону, по А. Ф. Капустинскому, по А. Е. Ферману, по Б. Мэйсону (табл. 4) и др.

Таблица 4

Оболочки Земли по Б. Мэйсону

Название оболочки	Мощность, км	Объем, 10^{27} , см^3	Средняя плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Масса, 10^{27} г.	Масса, %
1. Атмосфера	–	–	–	0,000005	0,00009
2. Кора	30	0,015	2,8	0,043	0,7
3. Мантия	2870	0,892	4,5	4,054	67,8
4. Ядро	3471	0,175	10,7	1,876	31,5
Земля в целом	6371	1,083	5,52	5,974	100,00

Земная кора – это самый верхний слой Земли толщиной в 16–20 км.

Модели строения Земли

I – по Гольдшмидту (1922 г.); II – по Вашингтону (1925 г.); III – по Капустинскому (1956 г.); IV – по Ферману (1933 г.)

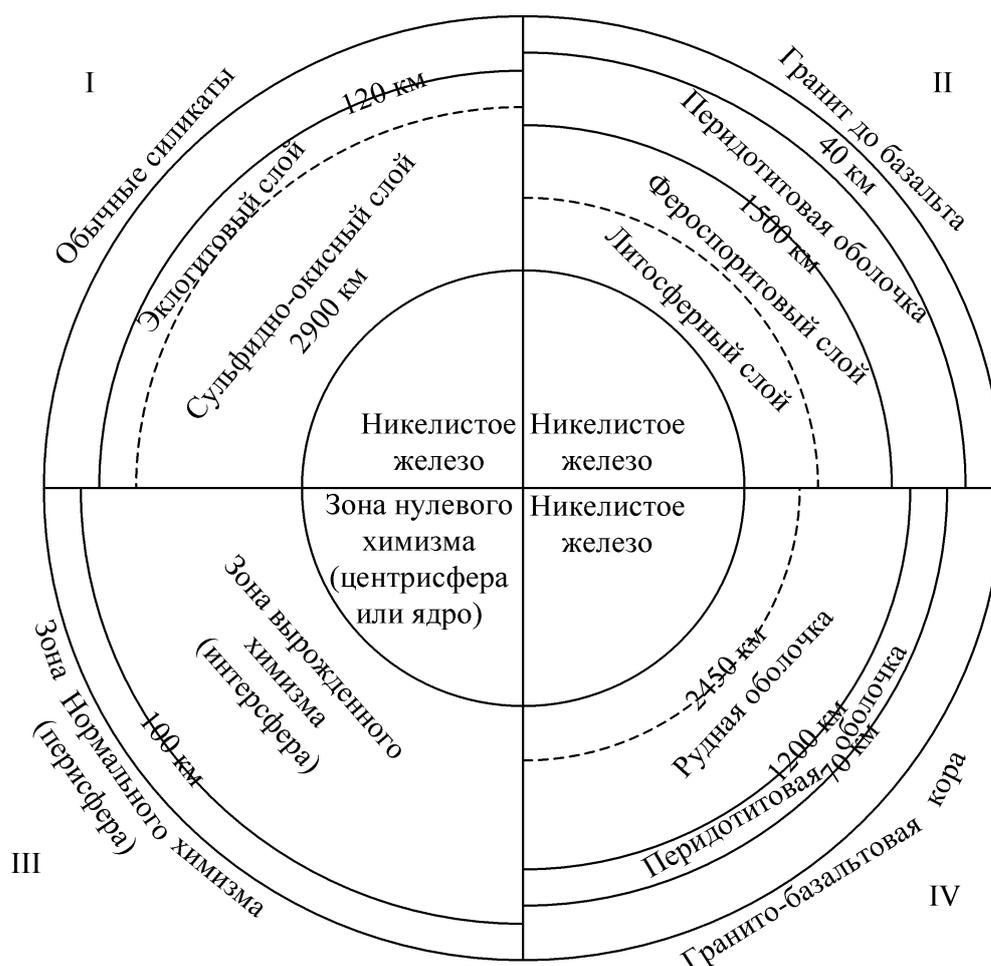


Рис. 16. Модели строения земли по В. М. Гольдшмидту, Г. Вашингтону, А. Ф. Капустинскому, А. Е. Ферману

Первая таблица распространенности некоторых элементов в земной коре была составлена американским ученым *Ф. У. Кларком (1847–1931) в 1889 г.*

В 1924 г. появилась вторая такая же таблица, составленная *Ф. У. Кларком совместно с Г. Вашингтоном* (охватывала около 50 элементов). В честь *Ф. У. Кларка* содержание элемента в земной коре измеряется в особых единицах – кларках (по предложению *А. Е. Ферсмана*).

В 1924 г. классификация распространенности химических элементов была предложена *В. М. Гольдшмидтом*.

По *В. М. Гольшмидту* все элементы таблицы *Д. И. Менделеева* подразделяются на четыре геохимические группы:

1. Литофильные элементы или (оксифильные) – элементы горных пород, имеют специфическое сродство с кислородом и в условиях земной коры образуют минералы – кислородные соединения (оксиды, гидроксиды, соли кислородных кислот, оболочка их ионов 8-ми электронная, построенная по типу атомов инертных газов). К литофильным относятся – 54 элемента.

2. Халькофильные элементы имеют склонность давать природные соединения с серой и ее аналогами: селеном и теллуrom. Внешняя оболочка их катионов характеризуется 18-электронной конфигурацией. В природе образуют сульфиды, селениды, теллуриды. Легко переходят в самородное состояние. Пример: *Cu, Zn, Pb, Cd* (от названия халькос – медь).

3. Сидерофильные элементы (железо) – растворяются в железных расплавах и дают сплавы с железом. Большинству сидерофильных элементов свойственно самородное состояние. Они представлены атомами, которые дают переходные ионы 9-17 электронная конфигурация на внешней оболочке. Имеют специфическое сродство с мышьяком.

4. Атмофильные элементы (пар, испарение) элементы земной атмосферы. Атомы их имеют электронную конфигурацию инертных газов (2 и 8-электронную).

В особую группу выделяются элементы **биофильные**, склонные концентрироваться в живых организмах.

Что касается Земли, то:

- *атмофильные* – входят в состав земной атмосферы,
- *литофильные* – литосфера и большая часть мантии,
- *халькофильные* – концентрируются в сульфидной оболочке,

– *сидерофильные* – образуют металлическое ядро нашей планеты.

В 1925–1930 гг. была опубликована сводная таблица распространенности элементов **В. И. Вернадским**.

В 1929–1932 гг. над таблицей распространенности элементов работал **Гевеши**.

В 1932 г. таблица распространенности была предложена **Ирен и Вальтер Ноддаками**.

В 1933–1939 г. над таблицей распространенности работал **А. Е. Ферсман**.

В 1949 г. таблица распространенности была предложена **А. П. Виноградовым**.

Таблица В. И. Вернадского *выгодно отличалась от других тем, что учитывала содержание элементов не только в литосфере, но и в гидросфере, атмосфере и биосфере.*

Так же как и таблица В. М. Гольдшмидта, таблица А. Е. Фермана содержала сведения о 88 элементах. *Огромная заслуга этого ученого состояла в том, что он связал распространенность элементов в земной коре с их местом в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и показал ее периодическую изменяемость в зависимости от порядкового номера элемента (заряда ядра атома).* Распространенность элементов есть функция прочности ядра, а миграция атомов самым тесным образом связана с электронной оболочкой атомов элементов (*Закон геохимии*).

По этому поводу А. Е. Ферман писал: «Трудно найти для геохимии, среди обобщений природы другой закон, который был бы столь плодотворным в ее исканиях, трудно найти другое эмпирическое правило, которое бы заключало в себе так много глубокого теоретического и практического смысла».

А. Е. Ферман сделал ряд выводов:

– *во-первых*, наиболее распространенным являются легкие элементы, менее распространенными – тяжелые;

– *во-вторых*, более распространенными являются элементы с четными порядковыми номерами (86 % весовых), менее распространены элементы с нечетными порядковыми номерами (14 % весовых).

Самый распространенный элемент земной коры:

O – 49%, Si – 26%, вместе они составляют 75% или 3/4 земной коры.

Об этом же говорит и правило Гаркинса (1917 г.). В земной коре, как и на Земле, наблюдается резкий дефицит легких газов – H₂, He, N₂, Ne.

Благородные газы – элементы вторичного происхождения, образуются из радиоактивных элементов, которые мало распространены и дать большого количества благородных газов не могут.



При переходе сверху вниз по подгруппе распространенность элементов в ней, как правило уменьшается.

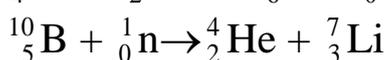
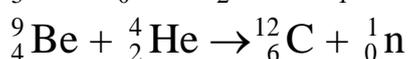
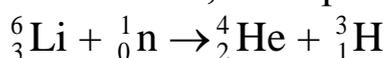


Таблица 5

Общий химический состав Земли (в % мас.)

Элемент	По г. Вашингтону	По П. Ниггли	По А. Ферману	По Б. Мейсону
Fe	39,76	36,9	37,9	35,39
O	27,71	29,3	28,56	27,79
Si	14,53	14,9	14,47	12,64
Mg	8,69	6,73	11,03	17,00
Ni	3,16	2,94	2,96	2,70
S	0,64	0,73	1,44	2,74
Ca	2,54	2,29	1,38	0,61
Al	1,79	3,01	1,22	0,44
Na	0,39	0,90	0,52	0,14
Cr	0,20	0,13	0,26	0,01с
Co	0,23	0,18	0,06	0,20
P	0,11	0,15	0,12	0,03
K	0,14	0,29	0,15	0,07
Ti	0,02	0,54	–	0,04
Mn	0,07	0,14	0,18	0,09

Самые распространенные элементы на Земле: Fe, O, Si, Mg, Ni.

Моноизотопные ${}_{9}^{19}\text{F}$ – 100%, ${}_{25}^{55}\text{Mn}$ – 100%, ${}_{53}^{127}\text{I}$ – 100%)

Полиизотопные ${}_{8}^{16}\text{O}$ – 99,759%, ${}_{8}^{17}\text{O}$ – 0,037%, ${}_{8}^{18}\text{O}$ – 0,204%.

Моноизотопных элементов 26: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Rb, Y, Nb, Rh, In, I, Cs, La, Pr, Tb, Ho, Lu, Ta, Re, Au, Bi.

В нечетных группах периодической системы расположены либо моноизотопные, либо диизотопные элементы, в то время как в четных группах находятся исключительно полиизотопные элементы, причем при переходе в подгруппе, сверху вниз полиизотопность элементов всегда увеличивается

Таблица 6

**Количество стабильных изотопов
в главных подгруппах четных групп**

Под- группа II A	Коли- чество изото- пов	Под- группа IVA	Коли- чество изото- пов	Под- группа VI A	Коли- чество изото- пов	Под- группа VIII A	Коли- чество изото- пов
Be	1	C	2	O	3	He	2
Mg	3	Si	3	S	4	Ne	3
Ca	6	Ge	4	Se	6	Ar	3
Sr	4	Sn	10	Te	7	Kr	6
Ba	7	Pb	4	—	—	Xe	9

Среди изотопов одного и того же элемента наиболее распространены, как правило, изотопы с четным массовым числом. Так, на долю изотопа

^{16}O приходится: 99,759%, ^{18}O – 0,204%, ^{17}O – 0,037%.
 ^{32}S – 95,0%, ^{33}S – 0,76%, ^{34}S – 0,014%.

Ядра элементов с нуклонами 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126. Si (14p + 14n), Ca (20p + 20n) являются «дважды магическими» и, очевидно, особенно прочными, а следовательно, и широко распространенными в земной коре.

Из металлов в самородном состоянии встречаются такие, которые имеют положительные электродные потенциалы и находятся в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода.

Из окислительных элементов в свободном состоянии встречаются C, N, O, S, Se, Te, в свободном состоянии встречаются и благородные газы.

Во всех оболочках Земли в состоянии крайнего рассеяния присутствуют радиоактивные элементы.

Радиоактивные ядра нашей планеты могут быть подразделены на первичные и вторичные.

Таблица 7

Первичные радиоактивные элементы Земли

Радиоактивный элемент	Тип распада	Период полураспада, лет	Распространённость изотопа	Стабильный продукт
238 И	α, β	$4,51 \cdot 10^9$	99,28	206 Pb, 4 He
235 И	α, β	$7,13 \cdot 10^8$	0,71	207 Pb, 4 He
232 Th	α, β	$1,39 \cdot 10^{10}$	100,0	208 Pb, 4He
40 К	β, κ	$1,27 \cdot 10^9$	0,012	40 Ca, 40Ar
50 V	β, κ	$6 \cdot 10^{15}$	0,24	50 Cr, 50Ti
87 Rb	β	$5 \cdot 10^{10}$	27,8	87 Sr
115 In	β	$5 \cdot 10^{14}$	95,7	115 Sn
123Te	κ	$1,2 \cdot 10^{13}$	0,87	123 Sb
138 La	κ, β	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,089	138 Ba, 138 Ce
142 Ce	α	$5 \cdot 10^{15}$	11,07	138 Ba
144 Nd	α	$2,4 \cdot 10^{15}$	23,85	140 Ce
152 Sm	α	$1,1 \cdot 10^{11}$	14,97	148 Nd
152 Gd	α	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,20	148 Sm
176 Lu	β	$3 \cdot 10^{10}$	2,59	176 Hf
174 Hf	α	$2 \cdot 10^{15}$	0,18	170 Vb
187 Re	β	$6 \cdot 10^{910}$	62,9	187 Os

Таблица 8

Вторичные радиоактивные изотопы

Изотопы	Период полураспада	Общее количество
3 H тритий	12,3 лет	3,5 кг
10 Be радиобериллий	2,7 млн. лет	430 т
14 C радиоуглерод	5730 лет	54 т
22 Na радионатрий	2,6 лет	1,2 кг
26 Al радиоалюминий	0,74 млн. лет	1,7 т
32 Si радиокремний	700 лет	1 кг
36 Cl радиохлор	0,31 млн. лет	15 т
39 Ar радиоаргон	260 лет	22 кг

Если сравнить количество наиболее распространенного ^{10}Be – 430 т с общей массой земли – $5,974 \cdot 10^{21}$ т, то станет совершенно очевидно, насколько ничтожную массу вещества Земли составляют вторичные радиоизотопы.

Радиоактивность сосредоточена преимущественно в периферических частях ее и по направлению к центру быстро убывает.

Земная кора слагается из следующих наиболее прочных и малорастворимых соединений:

1. **Оксиды металлов** со степенью окисления:

+ 2 – CuO

+3 – Al₂O₃, Bi₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃

+4 – SnO₂, TiO₂, ThO₂, MnO₂, SiO₂, CO₂.

Многие оксиды могут быть **смешанными** (Fe₃O₄, U₃O₈, Fe(CrO₂)₂, Mn₃O₄) и давать по несколько **полиморфных модификаций** (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂). Общее число **природных оксидов** достигает **400**.

2. **Сульфиды металлов**, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов между цинком ($E^0 = -0,763$ В) и ртутью ($E^0 = 0,850$ В) ZnS, CdS, FeS₂, CoS, NiS, PbS, HgS, CuS, Cu₂S, Ag₂S, MoS₂, 4Ag₂S·CoS₂. **Сульфидных минералов** открыто **около 280**.

3. **Широко распространены хлориды** легких металлов (NaCl, KCl, NaCl·KCl, MgCl₂, CaCl₂) **значительно меньше фториды** (CaF₂, Na₃[AlF₆]) и **бромиды** главным образом в морях.

4. **В очень больших количествах** встречаются **силикаты и алюмосиликаты** легких металлов:

альбит – Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂

ортоклаз – K₂O·Al₂O₃·6SiO₂

анортит – CaO·Al₂O₃·2SiO₂

бариевый полевой шпат – BaO·Al₂O₃·2SiO₂

лейцит – K₂O·Al₂O₃·4SiO₂

сподумен – Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂

калиевая слюда – K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O т. д.

5. **Значительно менее распространены карбонаты и сульфаты** легких металлов: Na₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, SrCO₃, BaCO₃, Na₂SO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, MgSO₄.

6. **Наконец, есть элементы, которые совершенно не образуют собственных минералов** (рубидий, индий, иттрий, гафний) или образуют их мало: **цезий – 3, кадмий – 3, галлий – 1, скандий – 2, германий – 5, бром – 4, йод – 1, рений – 2**.

Есть элементы, которые сравнительно мало распространены, но способны концентрироваться в земной коре, а поэтому образуют собственные месторождения.

К ним относятся: свинец – $1,6 \cdot 10^{-3}\%$, медь – $0,01\%$, хром – $0,02\%$, олово – $4 \cdot 10^{-3}\%$ и др.

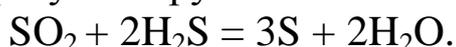
Все минералы могут быть разделены на два типа – первичные и вторичные:

Первичные образовались в момент становления земной коры и остаются в своей основной массе без существенного изменения до настоящего времени. К таким минералам относятся апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, алюмосиликаты, сульфиды и др.

Вторичные минералы образовались позже, в результате разрушения первичных минералов под действием тепла, углекислого газа, кислорода и жизнедеятельности животных и растительных организмов, к ним относятся такие минералы, как NaCl , KCl , Na_2CO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_2SO_4 , PbSO_4 , NaNO_3 , Al_2O_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , BaSO_4 , сера, каменный уголь, нефть, природный газ и т. д.

Процесс образования вторичных минералов очень длительный: он совершается на протяжении сотен тысяч и миллионов лет, никогда не прекращается, изменяются лишь его масштабы.

При вулканических извержениях выделяются SO_2 и H_2S . Попадая в атмосферу они начинают взаимодействовать и образуют серу:



Миграция элементов происходит в результате растворения веществ и выноса их в море, испарения воды, почвенной эрозии, сдвигов земной коры, деятельности человека и т. д.

Изучая распространенность сейсмических волн в разных точках Земли, ученые пришли к выводу, что Земля в целом имеет иной состав по сравнению с земной корой, где самый распространенный элемент O – 49%, Si – 26%, вместе составляют 75% или 3/4.

Земная кора, %

O – 49,13

Si – 26,0

Al – 7,45

Fe – 4,2

Ca – 3,25

Na – 2,4

Mg – 2,35

K – 2,35

H – 1

Ti, C, Cl и др. – 1,87

Земля, %

Fe – 35,39

O – 27,79

Si – 12,64

Mg – 17,00

S – 2,74

Ni – 2,7

В составе Земли на 1 место выходит железо, а кислород на 2 место.

Не будь на Земле в таком изобилии водорода и кислорода, её не покрывали бы обширные океаны и моря; не будь так много кремния, магния, железа – в земной коре не преобладали бы железо-магнезиальные силикаты. А не окажись на нашей планете достаточно углерода, на ней не возникли бы состоящие в основном из белков живые существа.

Таблица 9

**Формы нахождения химических элементов в земной коре
по степени их подвижности**

Форма нахождения	Примеры	
	Химические элементы и их соединения	Геологическая обстановка
1	2	3
Газообразная	O ₂ , N ₂ , CO ₂ , H ₂ S, CH ₄ , Rn, He, Ar	Подземная и наземная атмосферы, природные воды, живое вещество
Хорошо растворимые соли и их ионы в растворах	NaCl, Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , ZnSO ₄ , CuSO ₄ , Na ⁺ , Cu ²⁺	Почва, кора выветривания, континентальные отложения и озера сухих степей и пустынь. Грунтовые воды районов с сухим климатом, глубокие горизонты подземных вод, соляные месторождения
Трудно растворимые соли и их ионы в растворах	CaCO ₃ , CaSO ₄ ·2H ₂ O, CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , PbSO ₄	Почвы, кора выветривания и континентальные отложения степей и пустынь, частично зона окисления сульфидных месторождений, грунтовые воды
Элементы в телах живых организмов (растения, животные, микроорганизмы)	Белки, жиры, углеводы, витамины и др. органические соединения состоящие из С, Н, О, N и в меньшей степени из S, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn	Районы с теплым влажным климатом, тайга, степи, тундра, пустыни. Моря и океаны, глубокие горизонты подземных вод
Коллоидные осадки и растворы	Гумусовые вещества, коллоидные осадки гидроксидов Fe, Mn, Si, Al, глинистые минералы	Почва, кора выветривания и илы водоемов

1	2	3
Межблочная форма в нарушениях кристаллов	U-уран	Горные породы
Элементы в узлах кристаллических решеток минералов	Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg	Минералы горных пород

Из приведенных примеров видно, что распространенность элементов в земной коре является определяющим фактором для химии Земли, для жизни животных и растительных организмов, для народного хозяйства в целом.

Только потому, что кислород является самым распространенным элементом земной коры, он входит в состав свыше 1200 минералов, многие из которых являются главной составной частью горных пород (кремнезем, силикаты, алюмосиликаты) и гидросферы (вода).

Кислород участвует во многих производственных процессах (горение, гниение, брожение, получение Me, кислот, щелочей, очистка природных вод и т. д.). Естественно, что определяющим фактором для жизни на Земле, успешного развития техники и промышленности является распространенность и формы нахождения не только кислорода в земной коре, но и ряда других элементов: H, C, N, Fe, P, Na, K, Ca, Mg, Si, Zn, Cl, F, S, Al. Если подсчитать общее содержание этих элементов в земной коре, то мы получим очень внушительную цифру – 99%.

На долю самых распространённых 8 элементов земной коры: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, приходится 90%.

А какова роль остальных элементов? Если ответить коротко одним словом – второстепенная, если несколько распространеннее, можно сказать, что многие из них весьма необходимы, большинство же других, хотя и находят разнообразное применение, но не играют решающего значения и могут быть заменены другими элементами и их соединениями. Содержание различных элементов в природных объектах колеблется в широких пределах.

На Земле и в космосе элементы распространяются по-разному. Преобладающие элементы на нашей планете – кислород и кремний, тогда как в космосе – водород и гелий. С чем связано такое различие? На протяжении миллиардов лет

Земля испытывала сложную химическую эволюцию. Значительная часть элементов, существующих в газообразном состоянии (водород, благородные газы), почти совсем улетучились из земной атмосферы.

Заметна и общая закономерность: уменьшение содержания элементов по мере роста заряда ядра атома и на Земле и в Космосе.

Планетное семейство Солнечной системы принято делить на две группы:

– планеты **внутренние**, ближайšie к солнцу (**Меркурий, Венера, Земля и Марс**);

– планеты **внешние** (**Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун, Плутон**).

Судят о составе планет по их плотности. Особенно высока плотность у внутренних планет: $3,3 \text{ г/см}^3$ – силикатные и $7,2 \text{ г/см}^3$ – металлические.

Все планеты солнечной системы имеют оболочечное строение и состоят из оболочек разной плотности.

Уран и Нептун имеют более высокие плотности, чем Юпитер или Сатурн. Вероятно, водорода и гелия в их составе меньше. Считается, что строение этих двух планет сходно, они состоят из каменного ядра, мощной ледяной оболочки и обширной атмосферы.

Вблизи Солнца остывание первичного газа происходило медленно, а дальше от него шло быстрее. Поэтому расположенные ближе к Солнцу внутренние планеты образовались преимущественно из вещества, обогащённого металлическим железом, которое в условиях высоких температур не окислялось.

Внешние планеты Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун возникли из веществ, остывших и сконденсировавшихся в последнюю очередь (металлы не входят в их состав, поэтому ядра у внешних планет не металлические).

Все внутренние планеты имеют твердые верхние оболочки, сложенные преимущественно из базальтов. Венера и Земля имеют также определенные участки коры, сложенные гранитным материалом, который богат кремниевой кислотой и залегает на базальтовом основании. Все эти верхние оболочки на сотни миллионов лет моложе, чем остальные части планет.

Они образовались тогда, когда под влиянием радиоактивного тепла из первичных мантий выплавлялись легкоплавкие минералы. Базальтовые потоки залили поверхность планет, затем застыли и образовали кору, а выделившиеся вместе с ними газы и пары воды – атмосферу и гидросферу. Гранитная магма выплавлялась позже из базальтовой.

Меркурий ввиду своей малой массы и высокой температуры поверхности рассеял свои летучие вещества, которые могли выделяться наружу в процессе выплавления глубинного материала.

Венера наиболее массивная, удержала обширную атмосферу, на 97% сложенную углекислым газом. Атмосфера Венеры в небольшом количестве содержит пары воды.

На Земле в процессе выделения газов из мантии при её плавлении на поверхность поступали пары воды, углекислый газ и некоторое количество азота. При охлаждении и конденсации водяных паров образовались массы жидкой воды, создавшей океаны и моря. Первичная атмосфера, сложенная преимущественно углекислым газом, в последствии превратилась в азотно-кислородную под влиянием фотосинтеза. Углекислый газ переходил в морскую воду и, реагируя с кальцием и магнием, образовал широко распространенные карбонатные осадочные породы – доломиты и известняки. Другая часть углекислого газа поглощалась в процессе фотосинтеза. При этом освобождался кислород, поступающий в атмосферу, а углерод сосредоточился в органических веществах, рассеянных в осадочных породах, а также в месторождениях каменного угля, горючих сланцев и нефти.

На Марсе, поверхность которого получила мало летучих веществ, атмосфера образована углекислым газом, часть которого совместно с парами воды периодически замерзает, образуя белые покровы в полярных областях планеты.

Гигантские внешние планеты захватили много легких газов и оделись мощными водородно-гелиевыми атмосферами. На их поверхность выпадали огромные массы космического снега, образовав ледяные панцири.

На основе спектроскопии с конца 19 века зарегистрировано более 2 млн. спектров примерно 15 тысяч звёзд и Солнца. Спектральный анализ Солнца и звёзд, многообразные анализы

метеоритов позволили выявить общую картину космической распространенности элементов.

На основе их изучения сделан вывод о том, что всюду во Вселенной существуют одни и те же химические элементы.

В космическом пространстве распространённость элементов убывает с увеличением их порядкового номера в периодической системе Д. И. Менделеева. Элементы с чётными номерами более распространены, чем с нечётными.

Таблица 10

Содержание во вселенной некоторых из наиболее распространённых элементов (относительно атомов водорода)

Атомы	Относительное содержание (число атомов)	Атомы	Относительное содержание (число атомов)
Водород	10000000	Аргон	42
Гелий	1400000	Алюминий	19
Кислород	6800	Кальций	17
Углерод	3000	Натрий	17
Неон	2800	Фосфор	3
Азот	910	Калий	0,8
Магний	290	Литий	0,003
Железо	80		

Изучение метеоритов показало, что их можно разделить на три типа:

- 1) железные, состоящие из железа – 92% и никеля – 8%;
- 2) железо-каменные;
- 3) каменные.

Естественно предположить, что железные метеориты – это осколки центральных частей небесных тел, железо-каменные – средних и каменные – внешних частей небесных тел.

Данные исследования указывают на то, что все небесные тела состоят из тех же элементов, что и Земля.

На Луне к настоящему времени обнаружено 79 элементов, на Солнце – более 65 элементов. Вследствие того, что условия образования Земли, Луны и Солнца были различными, состав их достаточно различен. Это особенно касается Солнца, масса которого в основном состоит из водорода – 50% и гелия – 40%, а на остальные элементы приходится только – 10%.

Состав лунной поверхности значительно ближе к составу земной коры, но и здесь существенное отличие. В повышенном

количестве лунные породы содержат Fe, Ti, Mg, Ca, РЗЭ (кроме европия), но зато там несколько меньше кислорода, кремния, алюминия, натрия, калия, галогенов и некоторых других элементов.

Космические тела и земная кора, имея различное количественное содержание тех или иных элементов, несколько различаются и по минералогическому составу. При изучении метеоритов, например, выяснилось, что в основном они слагаются из тех же минералов, что и земная кора, но в них встречаются и такие минералы, которых нет в земной коре. К ним относятся: карбид железа Fe_3C , нитрид титана TiN , хлорид железа (II) FeCl_2 , фосфиды кобальта и никеля Co_3P_2 , Ni_3P_2 , фосфид магния Mg_3P_2 , сульфиды кальция и марганца CaS , MgS , сульфохромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrS}_2)_2$ и т. д.

Объяснить это обстоятельство можно тем, что кристаллизация космического вещества происходила при большом недостатке элементарного кислорода и полном отсутствии воды, при наличии которых они обязательно превратились бы в минералы другого состава и стали бы сходными с минералами, встречающимися в земной коре.

Луна отличается от Земли и по своему строению. Исследования последних лет показали, что средняя плотность Луны и лунных пород мало отличны, а это говорит о том, что металлическое ядро у Луны отсутствует и почти все железо находится в связанном состоянии (в виде FeO), равномерно распределяясь по всей массе спутника.

В настоящее время геохимия стремится познать особенности не только химии Земли, но и химии космоса, решить проблему происхождения элементов и их возможного количества. Кроме того, геохимия сейчас решает и чисто практические задачи, так как с помощью ее методов проводят разведку полезных ископаемых, выявляют регионы, обедненные тем или иным микроэлементом, изучают скорость истощения ресурсов.

Металлов в земной коре (тонн):

Fe – $8,8 \cdot 10^{15}$

Al – $1,5 \cdot 10^{16}$

Zn – $2,4 \cdot 10^{13}$

Cu – $1,8 \cdot 10^{13}$

Sn – $7,0 \cdot 10^{12}$

Pb – $3,0 \cdot 10^{12}$

Mo – $2,7 \cdot 10^{12}$

Минералы земной коры:

Мрамор – CaCO_3	Кварц – SiO_2	Гипс – $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Галит – NaCl	Малахит – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Корунд – Al_2O_3
Пирит – FeS_2	Халькопирит – CuFeS_2	Гематит – Fe_2O_3
Флюорит – CaF_2		

За последние годы проявляется высокая скорость истощения резервов:

Au, Hg, Sn, Ag, Zn, Pb, C (нефть, газ), W, U, Cu, Sb, Al.

Значительно меньше скорость истощения:

Mo, Mn, Co, Ni, Ti, Fe, Cr, P, K, C (в угле и горючих сланцах).

Гидросфера – океаны, моря, реки, озера, водохранилища, болота, подземные воды, ледники, снежные покровы.

Водная гладь покрывает 71% земной поверхности ($36,3 \cdot 10^7 \text{ км}^2$).

Основная часть гидросферы:

– мировой океан, в котором 94–97% всех запасов воды,

– на 2 месте – ледники,

– 3 место – грунтовые воды,

– реки, озера, атмосферная вода – объем их невелик.

Химический состав гидросферы: вода + твердые вещества + газы:

Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , I^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , NO_3^- , SiO_2 , CO_2

Состав морской воды, %

O – 86,82	S – 0,088	Sr – 0,001
H – 10,72	Ca – 0,04	B – 0,0004
Cl – 1,89	K – 0,04	F – 0,0001
Na – 1,056	Br – 0,006	Si – 0,00005
Mg – 0,14	C – 0,002	Rb – 0,00002

В морской воде ≈ 35 г соли на 1 кг воды, больше ионов Na^+ и Cl^- (1%)

15 химических элементов составляет 99,99% массы морской воды, остальные 74 элемента $\approx 0,01\%$.

В Кировской области: – общая протяженность рек – 66,650 км,

– свыше 1 тыс. озер (14812 га)

– пруды, водохранилища (12994 га),

– болот (150–200 га).

Атмосфера – это область вокруг Земли, в которой газовая среда вращается вместе с Землей как единое целое.

Атмосфера имеет вторичное происхождение и слоистое строение.

Состав атмосферы (тропосфера): $\approx 99\%$ азот и кислород, 1% углекислый газ и благородные газы.

Химический состав атмосферного воздуха (%):

$N_2 - 75,7$; $O_2 - 23,01$; углекислота – $0,03$; $H_2 - 0,03$; $Ar - 1,28$; $Ne - 0,00125$; $He - 0,00007$; $Kr - 0,0003$; $Xe - 0,00004$;

Примеси: O_3 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 , CO , H_2O , I_2 .

Приблизительно в 90 км от поверхности Земли содержание газов постоянно.

Микроэлементный состав живых организмов

В состав клеток живых организмов входит около 70 химических элементов периодической системы.

Химические элементы образующие живой организм делят на три группы: **макроэлементы** от 80 до 0,01%: O, C, H, N, P, K, S, Cl, Ca, Mg, Na.

На долю водорода, кислорода, углерода и азота приходится около 98% живого вещества. Эти элементы вместе с серой и фосфором называют биоэлементами.

Вторая группа – микроэлементы, содержание их в живых организмах от 0,01 до 0,000001%: Fe, I, Zn, F, Co, Se, Cr, B, Mo, Mn и др.

Третья группа – ультрамикроэлементы: их содержание в живых организмах менее 0,000001%: Ag, Hg, Au, Ti, Ni, V.

Элементы второй и третьей группы составляют менее 1–2% живого вещества. Однако они очень нужны живому организму, так как входят в состав жизненно важных соединений: ферментов, витаминов, гормонов и др.

Ферменты – это биологические катализаторы.

Таблица 11

Катализ ферментов некоторыми элементами

Фермент	Микро- и макроэлементы, активизирующие фермент
Карбоксилаза	Mn, Co, Cu, Fe, Ca, Zn
Полипептидаза	Zn, Co
Аминопептидаза	Mg, Mn
Лецитиназа	Ca, Co, Zn, Mg
Аргиназа	Co, Mn, Ni, Fe

Микроэлементы необходимы для многих важнейших биохимических процессов в живых организмах и почве, табл. 12.

Таблица 12

Участие микроэлементов в биохимических процессах

Биохимический процесс	Микроэлементы
Дыхание	Cu, Zn, Mn, Co
Фотосинтез	Mn, Cu
Синтез белков	Mn, Co, Cu, Ni, Cr
Кроветворение	Co, Cu, Mn, Ni, Zn
Углеводный, жировой, белковый обмен	Mo, V, Co, W, Mn, Zn
Синтез гумуса	Cu

Состав природных объектов:

Вселенная: мольная доля в %:

H – 88,6; He – 11,3; прочие – 0,1.

Земная кора: по массе в %:

O – 47; Si – 30; Al – 8,1; Fe – 4,7; Ca – 3; Na – 2,5; K – 2; Mg – 1,9; Ti – 0,5; прочие – 0,3.

Почва: по массе в %:

O – 51; Si – 30; Al – 7; Fe – 3; Ca – 2; Mg, K, Na – 3; S, P, N – 2; C – 1,5; прочие – 0,5.

Атмосферный воздух: по объёму в %:

N₂ – 78,1; O₂ – 20,9; Ar – 0,93; прочие – (CO₂, Ne, He, CH₄, Kr, H₂, N₂O, Xe, O₃, и др.) – 0,07. По массе в %: N₂ – 75,5; O₂ – 23,1; Ar – 1,3; прочие – 0,1.

Морская вода:

Концентрация некоторых ионов (г/кг морской воды):

Cl⁻ – 19,35; Na⁺ – 10,76; SO₄²⁻ – 2,71; Mg²⁺ – 1,29; Ca²⁺ – 0,412; K⁺ – 0,40; (в виде CO₂, HCO₃⁻ – 0,106; Br⁻ – 0,067).

Организм человека: по массе в %:

O – 62,5; C – 19,5; H – 10,0; N – 3,0; Ca – 1,7; P – 0,9; K – 0,3; S – 0,2; Na – 0,2; Mg – 0,04; прочие – 1,66.

**Сравнительная характеристика распространенности
элементов в природных средах, %**

Земля	Воздух	Земная кора	Гидросфера
Fe – 35,39	N – 75,7	O – 49,13	H ₂ O + газы + тв. в-ва
O – 27,79	O – 23,01	Si – 26,0	
Mg – 17	Ar – 1,28	Al – 7,45	
Si – 12,64	Углекислота	Fe – 4,2	Морская вода
Ni – 2,7	– 0,03	Ca – 3,25	O – 86,82
S – 2,74	H ₂ – 0,03	Na – 2,4	H – 10,72
		Mg – 2,35	Cl – 1,89
		Земная кора	Na – 1,056
		K – 2,35	Mg – 0,14
		H – 1	Морская вода
		Ti, C, Cl и др. –	S – 0,088
		1,87	Ca – 0,04
			K – 0,04
			Br – 0,006
			C – 0,002
			Sr – 0,001
			B – 0,0004
			F – 0,0001
			Si – 0,00005

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

(семинарское и практическое занятие)

Вопрос: Понятие окислитель, восстановитель, окислительно-восстановительная реакция. Привести примеры окислителей и восстановителей.

Материал для обсуждения: Атомы, ионы, молекулы, принимающие электроны, называются окислителями.

Атомы, ионы, молекулы, отдающие электроны, называются восстановителями.

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, ионов, входящих в состав реагирующих веществ.

Ряд активности:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Все металлы, а из неметаллов углерод и водород, кремний, бор являются сильнейшими восстановителями.

Большинство неметаллов; галогены, кислород, азот и др. являются окислителями.

Часть неметаллов: сера, фосфор, углерод, азот могут быть и окислителями и восстановителями в зависимости от условий реакции.

Положительно заряженные ионы металлов-катионов в их высшей степени играют роль окислителей.

Отрицательно заряженные ионы неметаллов в их низшей степени окисления играют роль восстановителей.

Многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую степень окисления (H₂S, NH₃, SO₃²⁻, NO₂⁻, CrO₂⁻) являются восстановителями.

Кислородосодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (NO₃⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, ClO₃⁻, CrO₄²⁻) являются окислителями. Молекулы, вещества с низшей степенью окисления – восстановители, с высшей – окислители, табл. 13.

Примеры типичных окислителей и восстановителей

Окислители (+e ⁻)	Восстановители (-e ⁻)
Cl ₂ Br ₂ F ₂ J ₂	металлы
O ₂ , O ₃	H ₂ , H ₂ O ₂
N ₂ , HNO ₃ и ее соли	C, CO (II)
H ₂ O ₂ и ее соли	H ₂ S, Na ₂ S, SO ₂ , H ₂ SO ₃ и ее соли Na ₂ S ₂ O ₃
H ₂ SO ₄ , H ₂ SeO ₄	HJ, HBr, HCl
H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇	SnCl ₂ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ соли
HMnO ₄ , KMnO ₄ , K ₂ MnO ₄ , MnO ₂ , Mn ₂ O ₇	NH ₃ , N ₂ H ₄ , HNO ₂ , NH ₂ OH, NO
Ag ₂ O, PbO ₂ , Cu ₂ O	альдегиды, глюкоза
Ag ⁺ , Au ⁺³ , Fe ⁺³	кислоты H ₃ PO ₃ , H ₃ AsO ₃
K ₃ [Fe(CN) ₆]	K ₄ [Fe(CN) ₆]
KClO, KClO ₃ , KClO ₄	спирты
HNO ₃ ·HCl HNO ₃ ·HF	Муравьиная и щавелевая кислота
электрический ток на аноде	электрический ток на катоде
соединения с высшей степенью окисления	соединения с низшей степенью окисления

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение стандартного потенциала $E^0_{ок}$.

Восстановительная способность проявляется у того вещества, которое в роли восстановителя при одинаковых условиях имеет более низкое значение $E^0_{восст}$.

Для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций должен выполняться критерий:

$$\Delta E^0 = (E^0_{ок} - E^0_{восст}) \gg 0$$

Если разность $(E^0_{ок} - E^0_{восст})$ больше 0,4В, то ОВР протекает практически необратимо.

Если разность эта лежит в пределах от - 0,4 до + 0,4В, то в стандартных условиях реакция будет протекать в незначительной степени.

Если нужно определить значение E^0 окислительно-восстановительной пары по известным значениям стандартных потенциалов других пар, используют диаграмму Латимера. Например, когда неизвестно значение E^0 для полуреакции:



но есть табличные данные для других реакций

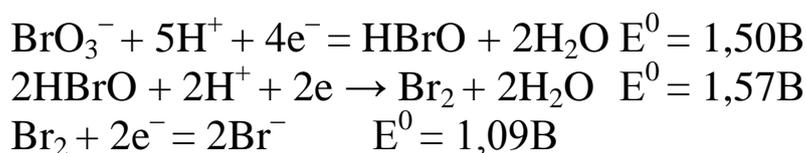
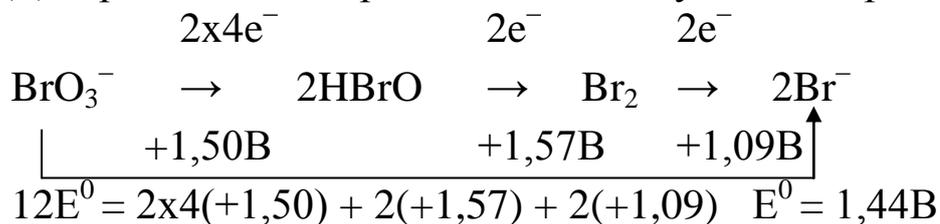


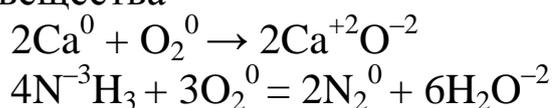
Диаграмма Латимера выглядит следующим образом:



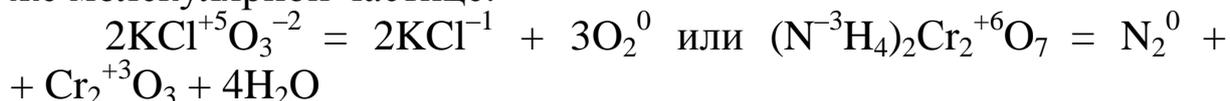
Вопрос: Основные типы окислительно-восстановительных реакций:

Материалы к ответу:

1. Реакции **межмолекулярного, межатомного окисления – восстановления**, в которых окислитель и восстановитель – разные вещества



2. Реакции **внутримолекулярного окисления – восстановления** – которые протекают с изменением степеней окисления атомов элементов, первоначально находившихся в одной и той же молекулярной частице:



3. Реакции **диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)** в которых происходит одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента, первоначально находившихся в одном, определенном состоянии:



4. Реакции **конпропорционирования**, в которых участвуют два вещества, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. В результате получается вещество с промежуточной степенью окисления:

$\text{Cu} + \text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}$, или может происходить выравнивание степени окисления: $\text{N}^{-3}\text{H}_4\text{N}^{+3}\text{O}_2 = \text{N}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. в исходном веществе существует два атома азота со степенями окисления –3

и +3, а в результате реакции образуется молекула, в которой атомы азота имеют нулевую степень окисления.

Вопрос: Какие методы расстановки коэффициентов используются при составлении окислительно-восстановительных уравнений реакций?

Варианты ответов: Существует несколько методов расстановки коэффициентов:

1. Метод электронного баланса применяется, когда в качестве исходных веществ и продуктов реакции выступают вещества, не диссоциирующие на ионы.

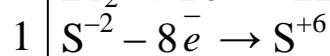
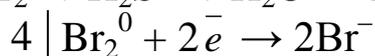
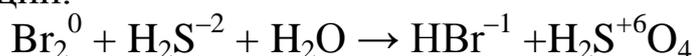
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса осуществляется в несколько стадий:

1) записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами без коэффициентов;

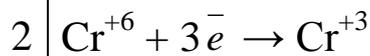
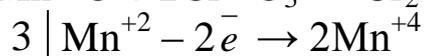
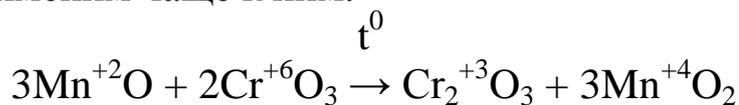
2) выделяют элементы, изменяющие степени окисления в результате реакции, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем;

3) уравнивают число электронов, приобретаемых и отдаваемых элементами, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степени окисления;

4) подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



Метод электронного баланса наиболее корректно отражает ход окислительно-восстановительных процессов в расплавах и применим чаще к ним:



2. Метод полуреакций (электроно-ионный метод) его применяют обычно для реакций в растворах (главное в методе – составление уравнений полуреакций).

При составлении уравнений необходимо соблюдать следующее:

1. Записать в ионном виде восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия. Составить уравнения ионно-электронные, при этом сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы в виде молекул. Не стоит вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакции.

2. При составлении ионно-электронных схем из исходных соединений может освобождаться кислород, т. е. кислорода до реакции больше, чем после реакции: (в форме O^{2-}).

Если «О» до реакции больше:

pH кислая $H^+ \rightarrow H_2O$

pH щелоч., нейтр. $H_2O \rightarrow OH^-$

т. е. в кислых растворах кислород связывается ионами H^+ в воду, а в щелочных в гидроксид-ионы.

Если «О» в исходных веществах меньше чем у образующихся продуктов реакции, то недостаток его восполняется в кислых и нейтральных средах за счет молекул H_2O , а в щелочных за счет ионов OH^- :

pH кислая, нейтральная $H_2O \rightarrow H^+$

pH щелоч., $OH^- \rightarrow H_2O$

3. В каждой полуреакции следует сосчитать число атомов до и после реакции – оно должно быть равным при необходимости, расставить коэффициенты.

4. В каждой полуреакции необходимо сосчитать число зарядов, оно также должно быть равным до и после реакции.

5. Следует помнить, что число отданных электронов и принятых должно быть равно, поэтому определяют коэффициенты для полуреакций.

6. Составляют общее уравнение реакций, умножая коэффициенты на значения ионов до и после реакций. При этом, в начале записывают все частицы обеих полуреакций – всё, что было до реакции, а затем все частицы обеих полуреакций – всё, что получилось после реакции.

7. В конце дописывают ионы, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе.

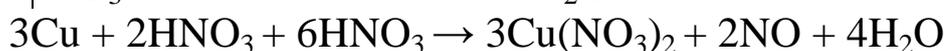
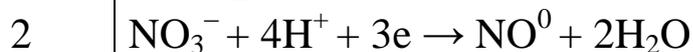
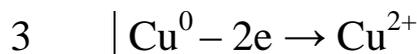
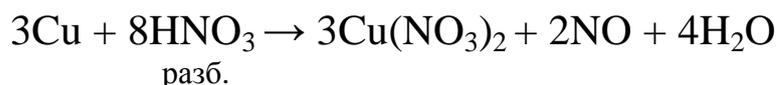
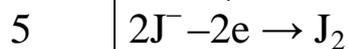
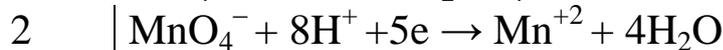
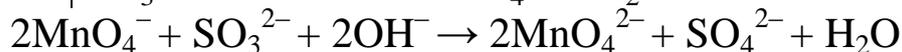
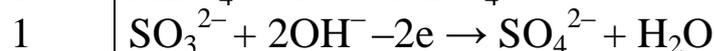
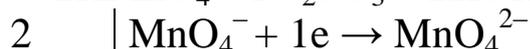
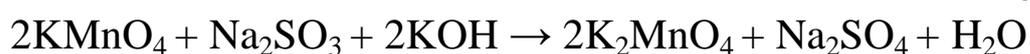
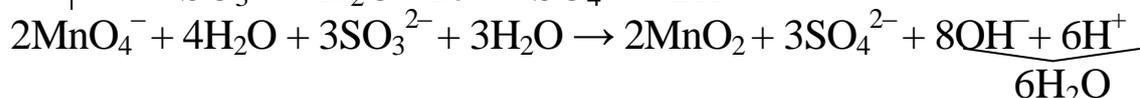
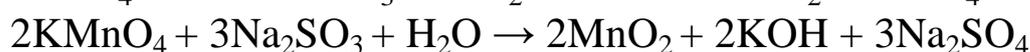
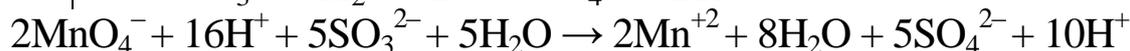
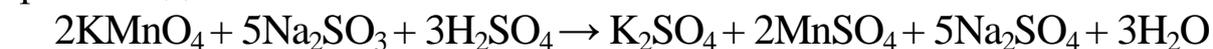
8. Записывают полное уравнение реакции с коэффициентами.

Достоинства метода:

1. В методе рассматриваются реально существующие ионы в растворе, а не гипотетические. На самом деле в растворах нет ионов Mn^{+7} , Cr^{+6} , S^{+6} , S^{+4} . Экспериментально данные ионы могут быть получены, но не химическими методами, а физическим методом возбуждения атомов, однако такие частицы в обычной химической среде не могут существовать. Происходит их перераспределение электронной плотности и образование реально существующих ионов в растворе: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- .

2. При этом методе видна роль среды как активного участника процесса.

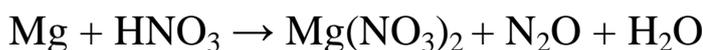
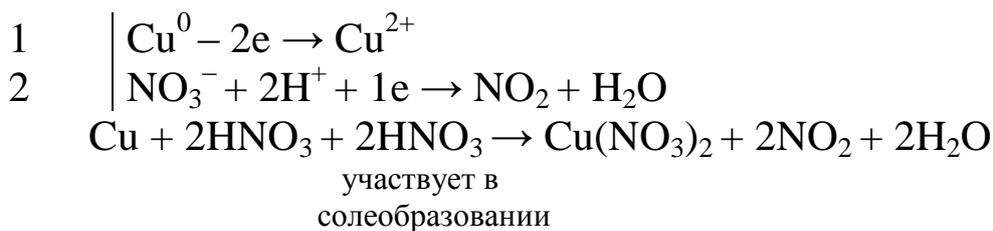
3. При использовании метода не нужно знать все получающиеся вещества, они выявляются в уравнении реакции при выводе его.



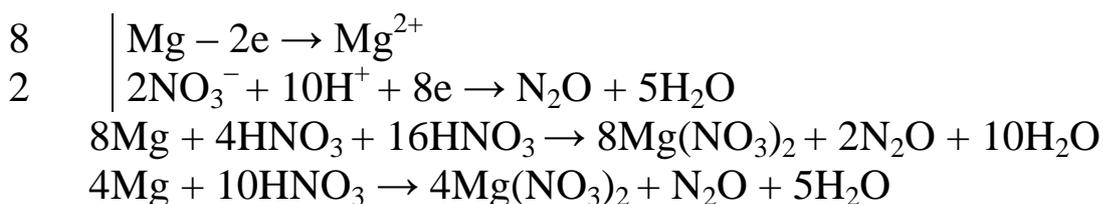
участвует в
солеобразовании



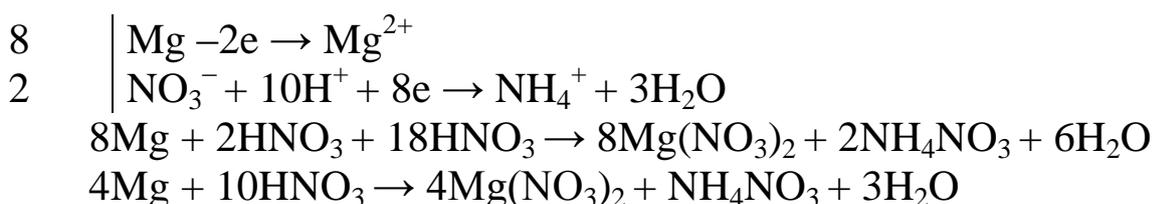
конц.



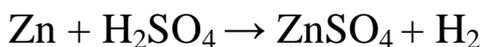
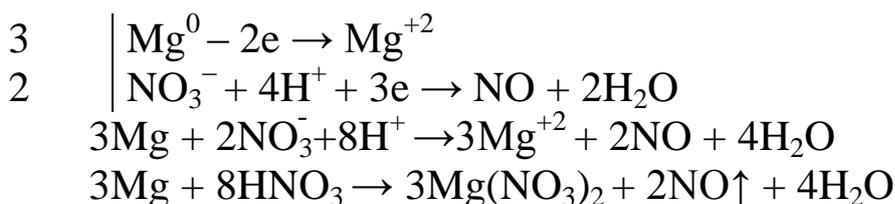
разб.



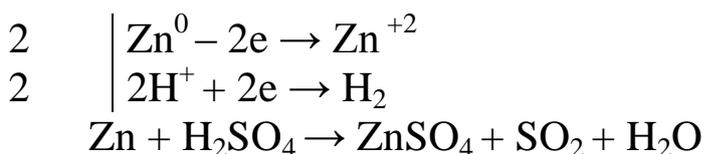
очень разб.



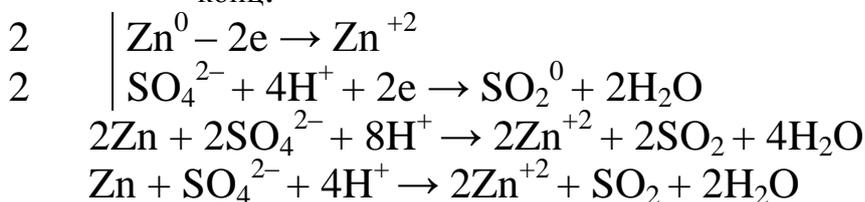
конц.



разб.



конц.

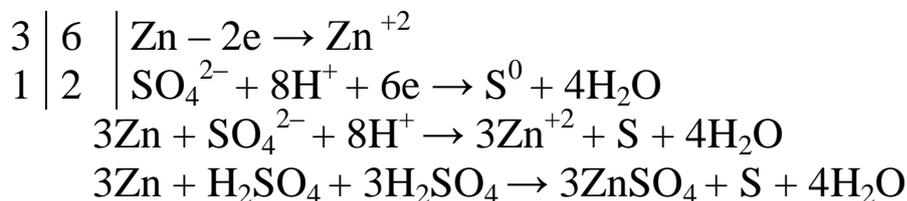




участвует в
солеобразовании



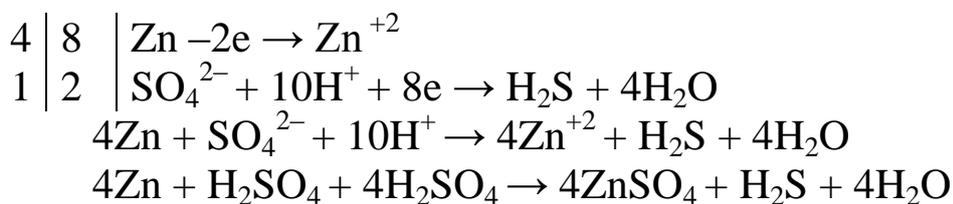
конц.



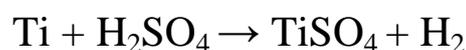
участвует в
солеобразовании



конц.

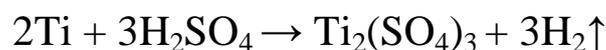
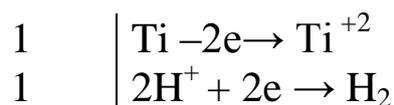


участвует в
солеобразовании

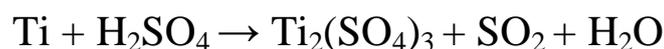
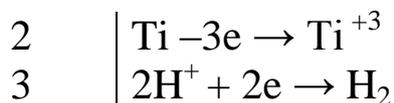


1:1 раз

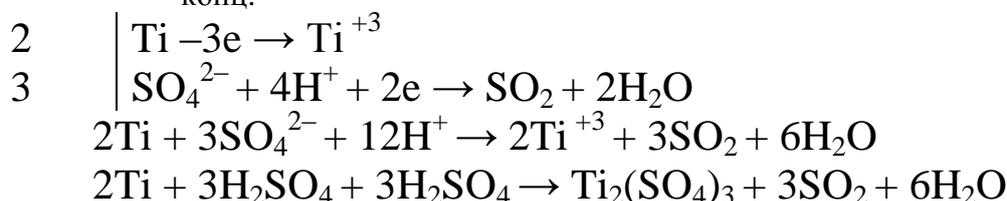
(одновременно идут)

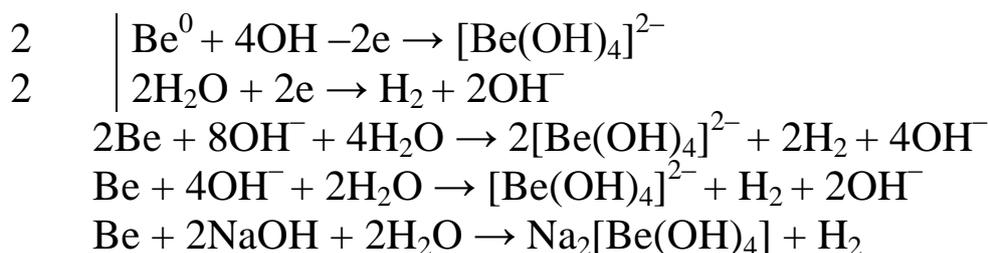
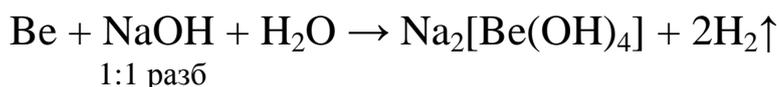
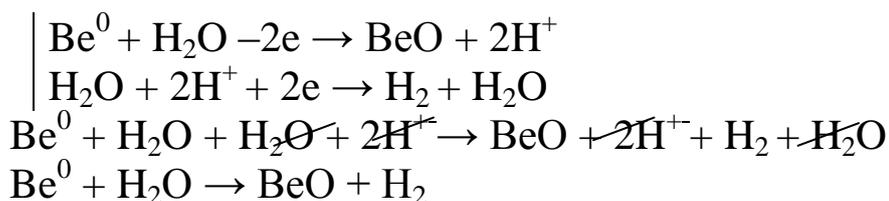
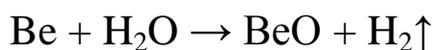


1:1 разб



конц.





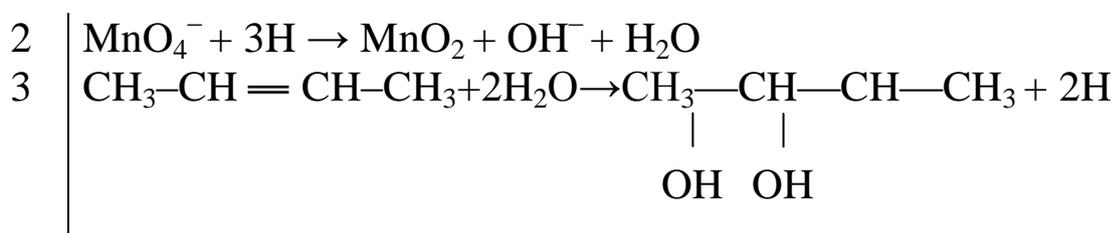
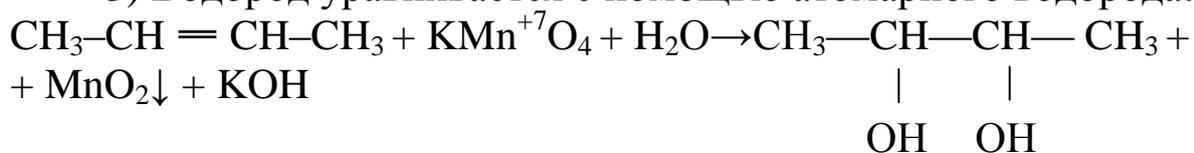
Расстановка коэффициентов в уравнениях с участием органических веществ:

Электронно-ионный метод расстановки коэффициентов применительно к органическим веществам:

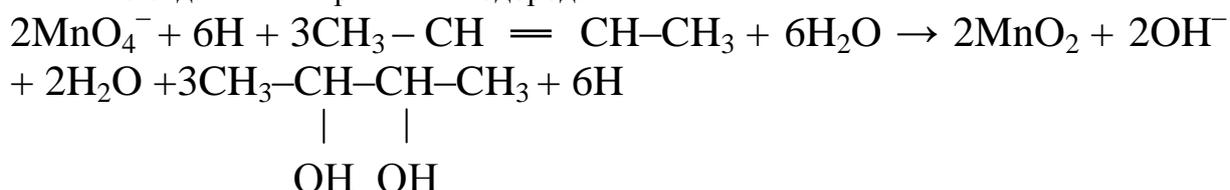
1) Заряд уравнивается с помощью ионов H^+ в кислой среде и гидроксид ионов OH^- в щелочной среде.

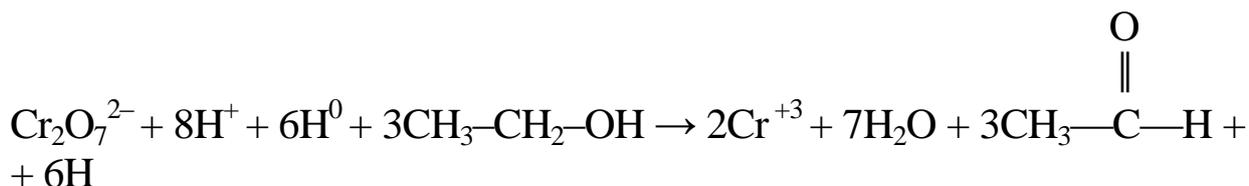
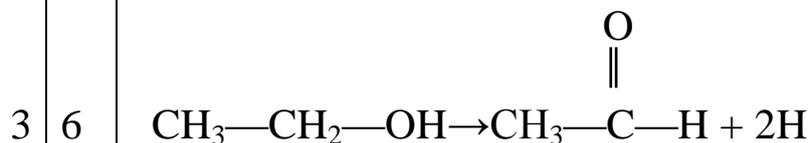
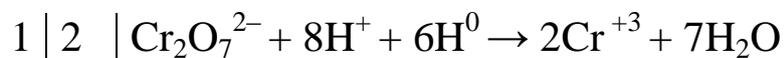
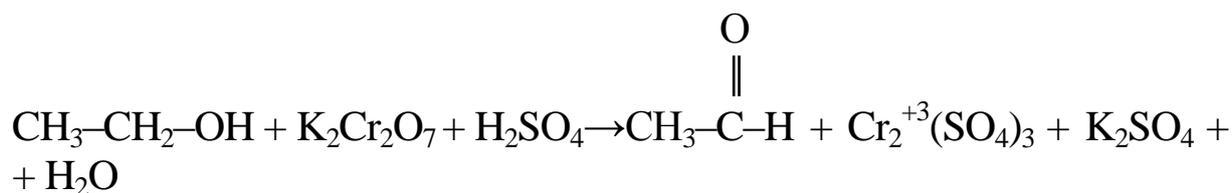
2) Кислород уравнивается с помощью молекул воды.

3) Водород уравнивается с помощью атомарного водорода.

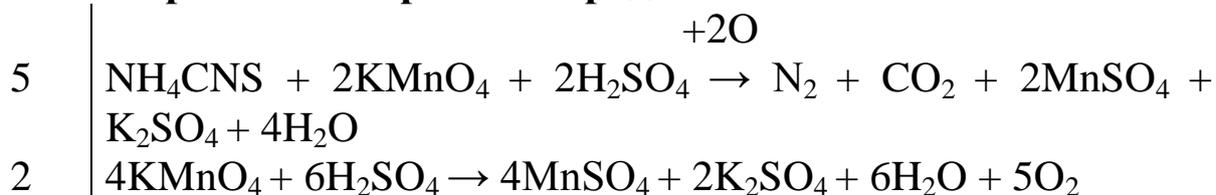


по отданным и принятым водородам

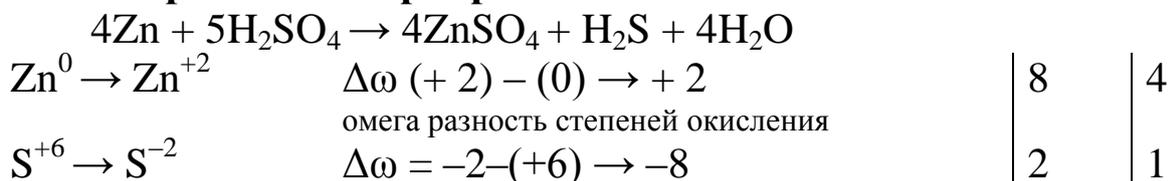




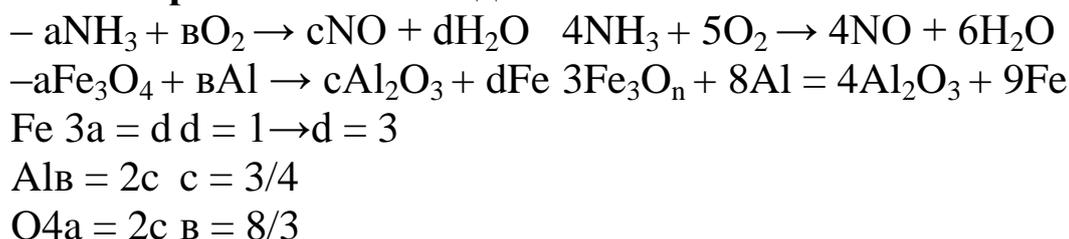
3. Уравнение через кислород



4. Уравнение через разность степеней окисления

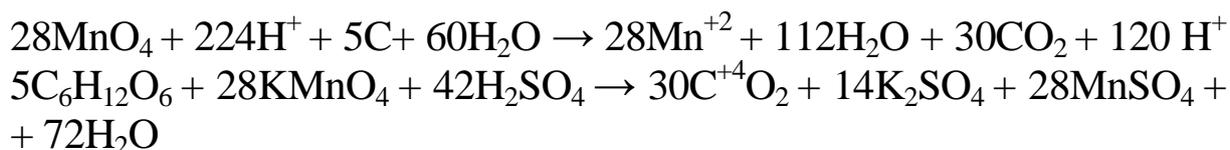
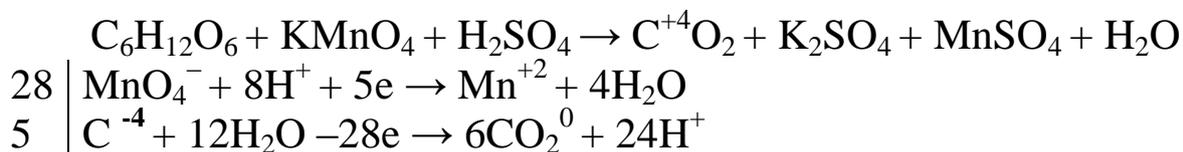
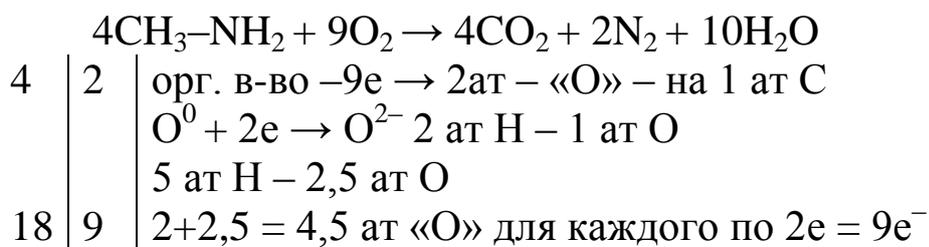


5. Алгебраический метод:



6. Прием расстановки коэффициентов по «О»

Принято считать, что появление каждого атома «О» в органическом веществе связано с потерей двух электронов, а появление одного атома водорода связано с присоединением электронов.



7. Уравнивание через «Н»

1) Составить ионную схему полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся ионов и молекул.

2) Уравнивать число атомов каждого элемента (кроме водорода) в левой и в правой частях полуреакций, при этом число атомов «О» уравнивают прибавляя или отнимая молекулы H_2O (или OH^- для щелочной среды).

3) Уравнивать число атомов водорода ионами H^+ в кислой, ионами OH^- в щелочной среде или молекулами H_2O в нейтральных растворах.

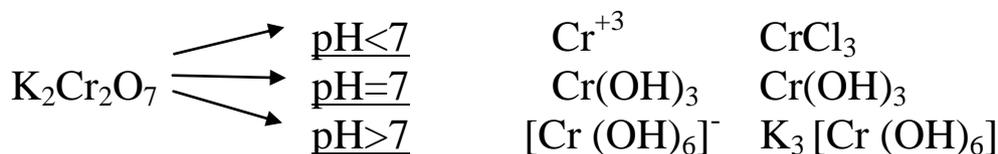
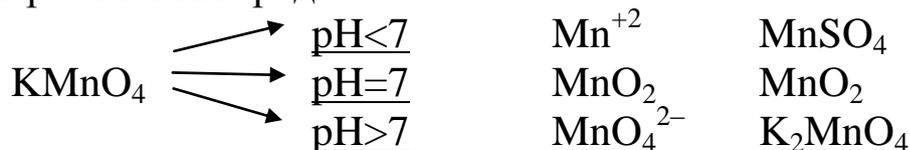
4) Уравнивать число зарядов в обеих полуреакциях, прибавив к левой или правой части необходимое число электронов.

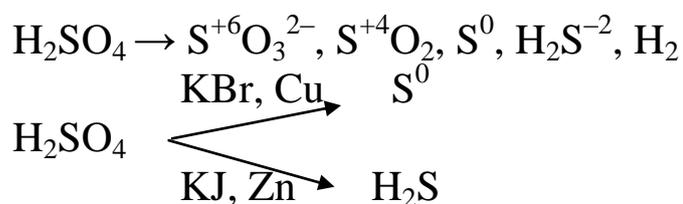
5) Подобрать множители для полуреакций, так чтобы число электронов отдаваемых было равно числу электронов принимаемых.

6) Записать схему с учетом коэффициентов.

7) Записать полное уравнение в молекулярном виде.

Поведение окислителей при воздействии восстановителей в различных средах:



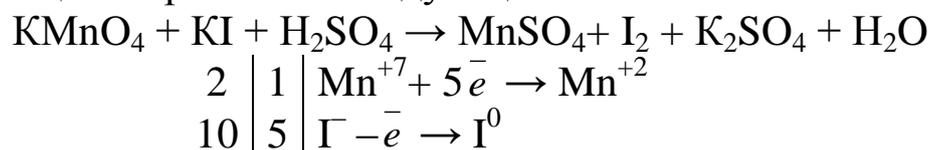


Практические задания:

1. Влияние среды на ход реакций окисления-восстановления:

Опыт 1. Провести реакцию по изучению взаимодействия перманганата калия с иодидом калия в кислой среде.

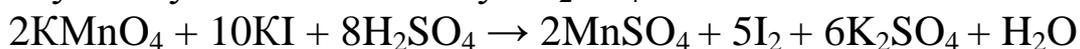
Реакция выражается следующей схемой:



Так как молекулы иода двухатомны, коэффициенты нужно удвоить. Расставляем коэффициенты в уравнении перед формулами окислителя, восстановителя, окисленной и восстановленной форм, а затем сульфата калия:



В приведенном здесь уравнении не поставлены коэффициенты перед формулами серной кислоты и воды. Число молекул H_2SO_4 должно соответствовать числу молекул MnSO_4 и K_2SO_4 , образующихся при реакции. Подсчитывая число кислотных остатков в двух молекулах MnSO_4 и шести молекулах K_2SO_4 , определяем, что в реакции участвует восемь молекул H_2SO_4 :

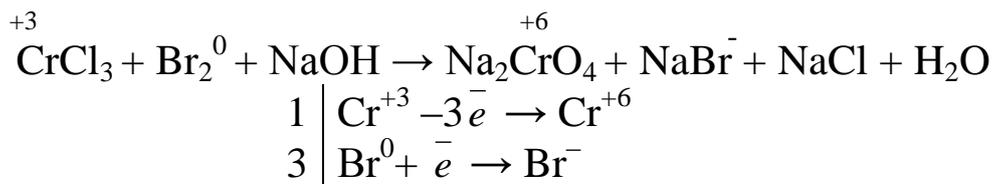


После этого легко установить число образовавшихся молекул воды. Для этого подсчитываем число атомов водорода, обозначенных в левой части уравнения. Получается шестнадцать. Следовательно, перед формулой воды надо поставить коэффициент 8. На образование воды идет кислород, освободившийся при восстановлении KMnO_4 . После расстановки коэффициента перед формулой воды проверяется правильность уравнения путем подсчета атомов кислорода в обеих его частях:



Опыт 2. Провести реакцию по изучению окисления хлорида хрома (III) бромной водой в щелочной среде.

Реакция выражается следующей схемой:



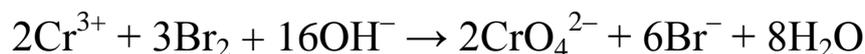
В этой реакции с одной молекулой CrCl_3 взаимодействуют три атома брома, а в результате реакции образуются одна молекула Na_2CrO_4 , три молекулы NaBr и три молекулы NaCl . Поскольку бром находится в виде молекул Br_2 , коэффициенты удваивают:



Подсчитывая число атомов натрия в правой части уравнения, находим, что гидроксида натрия в реакции должно участвовать шестнадцать молекул. Тогда число образовавшихся молекул воды будет восемь. После расстановки коэффициентов уравнение принимает следующий вид:



Для выяснения роли щелочи составим ионное уравнение реакции:



Отсюда видно, что окисление ионов Cr^{3+} в CrO_4^{2-} бромом сопровождается потреблением гидроксид-ионов. Следовательно, реакцию надо проводить в щелочной среде.

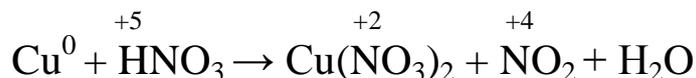
В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их – в кислой среде.

Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

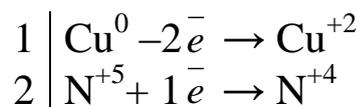
Число молекул кислоты в реакции будет слагаться из числа молекул кислоты, затраченной на окисление (восстановление) кислоты и израсходованной на солеобразование. В связи с этим в методику составления уравнений должны быть внесены некоторые добавления. Поясним это на примере.

Опыт 3. Провести реакцию по изучению взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой.

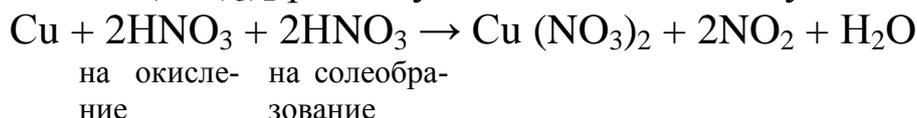
Реакция выражается следующей схемой:



Часть атомов азота из азотной кислоты при этой реакции не изменила степени окисления, т. е. часть азотной кислоты не приняла участия в окислении меди. Эта часть азотной кислоты участвовала в образовании соли, нитрата меди (II). Электронное уравнение:



Таким образом, для окисления одного атома меди расходуется две молекулы HNO_3 . Кроме того, на образование одной молекулы соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется еще две молекулы HNO_3 :



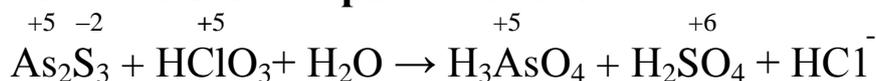
Подсчитываем число атомов водорода в левой части уравнения и определяем, что воды образовалось две молекулы:



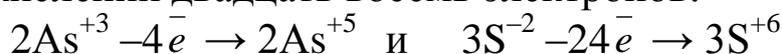
Проверка правильности уравнения производится подсчетом атомов кислорода.

Более сложными бывают реакции, в которых окислению (или восстановлению) подвергаются атомы или ионы не одного, а нескольких элементов в одной молекуле.

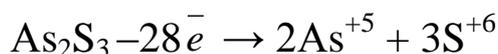
Пример. Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой:



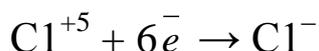
As^{+3} здесь окисляется в As^{+5} , а S^{-2} в S^{+6} . Каждый атом As^{+3} отдаёт при этом два электрона, а атом S^{-2} отдаёт восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы As_2S_3 , отдают при окислении двадцать восемь электронов:



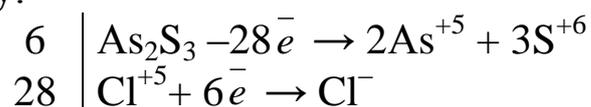
или



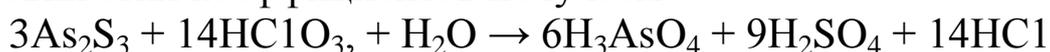
Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами хлора в хлорноватой кислоте. Атом хлора в хлорат-ионе со степенью окисления +5, переходя в ион Cl^- в хлориде калия, принимает шесть электронов:



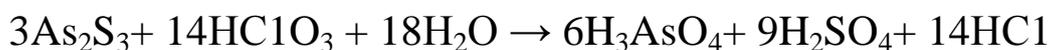
Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул As_2S_3 надо двадцать восемь молекул HClO_3 . Составляем схему:



Сократив коэффициенты на 2, получим, что на три молекулы As_2S_3 надо четырнадцать молекул HClO_3 . При этом получается шесть молекул мышьяковой кислоты, девять молекул серной кислоты и четырнадцать молекул соляной кислоты. После расстановки этих коэффициентов получаем:



Чтобы уравнивать число атомов водорода, ставим в левой части уравнения перед формулой воды коэффициент 18. Тогда реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой изобразится следующим уравнением:



В правильности уравнения реакции можно убедиться путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях.

Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, пользуются величинами электродных или окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 7). Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная частица как восстановитель, и наоборот. Например, стандартные потенциалы процессов



равны соответственно +2,85В и - 2,23В. Следовательно, молекула F_2 – сильный окислитель, а ион H^- – сильный восстановитель.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 7), можно предсказать возможность осуществления и направленность окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный процесс может протекать

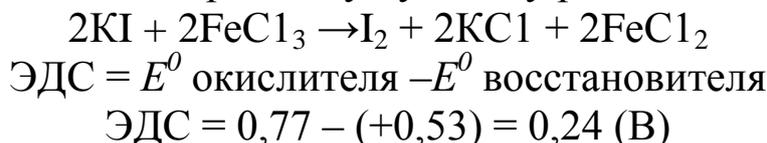
в выбранном направлении при условии, если разность потенциалов имеет положительное значение, а следовательно, и ЭДС системы является положительной величиной.

Пример 1. Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов I^- , Br^- , F^- в качестве окислителя ион Fe^{3+} .

Находим в справочных таблицах окислительно-восстановительные потенциалы пар:

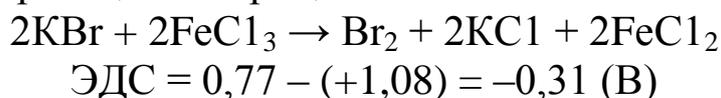
$$\begin{array}{ll} E^0 2I^-/I_2 = 0,53В; & E^0 2F^-/F_2 = 2,85 В \\ E^0 2Br^-/Br_2 = 1,08 В; & E^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77 В \end{array}$$

Определяем электродвижущую силу реакции:

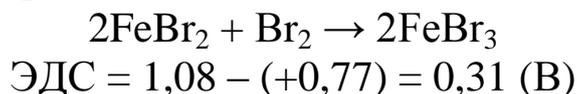


Следовательно, реакция возможна с напряжением 0,24 В.

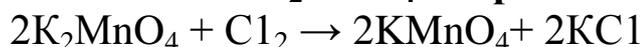
Ионы Br^- и F^- не окисляются ионами Fe^{3+} вследствие того, что ЭДС этих реакций – отрицательная величина. Так,



Наоборот, Br_2 может окислить ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} :



Пример 2. Перманганат калия $KMnO_4$ можно получить окислением манганата калия K_2MnO_4 хлором:



Можно ли вместо хлора применить бром или иод?

Находим электродные потенциалы пар:

$$\begin{array}{ll} E^0 MnO_4^- / MnO_4^{2-} = 0,56В; & а) E^0 2Cl^- / Cl_2 = 1,36В \\ б) E^0 2Br^- / Br_2 = 1,08В; & в) E^0 2I^- / I_2 = 0,53В \end{array}$$

Вычисляем ЭДС реакций для случаев, когда предполагаемыми окислителями являются: а) хлор, б) бром и в) иод:

$$\begin{array}{l} а) ЭДС = 1,36 - (+0,56) = 0,80 (В) \\ б) ЭДС = 1,08 - (+0,56) = 0,52 (В) \\ в) ЭДС = 0,53 - (+0,56) = -0,03 (В) \end{array}$$

Следовательно, для получения KMnO_4 из K_2MnO_4 в качестве окислителей можно использовать только хлор и бром, но нельзя иод.

В приведенных примерах были использованы величины стандартных электродных потенциалов (E^0).

Стандартный электродный потенциал – это потенциал данного электродного процесса при условии, что концентрации в растворе всех участвующих веществ равны единице. В случае, если концентрации веществ не равны единице, рассчитывают соответствующие им величины окислительно-восстановительных потенциалов E :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^x_{\text{окисл}}}{C^y_{\text{восст}}},$$

где E – искомый электродный потенциал системы, E^0 – стандартный электродный потенциал, n – число передаваемых в электродном процессе электронов, x и y – коэффициенты при окислителе и восстановителе..

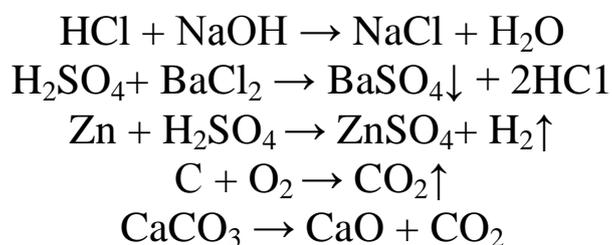
При решении большого количества задач по определению возможности и направленности окислительно-восстановительных реакций следует помнить:

1. Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.

2. Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакциях в первую очередь в большинстве случаев протекает та, ЭДС которой наибольшая.

Упражнения для самостоятельной работы по теме занятия:

1. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



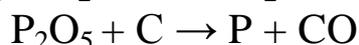
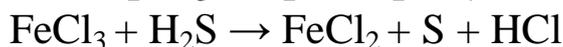
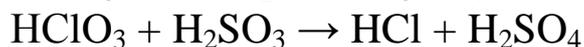
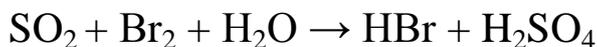
Могут ли быть окислительно-восстановительными реакции разложения, соединения, замещения и обмена?

2. Указать, что является окислителем и что восстановителем в реакциях:

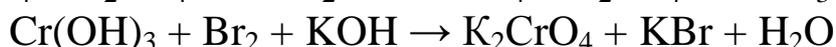


3. Указать, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и как восстановителями, так и окислителями: K^+ , Cl^- , S^{-2} , S^{+6} , S^{+4} , N^{+3} , N^{+4} , N^{-3} , N^{+5} .

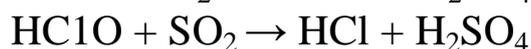
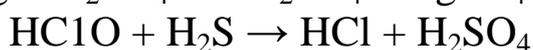
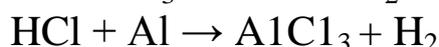
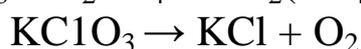
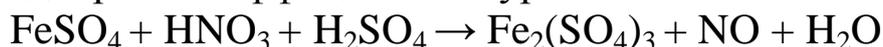
4. Подобрать коэффициенты в приводимых ниже уравнениях и указать окислитель и восстановитель:



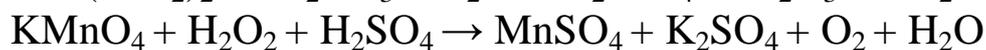
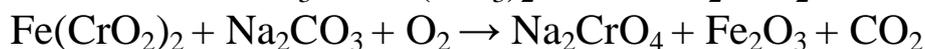
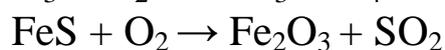
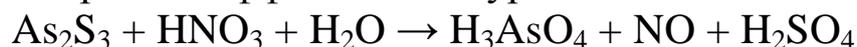
5. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



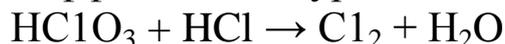
6. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



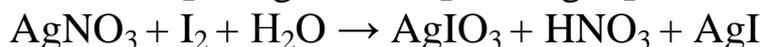
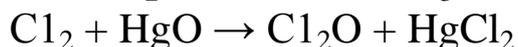
7. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



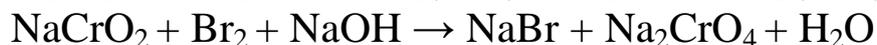
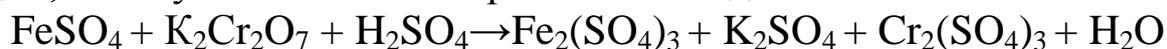
8. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



t°c



9. Подобрать коэффициенты в уравнениях следующих реакций, пользуясь ионно-электронным методом:



10. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II):

а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?»?

11. Могут ли одновременно находиться в растворе кислоты H_2SeO_3 и HI ?

12. Можно ли $\text{Co}(\text{OH})_2$ окислить пероксидом водорода?

5. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

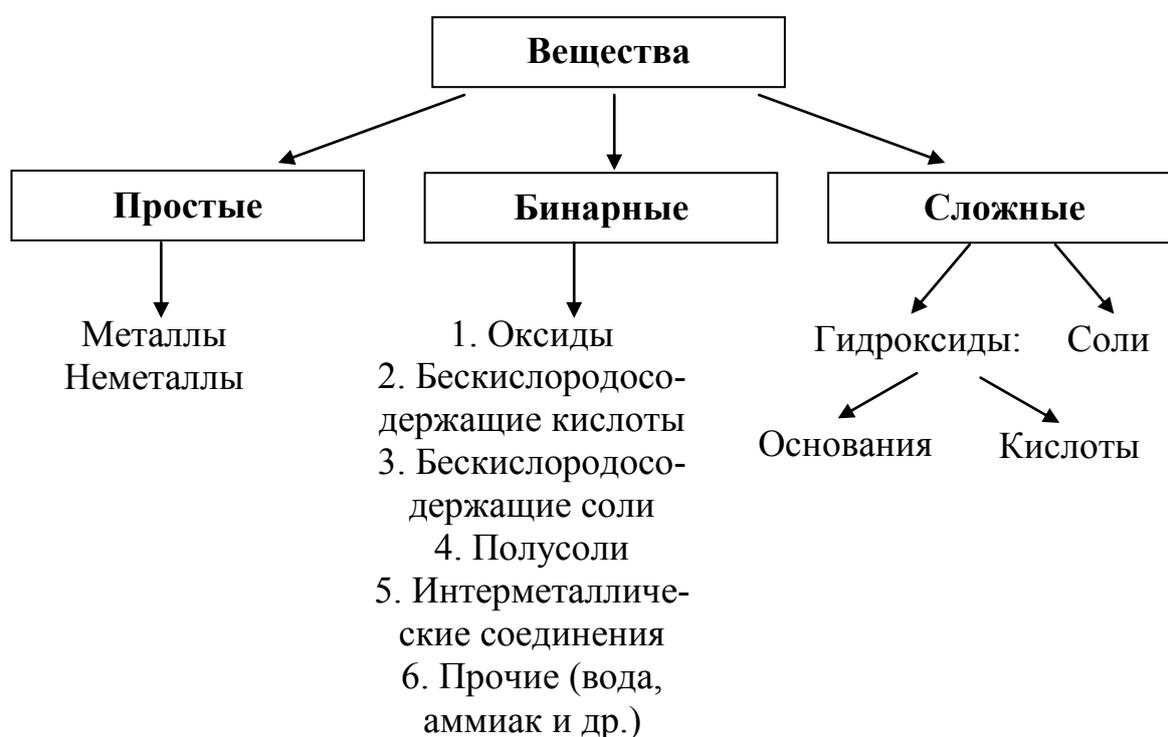
(семинарское занятие)

Все вещества делятся на простые и сложные.

Простое вещество – это химический элемент в свободном виде. Простые вещества образованы атомами одного элемента.

Сложное вещество – это химическое соединение, состоящее из атомов различных элементов, химически связанных между собой разными типами химических связей.

Простые вещества



Металлы:

1. По электронному семейству (s, p, f, d).
2. По активности (активные, средней активности, малоактивные).
3. По распространенности (рассеянные, редкие, распространенные).
4. По типу решетки (гексагональная, кубическая гранецентрированная, кубическая объемноцентрированная, ромбическая и др.).
5. По температуре плавления (легкоплавкие, тугоплавкие).
6. По плотности (тяжелые, легкие).
7. По электропроводности (проводники, полупроводники).

8. По изотопному составу (моноизотопные, дву-, полиизотопные).

9. По групповым признакам (щелочные, щелочноземельные, переходные).

10. Переходные (f – лантаноиды, актиноиды и d – металлы)

Неметаллы:

1. Водород.
2. Углерод.
3. Кремний.
4. Бор.
5. Кислород.
6. Галогены.
7. Благородные газы.
8. Аллотропные видоизменения.

Бинарные соединения

Оксиды:

1. По агрегатному состоянию (газообразные, жидкие, твердые).
2. По кислотно-основным свойствам (кислотные, амфотерные, основные).
3. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители, восстановители, окислители-восстановители).
4. По составу (обычные, двойные, смешанные).
5. По степени окисления (оксиды высшие, низшие, промежуточные).
6. По растворимости (растворимые, нерастворимые, малорастворимые).
7. По типу связи (ионные, ковалентные).
8. Мономерные, полимерные, промежуточные.
9. Оксиды металлов, оксиды неметаллов.
10. Оксиды солеобразующие и несолеобразующие.
11. По способу образования:
 - пероксиды;
 - супероксиды (надпероксиды);
 - озониды;
 - тетраоксиды.

Бескислородосодержащие кислоты:

1. Хлороводородная (соляная).
2. Сероводородная.
3. Иодоводородная.
4. Бромоводородная.
5. Селеноводородная.
6. Теллуридоводородная.
7. Фтороводородная (плавиковая).
8. Азидоводородная.

Бескислородосодержащие соли

1. Хлориды.
2. Бромиды.
3. Иодиды.
4. Фториды.
5. Сульфиды.
6. Селениды.
7. Гидриды металлов.
8. Фосфиды.
9. Силициды.
10. Бориды.
11. Теллуриды.
12. Нитриды.

Сложные соединения

Кислоты:

1. По составу (кислородосодержащие, бескислородосодержащие, смешанные).
2. По силе (сильные, средние, слабые).
3. По растворимости (растворимые, нерастворимые, малорастворимые).
4. По основности (одноосновные, двуосновные, многоосновные).
5. По агрегатному состоянию (жидкие, твердые, газообразные).
6. По полимерности (мономеры, полимеры).
7. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители, восстановители, окислители-восстановители).

Основания:

1. По основно-кислотным свойствам (основные, амфотерные).
2. По растворимости (растворимые, нерастворимые, плохо растворимые).
3. По агрегатному состоянию (жидкие, твердые, газообразные).
4. По типу связи (ионные, ковалентные).
5. По основности (одно- дву-, многоосновные).
6. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители, восстановители, окислители-восстановители).

Соли:

1. Средние.
2. Кислые.
3. Смешанные.
4. Основные.
5. Двойные.
6. Комплексные.

Номенклатура неорганических веществ (соединений)

Номенклатура химических веществ является основным отличием языка химии от обычных языков.

В химии существует несколько номенклатур (рациональная, систематическая, тривиальная), поскольку необходимо давать специальные названия не только элементам и их соединениям, но и химическим реакциям, методам, аппаратам и теоретическим концепциям.

Шведский химик Бергман Гориберн Улаф в 60-х годах XVIII в. впервые указал на необходимость реформы химической номенклатуры, что и было осуществлено усилиями французских химиков Гитон де Морво, Антуан Лоран Лавуазье, Клод Луи Бертолле, Антуан Франсуа Фуркруа. Они вместе создали в 1786–1787 гг. химическую номенклатуру.

Символы химических элементов согласно Правилам IUPAC приведены в Периодической системе (IUPAC – международный союз теоретической и прикладной химии).

По правилам IUPAC названия элементов которые последуют за 105, рекомендуется оканчивать на «-ий» т. е. 106 элемент получил бы название уннилчексий, а 113 – унунтрий, пока это не утверждено. У нас в стране эта система названия элементов после 106 признана нецелесообразной.

Утверждены некоторые групповые названия элементов. Так элементы:

- He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – принято называть благородные газы;
- F, Cl, Br, I, At – галогены;
- Li, Na, K, Rb, Cs, Fr – щелочные металлы,
- Ca, Sr, Ba, Ra – щелочноземельные элементы – металлы.
- с 57 по 71 от La по Lu – лантаноиды
- с 89–103 от Ac до Lr – актиноиды.

Элементы с заполнением d-подуровня – называют d-элементы или переходные элементы. Аналогично применяют s-элементы, p-элементы, f-элементы. Все элементы делят на металлы и неметаллы (термин «металлоиды» запрещен), но деление условное.

Для изотопов водорода ^1H , ^2H , ^3H сохраняются названия протий, дейтерий и тритий.

Для аллотропных форм элементов в свободном виде рекомендуется следующая система номенклатуры: H_1 – моноводород, O_2 – диоксиген, P_4 – тетрафосфор и т. д.

Номенклатура металлов и неметаллов

1. Название элементов от имен ученых: Гадолиний, Кюри, Эйнштейний, Фермий, Менделевий, Курчатовий, Лоуренсий.

2. Название от географических названий: рутений (Россия), тулий (сев. Часть Швеции – Туле), полоний (Польша), франций (Франция), гольмий, гафний, скандий, медь (остров Кипр – лат. Купрум), магний, иттрий, рений, берклий, калифорний, европий, америций, галий.

3. От особенностей получения элементов: неон, криптон, технеций, ксенон, лантан, неодим, диспрозий.

4. От названия минералов и веществ.

5. От названия небесных тел.

6. От имен богов и мифических героев.

7. От химических свойств.

8. От названия минералов и веществ.

Открытие элементов происходило на протяжении многих веков стихийно, поэтому ждуть какого-то единообразия в названиях не приходится. Право давать название элементу обычно принадлежало автору открытия. Вот некоторые авторы открытия поступали подобно родителям дающим своим чадам самые несусветные имена, в результате появилось название элемента – празеодим.

В русских названиях элементов есть некоторая логика. Из 82 элементов металлов 57 имеют названия с окончанием на «ий». Из шести благородных газов пять имеют окончания «он».

Все существующие названия элементов можно разбить на следующие группы:

1. Названия в честь ученых: Кюри́й – в честь М. и П. Кюри, открыт в 1944 г.; Эйнштей́ний – в честь А. Эйнштейна, открыт в 1952 г.; Ферми́й – в честь Э. Ферми, 1953 г.; Менделевий – в честь Д. И. Менделеева, 1955 г.; Лоуренсий – в честь В. Лоуренсия, 1961 г.; Бор – в честь Н. Бора; Нобелий – Нобелевский комитет.

2. Названия географического происхождения по названиям:
– материков (2) гелий – гелиос Солнце
– стран (6) рутений (Россия), полоний (Польша), германий (Германия), америций (Америка), франций (Франция), галлий (в честь Франции, старое название)

– областей (2)

– островов (1)

– городов (7)

– рек (1).

3. Названия астрономического происхождения, по названию планет (7): уран, непту́ний, плуто́ний, селен, теллу́р, церий, паллади́й.

4. По названиям мифологического происхождения в честь богов и героев (8): герой древнегреческой мифологии – сына Земли – Титан, имя героя древнегреческой мифологии – сына Зевса – Тантал.

5. Названия по обнаруженным свойствам (27).

6. Названия по рудам и веществам (16): кремний, углерод, уран, магний.

7. Названия связанные с историей открытия (6).

8. Древние названия (не выясненные или спорные (14): сера, углерод, медь, золото, ртуть.

Общие правила номенклатуры неорганических соединений

В неорганической химии существует несколько систем названий наименования соединений:

1) аддитивная – присоединение-последовательное перечисление;

2) координационная;

3) заместительная.

Например: SiCl_4

- кремний тетрахлорид – аддитивная;
- тетрахлорокремний – координационная;
- тетрахлорсилан – заместительная.

Молекулярные формулы используются только тогда, когда речь идет о молекулах вещества, степень ассоциации которых принимается не зависящей от t^0 , то в общем случае следует пользоваться простейшей эмпирической формулой.

Ионные кристаллические вещества также изображаются эмпирическими формулами (PCl_3 – трихлорид фосфора, KCl – хлорид калия и др.) В формулах химических соединений на первое место всегда ставится электроположительная составляющая (PCl_3 , HCl и др.), в порядке исключения пишут NH_3 и $\text{NH}_4^+\text{N}_2\text{H}_4$.

Название соединений, как правило, состоит из двух слоев: названий электроположительной и электроотрицательной части. Порядок перечисления частей следует порядку перечисления их в формуле.

Групповые названия соединений с электроотрицательными группами или элементами составляются из корней названий этих групп с суффиксом – «ид»: Э-ОН – гидроксид, Э-NH – имид, Э- NH_2 – амид, Э-SH – гидросульфид, Э-OO – пероксид, Э-CN – цианид, Э-C – карбид, Э-P – фосфид, Э-N – нитрид, Э-S – сульфид.

Аналогично образуется название халькогенид, галогенид. Не рекомендуется называть Cl^- хлор-ион.

Если электроположительный элемент образует несколько соединений с данной электроотрицательной группой, то в их названиях указывается степень окисления без знака римской цифры:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ гидроксид железа – железо-гидроксид (II);

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксид железа – железо-тригидроксид (III);

MnO_2 оксид марганца – марганец диоксид (IV);

Mn_2O_5 оксид марганца – димарганец-пентаоксид (V).

Для водородных соединений галогенов разрешено использовать названия: фтороводород, хлороводород, бромоводород и йодоводород. Названия типа хлороводородная кислота относятся к водным растворам галогеноводородов.

Для HN_3 применяют название азидоводород, а для его водного раствора – азидоводородная кислота.

Для бинарных гидридов используют как обычные названия: – NaH гидрид натрия (натрий гидрид) так и простые названия добавляя к названию элемента суффикс «ан»:

BH_3 – боран, SnH_4 – станнан, SiH_4 – силан

Если число неводородных атомов в молекуле превышает единицу, его указывают числовой приставкой:

B_2H_6 – диборан, Si_3H_8 – трисилан

Но из этого есть исключения:

H_2O – вода, NH_3 – аммиак, N_2H_4 – гидразин,

PH_3 – фосфин, AsH_3 – арсин, SbH_3 – стибин, BiH_3 – висмутин

Для халькогеноводородов используют:

H_2S – сероводород (моносulfан)

H_2S_2 – дисulfан

H_2Se – селеноводород (моноселан)

H_2Se_2 – диселан

H_2Te – теллуrowодород (монотеллан)

H_2Te_2 – дителлан

Для обозначения стехиометрического состава используются числовые приставки:

$FeCl_3$ – трихлорид железа (феррум III-хлорид)

$CuCl_2$ – дихлорид меди (купрум II-хлорид)

Fe_3O_4 – тетраоксидтрижелеза

N_2S_5 – пентасульфид диазота

В русской литературе названия типа: хлорное железо ($FeCl_3$) или хлористое железо ($FeCl_2$) более не применяется, следует называть «хлорид железа (III)», хлорид железа (II).

Названия некоторых бинарных анионов:

OH^- – гидроксид-ион, O_2^{2-} – пероксид-ион, O_3^- – озонид-ион,

S_2^{2-} – дисульфид-ион, HF_2^- – гидродифторид-ион, N_3^- – азид-ион,

NH^{2-} – имид-ион, NH_2^- – амид-ион, $NHOH^-$ – гидроксиламин-ион,

$N_2H_3^-$ – гидразид-ион, CN^- – цианид-ион, C_2^{2-} – ацетиленид-ион,

Ион H_3O^+ являющийся моногидратным протоном, называют гидроксоний-ионом. Если гидратация не имеет значения для данного случая, его можно называть «водород-ион».

Оксиды металлов

1. В названии добавляется слово оксид: оксид Me (I), оксид Me (II)
2. Оксид кальция или негашеная известь (CaO), оксид алюминия Al_2O_3 или боксит $(Al_2O_3)_n$ оксид железа смешанный или железная окалина Fe_3O_4

Оксиды неметаллов

1. Оксид серы (IV); диоксид – серадиоксид
Оксид серы (VI)
2. Сернистый газ – SO_2 } тривиальные
Кремнезем – SiO_2 }

Гидроксиды

Основания:

Щелочных металлов: гидроксид Me (I), щелочи, едкое кали, едкий натр.

Щелочноземельных Me: гидроксид Me (II), известковое молоко (гашеная известь – $Ca(OH)_2$ – взвесь частиц в известковой воде), известковая вода, $Ba(OH)_2$ – баритовая вода.

Для остальных оснований: гидроксид Me

Для аммиака: гидроксид аммония.

Названия кислот

Максимальной степени окисления центрального элемента отвечает окончание «ная» или «овая», по мере понижения степени окисления суффиксы меняются в порядке «оватая» – «истая» – «оватистая» и добавляется слово кислота.

$HClO_4$ – хлорная кислота

$HClO_3$ – хлорноватая

$HClO_2$ – хлористая

$HClO$ – хлорноватистая

Если при одной и той же степени окисления элемент образует несколько кислородосодержащих кислот, то к названию кислоты, имеющей в своем составе наименьшее число кислородных атомов присоединяется префикс «мета», а наибольшее – «орто». В промежуточных случаях используется префикс «пиро», «поли», например:

$(HBO_2)_n$ – полиметаборная	H_2SiO_3 – метакремниевая
HBO_2 – метаборная	H_4SiO_4 – ортокремниевая
H_3BO_3 – ортоборная	
$(HPO_3)_n$ – полиметафосфорная	H_3MnO_4 – ортомарганцовистая

H_3PO_4 – ортофосфорная	H_2MnO_4 – марганцоватая
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пиррофосфорная	HMnO_4 – марганцовая
HPO_3 – метафосфорная	
$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ – политионовые кислоты	

Кислоты, в которых -О- замещается на -О-О- получают названия с приставкой «пероксо» («перокси» и пер не разрешается).

$\text{HNO}_2(\text{O}_2)$ – пероксоазотная кислота

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ – пероксодифосфорная кислота

$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{O}_2)$ – пероксомонофосфорная кислота

$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{O}_2)$ – пероксомоносерная

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ – пероксодисерная

В тиокислотах заменен кислород на серу и добавляется приставка: «тио».

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{SO}_3\text{S})$ – тиосерная кислота

$\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ – тиофосфорная кислота

$\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ – дитиофосфорная кислота

H_2CS_3 – тритиоугольная кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ – дитионовая кислота

Некоторые формулы кислот рассматриваются как комплексные соединения.

В названии аниона данных кислот указываются атомы кислорода и другие атомы, все они рассматриваются как лиганды: названия лигандов заряженных отрицательно всегда оканчиваются на «о» (систематическое название: $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ – тетраоксосульфат (VI) водорода – водород тетраоксосульфат (VI).

По функциональной номенклатуре: $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ – тетраоксосерная кислота.

Традиционное название: серная кислота.

Однако, следует пользоваться построением систематических названий:

HReO_4 – тетраоксорениевая (VII) кислота

H_3ReO_5 – пентаоксорениевая (VII) кислота

H_2ReO_4 – тетраоксорениевая (VI) кислота

HReO_3 – триоксорениевая (V) кислота

$\text{H}[\text{PF}_6]$ – гексафторофосфат водорода

$\text{H}_4[\text{XeO}_6]$ – гексаоксоксенонат (VIII) водорода.

Соли

– в названиях солей главным образом является название анионов тех кислот, которые образовали соль;

– для бескислородосодержащих анионов – окончание «ид» (хлорид);

– для кислородосодержащих анионов в высшей степени окисления – окончание «ат» (сульфат);

– для кислородосодержащих анионов в убывающей степени окисления окончание «ит» (сульфит);

– приставка «гипо» указывает на низшую степень окисления кислотообразующего элемента (гипохлорит);

– приставка «пер» указывает на высшую степень окисления кислотообразующего элемента (перхлорат, перманганат);

– приставка «тио» – в случае замены кислорода на серу (тиосерная – $\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$; тиофосфорная – $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$; дитионовая – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$; в соответствии с этим названием прибавляя вместо водорода катион металла, соль называют тиосульфат натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);

– соли двойные:

$\text{K}[\text{Au}(\text{Cl})_4]$ – тетрахлороаурат калия (хлорид аурата (III) – калия)

$\text{KCl} \cdot \text{AuCl}_3$ – хлориды калия и золота

$\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ – дисульфатоалюминий калия

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – двойная соль сульфата калия, алюминия.

– кислые соли: прибавляется приставка «гидро» (NaHCO_3 – гидрокарбонат), «дигидро» (бикарбонат – устарело).

– основные соли, различают: оксосоли и гидросоли, прибавляется при этом «оксо» и «гидроксо».

$\text{MgCl}(\text{OH})$ – гидроксодихлорид магния (магний гидроксодихлорид)

BiOCl – оксид хлорид висмута (висмутилхлорид)

$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ – тригидроксохлорид димеди (димедь тригидроксохлорид).

Комплексные соединения

Центральный атом – окруженный непосредственно с ним связанными атомами, ионами, молекулами.

Координированные атомы – непосредственно связанные с центральным атомом.

Координационное число – число атомов непосредственно связанных с центральным атомом.

Лиганды – атомы, ионы, молекулы, непосредственно связанные с центральным атомом.

Полидентантные лиганды – группы, которые могут быть координированными более чем одним своим атомом, возможны группы моно и бидентантные.

Хелатообразующие лиганды – это полидентантные лиганды, которые образуют цикл за счет координации не менее двух своих атомов вокруг одного центрального атома.

Мостиковые лиганды – лиганды, связывающие два центральных атома.

Комплекс – внутренняя сфера комплексного соединения, состоящая из центрального атома и лигандов.

Одноядерный комплекс – комплекс, содержащий один центральный атом, возможны двух-, трех- и многоядерные комплексы.

Названия комплексов строят по следующему принципу:

1. Сначала называют катион, а затем анион.
2. Сначала перечисляются все лиганды, затем центральный атом и его степень окисления. Соотношение между внутренней сферой и внешними ионами указывается числовыми приставками.
3. Комплексы могут быть катионными и анионными. Названия катионных и нейтральных комплексов специальных окончаний не имеют, а названия анионных комплексов оканчиваются на «ат». Этот суффикс используется для всех состояний окисления элемента. Степень окисления указывается в виде римской цифры после названия центрального атома.
4. Лиганды в англо-американской литературе перечисляются по алфавиту, это правило для русского языка не подходит вследствие различия в написании букв славянского и латинского алфавитов (у нас начинают с отрицательно заряженных частиц, затем нейтральные и заканчивается положительно заряженных частиц).
5. Названия анионных лигандов обязательно оканчивают на «о», названия нейтральных и катионных лигандов не изменяются (исключение лиганды H_2O -аква, NH_3 -амин).
6. Лиганд водород ион H^- называют «гидридо» ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидридоалюминат лития).
7. Название нейтральных комплексов состоит из названия лигандов, центрального атома в именительном падеже [$\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$] – триаммин-тринитро-кобальт.

6. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ (практические и семинарские занятия)

6.1 Водород. Свойства. Получение

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атома водорода, протона и гидрид иона.
2. Объясните почему водород находится в двух группах периодической системы Д. И. Менделеева.
3. Какой тип химической связи в молекуле водорода? Составьте молекулярную формулу и энергетическую диаграмму молекулы водорода, пользуясь методом молекулярных орбиталей. Объяснить прочность молекулы водорода.
4. Опишите способы получения и собирания водорода в лаборатории.
5. Какими физическими свойствами обладает водород?
6. Каковы химические свойства водорода? Написать соответствующие уравнения реакций.
7. В чем состоит различие в природе химической связи в водородных соединениях металлов и неметаллов?
8. Написать уравнения реакций, подтверждающих окислительно-восстановительные свойства гидридов металлов и водородных соединений неметаллов.
9. Написать уравнения реакций взаимодействия гидридов металлов и водородных соединений неметаллов с водой.
10. Природа и особенности межмолекулярной водородной связи.

Приборы и посуда. 1) Газометр, наполненный кислородом. 2) Аппарат Киппа, заряженный для получения водорода. 3) Прибор для получения водорода (жестяная банка емкостью 200 мл с отверстием в дне, стеклянная трубка, резиновая трубка, зажим, две пробки). 4) Штатив с лапкой. 5) Горелка. 6) Пробирка с пробкой и трубкой с оттянутым концом. 7) Стеклянные цилиндры емкостью 100–200 мл (3 шт.). 8) Кристаллизатор. 9) Стакан емкостью 50–100 мл. 10) Стеклянные пластинки (3 шт.). 11) Штатив с пробирками. 12) Полотенце.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранул.), не содержащий мышьяка. 2) Алюминий (стружка). 3) Оксид меди (II) CuO.

Растворы. 1) Серная кислота H₂SO₄ (1 : 5). 2) Гидроксид натрия NaOH 10%-ный. 3) Перманганат калия KMnO₄ (0,1 н.).

ПРАВИЛА РАБОТЫ С ВОДОРОДОМ

При опытах с водородом нельзя поджигать водород, выходящий из прибора, не убедившись предварительно в его чистоте, иначе внутри прибора может произойти взрыв и разорвать его.

1. Получение водорода действием металла на кислоту

Собрать прибор, состоящий из пробирки с пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с оттянутым концом (рис. 17). Положить в пробирку несколько кусочков цинка и прилить на 1/3 пробирки разбавленной H_2SO_4 . Плотнo вставить пробку с оттянутой трубкой и укрепить пробирку вертикально в зажиме штатива. Наблюдать выделение газа.

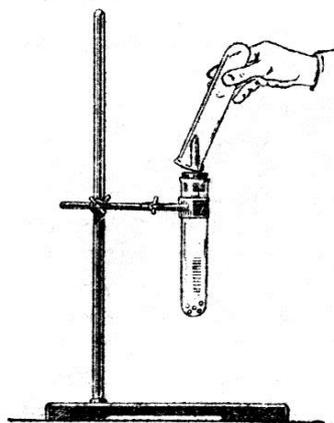


Рис. 17. Прибор для получения водорода

Убедиться, что выходящий через трубку водород не содержит примеси воздуха. Для этого надо на газоотводную трубку надеть перевернутую вверх дном пробирку, через полминуты снять и, не переворачивая, поднести к пламени горелки. Если в пробирку поступил чистый водород, он загорается спокойно (при загорании слышен слабый звук). При наличии в пробирке с водородом примеси воздуха происходит небольшой взрыв, сопровождающийся резким звуком. В этом случае испытание газа на чистоту следует повторить. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажечь его у отверстия оттянутой трубки.

Подержать над пламенем водорода сухую пробирку. Какое вещество образуется в результате горения водорода? Написать уравнения реакций получения и горения водорода.

2. Получение водорода действием металла на щелочь

В пробирку прибора, описанного в предыдущем опыте, всыпать немного алюминиевых стружек и налить 2–3 мл раствора гидроксида натрия. Наблюдать выделение газа. Если реакция идет медленно, осторожно подогреть. Закрывать пробирку пробкой с оттянутой трубкой и, убедившись в полноте вытеснения воздуха из пробирки (как в предыдущем опыте), поджечь выделяющийся газ. Написать уравнения реакций.

3. Переливание водорода

Методом вытеснения воздуха наполнить цилиндр (или пробирку) водородом из аппарата Киппа. Затем медленно переливать водород в другой цилиндр (несколько меньшего размера), пере-

вернутый вверх дном. Поднося осторожно к огню поочередно оба цилиндра, установить, в каком из них больше водорода. Объяснить наблюдаемые явления.

4. Взрыв гремучего газа

Небольшой цилиндр (или пробирку, на которой карандашом по стеклу нанесены деления) наполнить доверху водой и, закрыв стеклянной пластинкой, опрокинуть в кристаллизатор с водой. Наполнить цилиндр на $1/3$ кислородом (из газометра) и на $2/3$ водородом (из аппарата Киппа) методом вытеснения воды (рис. 18–20).

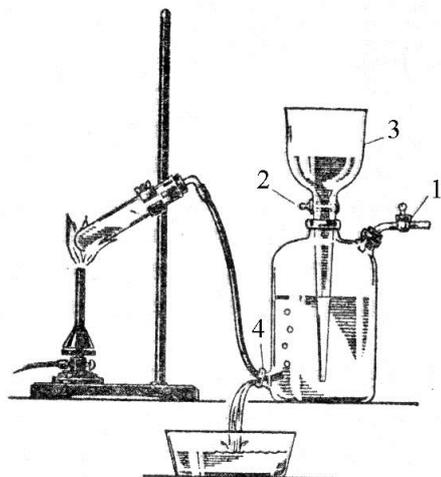


Рис. 18. Наполнение газом газометра: 1, 2 – краны; 3 – воронка; 4 – тубус

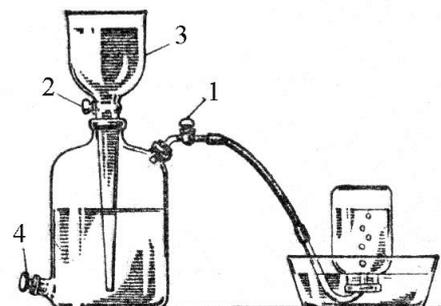


Рис. 19. Наполнение сосуда газом: 1, 2 – краны; 3 – воронка; 4 – тубус

Вынуть цилиндр из кристаллизатора, держа его вверх дном и закрыв предварительно его отверстие под водой стеклянной пластинкой. *Обернуть цилиндр полотенцем* и, открыв отверстие, *осторожно поднести его к пламени горелки*. Объяснить наблюдаемые явления.

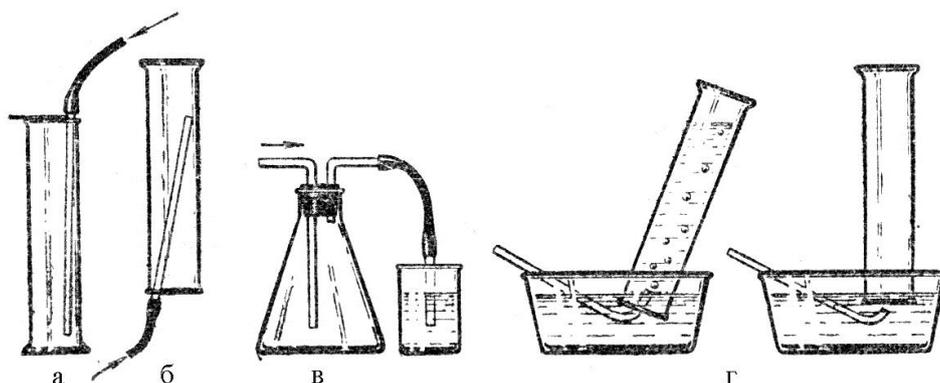


Рис. 20. Собираение газов: а – вытеснением воздуха (газы тяжелее воздуха); б – вытеснением воздуха (газы легче воздуха); в – собиание ядовитых газов, г – собиание газов над водой

5. Восстановление водородом оксида меди (II)

Сухую пробирку с небольшим количеством оксида меди (II) укрепить в лапке штатива в слегка наклонном положении так, чтобы дно ее было немного приподнято.

Собрать прибор для получения водорода (рис. 21), состоящий из банки с разбавленным раствором серной кислоты, пробирки с отверстием в дне, вставленной в пробку, закрывающую банку (нижняя часть пробирки наполнена кусочками цинка), газоотводной трубки (с зажимом), служащей для отвода газа из пробирки.

Опустить пробирку с цинком в серную кислоту и, сняв зажим, убедиться в чистоте выделяющегося водорода. После этого пропустить водород в пробирку с оксидом меди (II) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании.

Наблюдать изменения, происходящие с оксидом меди (II), и выделение капель на стенках пробирки. Когда весь оксид меди (II) прореагирует, прекратить нагревание и дать содержимому пробирки охладиться в токе водорода. Объяснить наблюдаемые явления и написать уравнение реакции.

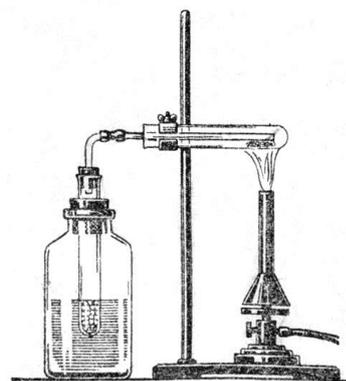
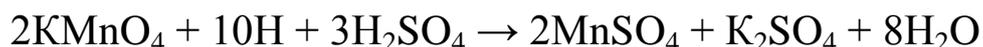


Рис. 21. Восстановление оксида меди (II) водородом

6. Восстановление перманганата калия атомным водородом (в момент выделения)

В разбавленный раствор серной кислоты добавить несколько капель раствора перманганата калия и налить в две пробирки. В одну из них бросить кусочек цинка, в другую пропустить водород из аппарата Киппа. Сравнить скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объяснить разницу в скорости изменения цвета.

Уравнение реакции восстановления перманганата калия атомным водородом:



Упражнения и задачи

1. В каких условиях водород проявляет свойства восстановителя и окислителя? Приведите примеры уравнений реакций.

2. В каком виде водород более активен, в молекулярной или атомной форме? Привести примеры, показывающие отличие химической активности молекулярного и атомного водорода.

3. Сколько граммов воды получится при взрыве 6 л гремучего газа (при н. у.)?

4. Какой газ и какая его масса не полностью вступит в реакцию при взрыве смеси, состоящей из 0,36 г водорода и 3,26 г кислорода?

5. Сколько граммов цинка надо взять, чтобы при взаимодействии с серной кислотой получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

6. Сколько литров водорода (при н. у.) потребуется для восстановления 20 г оксида меди (II)?

7. Сколько литров водорода выделится при разложении водой 5,5 г гидрида кальция при температуре 17 °С и давлении 101,3 кПа?

8. Какая масса гидрида кальция должна прореагировать с водой, чтобы выделившимся водородом восстановить 20 г оксида меди (II)?

6.2 Хлор и хлороводород, их получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Отобразить схему распределения электронов по атомным орбиталам в атоме хлора. Написать электронную формулу атома хлора.

2. Объяснить тип химической связи, ковалентность и степень окисления атомов хлора в молекуле хлора.

3. Какие степени окисления проявляет атом хлора в соединениях? Написать уравнения реакций с различными степенями окисления атома хлора.

4. Можно ли получить из концентрированного раствора соляной кислоты хлор, используя в качестве окислителей FeCl_3 , PbO_2 ?

5. Составить молекулярные формулы хлоридов элементов IV периода. Указать тип химической связи и химические свойства соединений.

6. Почему для получения хлороводорода сульфатным способом необходимо использовать твердый хлорид и концентрированный раствор серной кислоты? Написать уравнение реакции.

7. Сравнить строение молекул и свойства водородных соединений, фтора и хлора. В чем заключается их сходство и различие?

8. Написать уравнения реакций, характеризующих окислительные и восстановительные свойства концентрированной соляной кислоты.

Приборы и посуда. 1) Аппарат Киппа, заряженный для получения водорода. 2) Прибор для получения хлора (рис. 22, колба Вюрца, капельная воронка, две промывалки, стакан). 3) Щипцы тигельные. 4) Нож. 5) Штативы с кольцом и лапками. 6) Штатив с пробирками. 7) Банки с крышками (две из них с небольшим количеством песка) для собирания хлора. 8) Газоотводная трубка с пробкой. 9) Кристаллизатор. 10) Горелка. 11) Ложечка для сжигания веществ в газах. 12) Пипетка. 13) Стеклопалочка.

Реактивы и материалы. 1) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 2) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. 3) Перманганат калия $KMnO_4$. 4) Оксид кальция CaO . 5) Карбонат кальция $CaCO_3$. 6) Хлорид натрия $NaCl$. 7) Скипидар. 8) Медь (тонкая медная проволочка). 9) Железо (порошок). 10) Сурьма (порошок). 11) Натрий металлический. 12) Фосфор (красный). 13) Цинк (гранул.). 14) Лакмусовая бумажка. 15) Фильтровальная бумага. 16) Вата. 17) Лед. 18) Песок. 19) Пробки.

Растворы. 1) Соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота (2 н. и $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 3) Гидроксид натрия (2 н. и 40%-ный). 4) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 5) Водный раствор лакмуса. 6) Индиго. 7) Фиолетовые чернила. 8) Аммиак водный. 9) Сероводородная вода H_2S . 10) Сульфат хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$ (0,5 н.). 11) Гидроксид калия KOH (2 н.).

Техника безопасности. Все работы с хлором и хлороводородом проводить в вытяжном шкафу!

1. Получение хлора

а) В три пробирки насыпать понемногу следующих веществ: в первую – оксида марганца (IV), во вторую – дихромата калия, в третью – перманганата калия. В каждую пробирку прилить по 1 мл концентрированной HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Содержимое первой и второй пробирок слегка подогреть. Наблюдать происходящие процессы. Определить выделяющийся газ по цвету (на фоне белой бумаги) и запаху (*соблюдать осторожность!*).

Написать уравнения реакций получения хлора, составить схемы перехода электронов в этих реакциях. Чем являются в проведенных реакциях MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$?

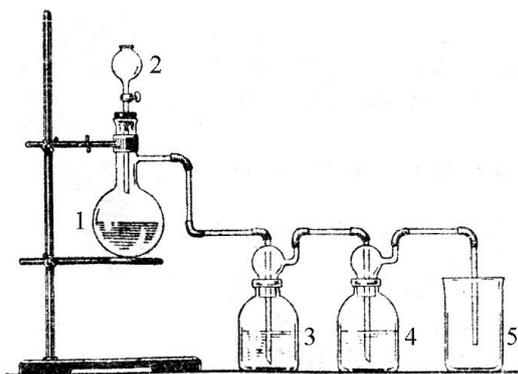


Рис. 22. Прибор для получения хлора:

1 – колба Вюрца;

2 – капельная воронка;

3, 4 – промывные склянки; 5 – сосуд

концентрированную HCl в колбу Вюрца. Выделяющимся газом наполнить пять банок и закрыть их стеклянными пластинками (на дно двух банок насыпать небольшой слой песка). Оставить сосуды для следующих опытов. По окончании работы с прибором газоотводную трубку опустить в стакан с концентрированным раствором щелочи.

б) Собрать прибор по рисунку 22 для получения хлора.

В колбу насыпать KMnO_4 , в капельную воронку налить концентрированную HCl . В первую промывную склянку налить воды (для очистки хлора от примеси хлороводорода), а во вторую – концентрированную H_2SO_4 (для осушения газа). Слегка приоткрывая кран воронки, приливать по каплям

2. Взаимодействие хлора с металлами

а) Накалить в пламени горелки пучок тонких медных проволочек и тотчас опустить их в сосуд с хлором. Что происходит? После остывания сосуда налить в него немного воды и взболтать. Каков цвет полученного раствора? Написать уравнение реакции.

б) В железной ложечке сильно нагреть немного порошка железа и понемногу высыпать в сосуд с хлором, на дно которого насыпан небольшой слой песка. Наблюдать взаимодействие железа с хлором. Написать уравнение реакции.

в) Небольшое количество свежерастертого порошка сурьмы постепенно всыпать с листа бумаги в банку с хлором. Что наблюдается? Какой состав получающихся хлоридов сурьмы? Написать уравнения реакций.

г) Отрезать небольшой кусочек металлического натрия (величиной с горошину), отжать его фильтровальной бумагой для удаления следов керосина, расплавить в железной ложечке и внести в сосуд с хлором, на дне которого насыпан небольшой слой песка. Что происходит? Составить уравнение реакции.

Выписать формулы полученных хлоридов, сравнить условия их получения. Какую роль играет хлор в реакциях с металлами?

3. Взаимодействие хлора с неметаллами

а) Наполнить сухую пробирку хлором. Закрыть ее пробкой. Другую пробирку наполнить водородом из аппарата Киппа. Держа вторую пробирку отверстием вниз, приложить ее к отверстию пробирки с хлором и смешать газы, несколько раз перевернув пробирки. Разъединив пробирки, осторожно поднести их отверстием к пламени газовой горелки. Что происходит? Тотчас же после реакции налить в пробирки немного воды, взболтать. Испытать полученные растворы в одной из пробирок раствором лакмуса, а в другой – раствором нитрата серебра. Написать уравнения реакций.

б) Положить в ложечку для сжигания немного красного фосфора и внести в сосуд с хлором. Наблюдать происходящее явление. Написать уравнение реакции.

Указать окислитель и восстановитель в опытах а) и б).

4. Взаимодействие хлора с органическими веществами

На дно сухой, предварительно подогретой пробирки поместить кусочек фильтровальной бумаги, смоченной скипидаром. Пропустить в пробирку хлор, опустив газоотводную трубку до дна пробирки. Какие изменения происходят с веществами? Что представляют собой продукты реакции? Написать уравнение реакции, имея в виду, что скипидар в основном состоит из вещества состава $C_{10}H_{16}$.

5. Хлорная вода и ее свойства

а) Налить в пробирку на 2/3 холодной воды и насытить ее хлором (пропускать хлор в течение 2–4 мин). Отметить цвет (на фоне листа белой бумаги) и запах полученной хлорной воды (*осторожно!*). Полученную хлорную воду сохранить для последующих опытов.

б) К небольшой порции полученной хлорной воды прилить нейтральный раствор лакмуса. Что наблюдаете? К другой порции добавить несколько капель раствора нитрата серебра. Объяснить результаты опытов и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

в) В три пробирки налить понемногу: в одну – раствор индиго, в другую – раствор фуксина и в третью – воды, подкрашен-

ной фиолетовыми чернилами. Прилить во все пробирки по несколько капель хлорной воды и взболтать. Что происходит? Записать и объяснить наблюдаемые явления.

г) Налить в две пробирки небольшой объем хлорной воды. В одну из них добавить несколько капель раствора гидроксида натрия, в другую – сероводородной воды. Отметить происходящие изменения. Сохраняется ли запах хлорной и сероводородной воды? Написать уравнения реакций. К каким типам окислительно-восстановительных реакций они относятся?

д) В пробирку с раствором сульфата хрома (III) прилить избыток раствора гидроксида калия и добавить хлорной воды. Отметить изменение окраски раствора. Написать уравнения реакций, имея в виду, что ионы Cr^{3+} переходят в ионы CrO_4^{2-} .

е) Налить в пробирку немного воды и, погрузив ее в снег или лед, насытить воду хлором. Наблюдать образование желтоватых кристаллов состава $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вынуть пробирку с кристаллами, нагреть ее осторожно рукой. Наблюдать плавление кристаллов.

6. Получение хлороводорода и его свойства

Собрать прибор по рисунку 23. В колбу Вюрца поместить 15–20 г хлорида натрия. В капельную воронку влить концентрированной H_2SO_4 . Конец газоотводной трубки ввести в сухой сосуд для собирания хлороводорода так, чтобы трубка доходила почти до дна.

Закрывать отверстие сосуда рыхлым комочком ваты. Рядом с прибором поставить кристаллизатор с водой. Из капельной воронки вливать H_2SO_4 . Наблюдать за происходящими изменениями

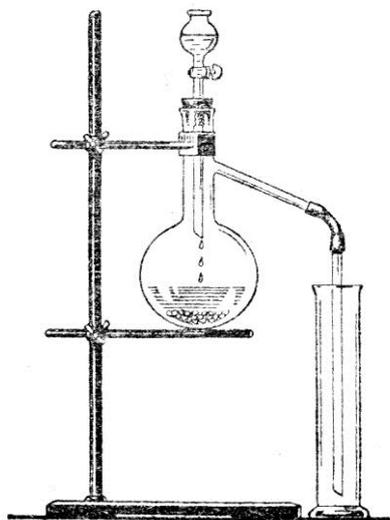


Рис. 23. Прибор для получения газов

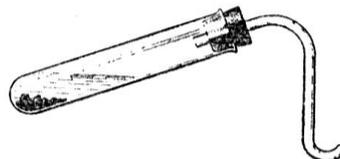


Рис. 24. Пробирка с газоотводной трубкой для получения газов

реагирующих веществ. Для ускорения реакции колбу слегка подогреть. Когда над ватой, которой закрыто отверстие сосуда, появится туман (объяснить причину его образования), нагревание колбы прекратить, а конец газоотводной трубки опустить в колбу с водой (держат трубку близко над водой, не опуская ее в воду). Вынув вату, тотчас закрыть отверстие сосуда с хлороводородом стеклянной пластинкой. Перевернув сосуд отверстием вниз, погрузить его в кристаллизатор с водой и вынуть пластинку. Объяснить наблюдаемые явления. Какова растворимость хлороводорода в воде?

Затем вынуть сосуд из кристаллизатора, закрыв предварительно под водой стеклянной пластинкой. Разлить полученный раствор в четыре пробирки. Одну часть раствора испытать лакмусовой бумажкой (какой?). Доказать опытным путем, что полученный раствор хлороводорода является соляной кислотой. Во вторую порцию раствора внести гранулу цинка, в третью – кусочки оксида кальция, в четвертую – немного карбоната кальция.

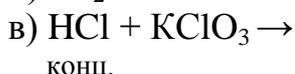
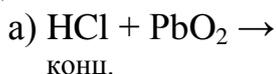
Наблюдать происходящие процессы. Написать уравнения реакций получения соляной кислоты и взаимодействия соляной кислоты со взятыми веществами.

Упражнения и задачи

1. Можно ли применять для осушения Cl_2 и HCl концентрированную H_2SO_4 и твердый NaOH ?

2. Написать уравнения реакций гидролиза ZnCl_2 и SiCl_4 .

3. Дописать уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



4. Написать уравнение реакции гидролиза Cl_2 в молекулярной и ионной форме. Как влияет на равновесие гидролиза добавление к хлорной воде: а) раствора кислоты; б) раствора щелочи; в) раствора хлорида натрия?

5. Сколько литров Cl_2 (при н. у.) образуется при взаимодействии 100 мл 36%-ной ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты с 50 г KMnO_4 ?

6. Сколько миллилитров 30%-ного раствора HCl ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) нужно для получения из нее действием MnO_2 11,2 л Cl_2 (при н. у.)?

7. К 400 г 10%-ного раствора хлорида бария был прилит избыток 15%-ного раствора карбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровали. При до-

бавлении к фильтрату 450 г 6%-ного раствора соляной кислоты выделение газа прекратилось. Определить массу раствора карбоната натрия.

8. Сколько хлороводорода по объему (при н. у.) содержится в 3 л 20%-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$)?

6.3 Кислородные соединения хлора

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры соединений хлора с различными степенями окисления.

2. Составьте эмпирические и структурные формулы оксидов и гидроксидов хлора.

3. Напишите уравнения реакций получения кислородосодержащих кислот хлора.

4. Опишите на конкретных примерах окислительно-восстановительные свойства оксидов, гидроксидов и солей хлора.

5. Как изменяются кислотные и окислительные свойства кислородсодержащих кислот хлора в ряду: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ? Дать объяснение.

6. Приведите примеры применения кислородных соединений хлора.

Приборы и посуда. 1) Прибор для получения хлора по рисунку 25. 2) Стаканы емкостью 200 мл (2 шт.), емкостью 500 мл (1 шт.). 3) Аккумуляторы (2–3 шт.). 4) Электроды платиновые или угольные (2 шт.). 5) Воронка. 6) Асбестовая сетка. 7) Фарфоровая ступка. 8) Штатив с пробирками. 9) Пипетка. 10) Штатив с лапкой и кольцом. 11) Технохимические весы. 12) Тигель. 13) Фарфоровый треугольник. 14) Термометр.

Реактивы и материалы. 1) Хлорат калия KClO_3 . 2) Гашеная известь Ca(OH)_2 . 3) Оксид марганца (IV) MnO_2 (порошок). 4) Гидроксид натрия NaOH . 5) Железная пластинка. 6) Стеклопалочка. 7) Лучинка. 8) Фильтровальная бумага. 9) Лед. 10) Окрашенные кусочки ткани. 11) Пинцет.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 3) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 4) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 5) Гидроксид калия KOH (50%-ный). 6) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 7) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Перманганат калия KMnO_4 (конц.). 10) Нитрат кобальта $\text{Co(NO}_3)_2$ (2н.). 11) Индиго. 12) Фуксин. 13) Сульфат марганца (II) MnSO_4 (2 н.). 14) Ацетат свинца (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. 15) Сульфат железа (II) FeSO_4 . 16) Гипохлорит кальция Ca(OCl)_2 . 17) Хлорат калия KClO_3 .

1. Получение жавелевой воды

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

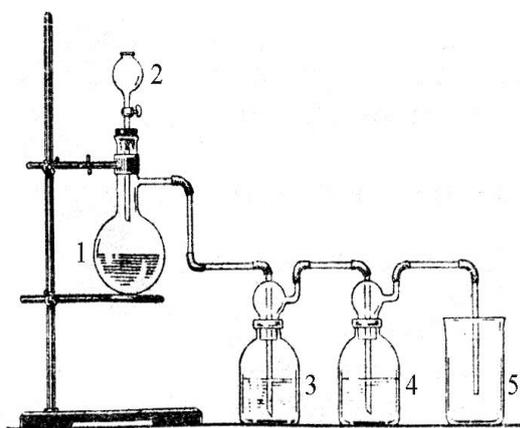


Рис. 25. Прибор для получения хлора:

- 1 – колба Вюрца;
- 2 – капельная воронка;
- 3, 4 – промывные склянки;
- 5 – сосуд для собирания хлора

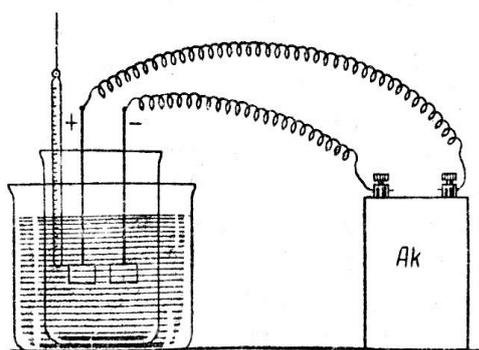


Рис. 26. Получение жавелевой
воды электролизом

электродах и в растворе? Использовать полученный раствор жавелевой воды для следующих опытов.

2. Окислительные свойства жавелевой воды

а) К раствору индиго или фуксина прилить немного жавелевой воды, полученной в опыте 1 а) Что наблюдаете? Дать объяснение. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) Повторить опыт 2 а), взяв подкисленный раствор индиго. Как влияет эта среда на скорость реакции? Объяснить механизм происходящих реакций.

а) Налить в пробирку разбавленный раствор щелочи, поставить его в стакан с ледяной водой и несколько минут пропускать через раствор хлор. Хлор получать в приборе по рисунку 25. Почему опыт ведут при охлаждении? Написать уравнение реакции. Сохранить раствор для опытов 2 а) и б).

б) Налить в стакан разбавленный раствор NaCl и поместить его в другой, больший по размеру стакан с водой и льдом. Опустить в раствор соли платиновые (или угольные) электроды (рис. 26) и пропускать постоянный ток (от аккумуляторов) напряжением 4–6 В в течение нескольких минут. Почему электролиз проводят без диафрагмы? Какими уравнениями химических реакций можно выразить процессы, идущие на

в) По куску окрашенной ткани провести палочкой, смоченной подкисленной жавелевой водой. Объяснить наблюдаемое явление. Почему хлор обесцвечивает только влажную ткань?

г) К раствору сульфата марганца (II) прилить небольшой объем жавелевой воды. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Обратить внимание на его цвет и запах. Написать уравнение реакции, имея в виду, что ион Mn^{2+} переходит в MnO_2 , практически нерастворимый в воде.

3. Получение хлорной (белильной) извести и ее свойства

а) Взвесить на технохимических весах 5 г гидроксида кальция. Поместить его в стакан емкостью 100 мл и добавить 45 мл воды. Содержимое стакана размешать и нагреть. Температура смеси не должна превышать 30 °С. Пропускать через взвесь ток хлора в течение 10–15 мин. Образовавшийся осадок хлорной извести сохранить для следующих опытов.

б) Осадок, полученный в опыте 3 а) отфильтровать, определить его запах и разделить на две части. К одной части прилить небольшой объем концентрированной HCl. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

Вторую часть хлорной извести взболтать с водой и прилить раствор фуксина. Что наблюдаете? Объяснить результаты опыта и написать уравнение реакции.

в) К насыщенному раствору хлорной извести (2–3 мл) добавить немного растворимой соли кобальта (II), являющейся катализатором. Нагреть пробирку. Доказать опытным путем, что продуктом каталитического разложения хлорной извести является кислород. Написать уравнение реакции.

г) К раствору ацетата свинца (II) добавить немного хлорной извести и нагреть. Отметить цвет образующихся осадка и газа. Написать уравнение реакции, учитывая, что ионы Pb^{2+} переходят в PbO_2 .

д) В небольшом объеме воды растворить несколько кристаллов $FeSO_4$ и добавить равный объем раствора NaOH. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Добавить к осадку 3–4 мл насыщенного раствора гипохлорита кальция. Объяснить наблюдаемые явления. Составить уравнения реакций.

Какую роль выполняет гипохлорит кальция в окислительно-восстановительных реакциях?

4. Получение бертолетовой соли (хлората калия)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Налить в небольшой стакан 15–20 мл насыщенного раствора КОН, поставить на асбестовую сетку и нагреть до кипения.

В горячий раствор КОН пропускать хлор до тех пор, пока из раствора начнут оседать кристаллики образующейся бертолетовой соли. Трубку, по которой идет хлор, следует брать достаточно широкую, чтобы она не закупорилась выделяющимися кристаллами. Остудить раствор, полученную соль отфильтровать, промыть на фильтре холодной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре около 100 °С. Фильтрат подкислить HNO_3 и испытать раствором AgNO_3 . Объяснить наблюдаемое явление.

Написать уравнение реакции взаимодействия хлора с КОН при нагревании.

Высушенные кристаллы KClO_3 сохранить для следующих опытов. Как доказать, что полученные кристаллы являются бертолетовой солью?

5. Свойства хлората калия

а) Внести в тигель 1 г KClO_3 , полученного в опыте 4, и маленький кусочек КОН (брать только пинцетом). Тигель поставить на фарфоровый треугольник. Нагреть содержимое тигля до плавления. В расплавленную массу внести небольшое количество порошка MnO_2 , продолжая нагревать до появления зеленой окраски манганата калия K_2MnO_4 . Испытать растворимость полученного продукта в воде. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции.

б) Приготовить 0,3–0,5 г смеси KClO_3 и MnO_2 . *(Перемешивать осторожно!)* Нагреть смесь в сухой пробирке. Определить опытным путем, какой газ выделяется. Написать уравнение реакции.

в) Немного кристаллов KClO_3 поместить в пробирку, добавить 2–3 мл концентрированной HCl и слегка подогреть. Что происходит? Какого цвета выделяющийся газ? Написать уравнение реакции.

г) В сухую пробирку поместить несколько кристаллов KClO_3 и закрепить пробирку в лапке штатива. При помощи пипетки смочить кристаллы каплей концентрированной H_2SO_4 . Наблюдать выделение ClO_2 зеленовато-желтого цвета. Написать уравнение реакции, исходя из того, что, кроме ClO_2 , образуется еще KClO_4 .

Какие свойства проявляет KClO_3 в окислительно-восстановительных реакциях?

6. Окислительные свойства хлорноватой кислоты

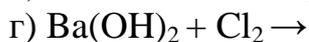
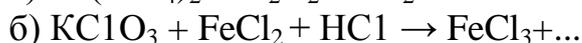
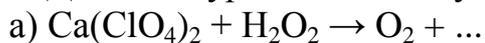
В две пробирки налить равные объемы растворов KClO_3 и KI . Наблюдаются ли изменения? Затем в одну из пробирок добавить немного раствора H_2SO_4 . Что происходит? Сравнить цвет растворов в обеих пробирках. Написать уравнения реакций и объяснить результаты опыта, учитывая, что окислительные свойства в растворе характерны в большей степени для HClO_3 , чем для ее солей.

Упражнения и задачи

1. Имеются следующие вещества: раствор NaOH , твердый NaCl , концентрированная H_2SO_4 , MnO_2 . Как можно получить из этих веществ жавелевую воду?

2. Написать формулы кислородных соединений хлора. Какую роль они играют в окислительно-восстановительных процессах?

3. Дописать уравнения следующих реакций:



4. Определить степень окисления атома хлора в следующих соединениях: $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, KClO_2 , $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

5. Привести примеры соединений хлора, проявляющих: а) только окислительные свойства, б) только восстановительные, в) окислительные и восстановительные свойства.

Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Какой объем хлора (при н. у.) требуется для взаимодействия с 10 л 3,75%-ного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$)?

7. Сколько миллилитров 6,8%-ного раствора KClO_3 ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) следует взять для того, чтобы в присутствии H_2SO_4 окислить FeSO_4 , содержащийся в 250 мл его 21% раствора ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$)?

8. Сколько граммов KClO_3 можно получить при пропускании хлора через 150 мл 40% раствора KOH ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$)? Какая часть гидроксида калия при этой реакции расходуется на образование хлората калия?

9. Оксид хлора содержит 47,42% кислорода. Плотность паров его по водороду 33,73. Вывести формулу этого оксида.

6.4 Бром, иод, их соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов брома и иода, отметить валентные электроны.
2. Отметить тип химической связи и её сравнительную прочность в молекулах галогенов: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .
3. Как изменяется окислительная способность галогенов по группе? Привести примеры уравнений реакций.
4. Написать уравнения реакций получения брома и иода, отметить отличительные особенности их получения от фтора и хлора.
5. Написать уравнения реакций получения HBr и HI , отметить их отличительные особенности от получения HF , HCl .
6. Как изменяется сила кислот и их восстановительная способность в ряду HF , HCl , HBr , HI ? Привести примеры уравнений реакций.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 23. 3) Горелка. 4) Капельница с бромом. 5) Стеклопластинка.

Реактивы и материалы. 1) Алюминий (порошок). 2) Цинк (порошок). 3) Магний (порошок). 4) Бром. 5) Иод. 6) Фосфор красный. 7) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 8) Хлорид калия KCl . 9) Бромид калия KBr . 10) Иодид калия KI . 11) Бензол C_6H_6 (бензин, сероуглерод). 12) Этиловый спирт C_2H_5OH . 13) Лакмусовая бумажка. 14) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Серная кислота (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, 70%-ная и 2 н.). 2) Гидроксид калия KOH (50%-ный). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 4) Бромид калия KBr (0,5 н.). 5) Иодид калия KI (0,1 н.). 6) Бромат калия $KBrO_3$ (конц.). 7) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 8) Хлорная вода. 9) Бромная вода. 10) Иодная вода. 11) Фосфорная кислота H_3PO_4 (60%-ная). 12) Крахмальный клейстер. 13) Сероводородная вода. 14) Раствор индиго или фуксина.

1. Получение брома и иода

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Смешать немного кристаллов KBr с небольшой массой порошка MnO_2 , всыпать в пробирку, прилить несколько капель концентрированной H_2SO_4 и слабо подогреть. Отметить цвет и запах (*осторожно!*) выделяющихся паров брома. Написать уравнение реакции.

б) Провести аналогичный опыт с KI . Какое вещество выделяется в виде паров? Каков их цвет и запах? Написать уравнение реакции.

Какую роль выполняет MnO_2 в проведенных реакциях?

в) К раствору KBr приливать по каплям свежеприготовленную хлорную воду. Наличием какого вещества обусловлена окраска раствора? Добавить к раствору 1 мл бензола. Энергично встряхнуть содержимое пробирки. Отметить цвет раствора и слоя бензола. Сделать вывод о растворимости брома в воде и в органическом растворителе. Написать уравнение реакции взаимодействия KBr с хлорной водой.

г) В две пробирки налить по 2–3 мл раствора KI , в одну из них прибавлять по каплям свежеприготовленную хлорную воду, в другую – бромную воду. Наблюдать за происходящими явлениями. Добавить в каждую пробирку по 1 мл бензола. Энергично встряхнуть содержимое пробирок. Что происходит? Дать объяснение. Составить уравнения реакций.

Сравнить окислительную активность Cl_2 и Br_2 и проверить свои наблюдения, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

2. Свойства брома

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Налить в пробирку 2–3 мл бромной воды, отметить ее цвет и слегка нагреть. Что наблюдаете?

б) В раствор индиго или фуксина прилить немного бромной воды. Объяснить причину происходящих изменений.

в) В пробирку с 5 мл бромной воды всыпать небольшими порциями при постоянном взбалтывании порошок магния. Наблюдать за цветом раствора. На что указывают происходящие изменения в растворе? Написать уравнение реакции.

г) К небольшой порции сероводородной воды (отметить ее цвет и запах) приливать по каплям бромную воду и тщательно взбалтывать раствор. Записать наблюдения. Составить уравнение реакции.

д) Осторожно налить в пробирку немного брома, закрепить ее в металлическом штативе. Слегка подогреть бром. Бросить в пробирку с бромом немного порошка алюминия. Наблюдать за происходящим явлением. Написать уравнение реакции.

На основании проведенных опытов охарактеризовать физические и химические свойства брома.

3. Свойства иода

(Опыт д) проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в сухую пробирку кристаллик иода. Дно пробирки слегка нагреть в пламени горелки. Затем охладить на воздухе. Наблюдать за изменением цвета и агрегатного состояния возгоняющегося иода при охлаждении.

б) Положить в пробирку несколько кристалликов иода, прилить к ним 5–10 мл воды и сильно взболтать. Отметить цвет жидкости. Хорошо ли растворяется иод в воде? К водному раствору с нерастворившимися кристалликами иода добавить несколько капель KI. Записать наблюдения.

в) Испытать растворимость иода в этиловом спирте, для этого 1 кристаллик иода опустить в 1–2 мл спирта, налитого в пробирку. Отметить цвет раствора.

г) К 2–3 мл сероводородной воды добавлять при взбалтывании равный объем водного раствора иода. Отметить признаки химической реакции взаимодействия между иодом и сероводородной водой. Написать уравнение реакции.

д) В фарфоровой чашке или на асбестовой сетке перемешать немного порошка алюминия или цинковой пыли с мелко растёртым иодом. Смочить смесь несколькими каплями воды. Что происходит? Написать уравнение реакции, имея в виду, что вода играет роль катализатора.

На основании проведенных опытов сделать вывод о свойствах иода.

4. Действие хлорной воды на смесь растворов иодида и бромида калия

Влить в пробирку по 2–3 капли 2 н. растворов KI и KBr, добавить около 0,5 мл бензола и прибавлять по каплям хлорную воду, перемешивая каждый раз содержимое пробирки. Следить за изменением цвета бензола.

Сначала хлор окисляет KI, при этом выделяется свободный иод, который окрашивает слой бензола в вишневый цвет. Затем выделившийся иод окисляется хлором в йодноватую кислоту HIO_3 , при этом бензол обесцвечивается. При добавлении новых порций хлорной воды появляется оранжевая окраска бензола, свидетельствующая о выделении свободного брома. При дальнейшем добавлении хлорной воды и она исчезает вследствие

окисления брома в бромноватую кислоту HBrO_3 . Написать уравнения реакций. Указать, что является окислителем и восстановителем в рассматриваемых реакциях.

5. Водородные соединения брома и иода

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в сухую пробирку 0,5 г KBr и прилить немного 70%-ного раствора H_2SO_4 , осторожно подогреть. Что наблюдается? Чем загрязнен бромоводород, полученный этим способом? Написать уравнения реакций.

б) В сухую пробирку внести немного красного фосфора и осторожно прилить из капельницы несколько капель брома. К полученному бромиду фосфора (III) прилить 2–3 капли воды и немного подогреть. Испытать действие выделяющегося бромоводорода HBr на влажную лакмусовую бумажку. Написать уравнение реакции образования HBr .

в) В пробирку поместить немного KI , добавить к нему концентрированной (60%-ной) H_3PO_4 и слабо подогреть. Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции.

г) Собрать прибор по рисунку 23. В сухую колбу с капельной воронкой внести тщательно перемешанные 5 г мелко растертого иода и 0,5 г хорошо высушенного красного фосфора. В воронку налить немного воды. Добавлять по каплям воду к смеси иода с фосфором. Образующийся иодоводород HI собрать в сухой цилиндр или банку и закрыть сосуд стеклянной пластинкой. Затем насытить иодоводородом небольшой объем воды в пробирке. *(Трубку не опускать в воду, а держать близко над ее поверхностью. Почему?)* Полученный раствор испытать нейтральным раствором лакмуса.

Цилиндр с HI оставить для следующего опыта.

Написать уравнение реакции, имея в виду, что она протекает в две стадии (образование иодида фосфора (III) и разложение PI_3 водой с образованием HI).

д) В цилиндр с HI внести сильно раскаленную стеклянную палочку. Наблюдать происходящие изменения. Какова термическая устойчивость HI ?

6. Восстановительные свойства галогеноводородов

В три сухие пробирки положить по 1 г измельченных KCl , KBr и KI и прилить в каждую пробирку одинаковые объемы

(по 2–3 мл) концентрированной H_2SO_4 . Наблюдать появление белых паров в первый момент во всех трех пробирках. Каков состав выделяющихся веществ? Следить за дальнейшими изменениями веществ в пробирках. Объяснить происходящие явления. Сравнить восстановительные свойства HBr и HI . Написать уравнения реакций окисления HBr и HI концентрированной серной кислотой. Расположить галогеноводороды в порядке возрастания их восстановительной активности.

7. Реакции на Br^- и I^- ионы

Испытать в отдельных пробирках действие ионов Ag^+ на растворы бромида и иодида. Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

8. Соли бромноватистой кислоты

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

К небольшому количеству бромной воды приливать по каплям раствор щелочи до появления бледно-желтой окраски раствора. Написать уравнение реакции взаимодействия брома с раствором щелочи в молекулярной и ионной форме.

Доказать опытным путем наличие в растворе гипобромита, используя для этой цели водный раствор индиго или фуксина.

9. Окислительные свойства бромноватой кислоты

2–3 мл концентрированного раствора бромата калия смешать с равным объемом раствора H_2SO_4 (3,5 : 1) и слегка подогреть.

В полученный раствор бросить несколько кристалликов иода и хорошо взболтать. Отделить раствор от непрореагировавшего иода, слив его в другую пробирку. Прилить к раствору небольшой объем бензола, энергично встряхнуть. В какой цвет окрашивается бензольное кольцо? Написать уравнение реакции взаимодействия бромноватой кислоты с иодом.

Упражнения и задачи

1. Определить валентность и степень окисления атомов брома и иода в следующих соединениях: HBr , HBrO , HBrO_3 , I_2O_5 , HIO_4 , HIO .

2. Написать уравнение реакции брома с водой. В каком направлении сместится химическое равновесие при добавлении в раствор: а) кислоты; б) иодида калия?

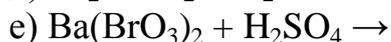
3. В раствор иодида калия был добавлен небольшой объем бромной воды, затем избыток хлорной воды. Какие реакции будут осуществляться в растворе?

4. Написать уравнения реакций получения йодноватой кислоты тремя способами.

5. Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



конц.



6. Сравнить силу и окислительные свойства в ряду кислот HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3 .

7. Почему иод плохо растворяется в воде, но лучше в органических растворителях?

Для объяснения использовать сведения о строении молекул иода и воды и данные о межмолекулярных силах взаимодействия в водных растворах.

8. Определить процентную и молярную концентрации раствора бромоводородной кислоты, полученной разбавлением 50 мл 14% раствора HBr ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) до 700 мл водой ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).

9. К 200 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра добавили 2 г бромида калия. Сколько граммов бромида серебра выпадает в осадок? Чему будет равна нормальная концентрация солей в растворе?

10. Сколько миллилитров 60% раствора KBrO_3 ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) надо взять для того, чтобы в присутствии H_2SO_4 окислить FeSO_4 , содержащийся в 50 мл его 0,75 М раствора?

6.5 Кислород. Оксиды. Пероксиды

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома кислорода.

2. Привести примеры строения атома кислорода по методу валентных схем и методу молекулярных орбиталей. Объяснить парамагнетизм молекулы кислорода.

3. Отметить отличительные особенности в физических и химических свойствах кислорода и озона.

4. Способы получения кислорода в промышленных и лабораторных условиях. Написать уравнения реакций.

5. Привести примеры кислотных, основных и амфотерных оксидов, отметить их отличительные особенности химических свойств.

6. Описать химические свойства воды, пероксида водорода и пероксидов металлов.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Газомер, наполненный кислородом. 3) Штатив с лапкой. 4) Горелка. 5) Стеклянные банки или цилиндры с пробками или стеклянными пластинками (4 шт.). 6) Стеклянная ванна. 7) Фарфоровая чашка. 8) Пробирка с газоотводной трубкой. 9) Щипцы тигельные. 10) Ложечки железные для сжигания веществ (2 шт.). 11) Штатив с пробирками. 12) Стеклянная палочка. 13) Воронка. 14) Мерный цилиндр емкостью 25 мл.

Реактивы и материалы. 1) Сера (черенковая). 2) Магний (лента). 3) Древесный уголь (кусочки). 4) Фосфор красный. 5) Железо (провода). 6) Пероксид натрия Na_2O_2 . 7) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 8) Пероксид бария BaO_2 . 9) Хлорат калия KClO_3 . 10) Нитрат калия KNO_3 . 11) Диэтиловый эфир. 12) Лакмусовая бумажка. 13) Снег (или лед). 14) Фильтровальная бумага. 15) Лучинки.

Растворы. 1) Пероксид водорода H_2O_2 (30%-ный и 3%-ный). 2) Серная кислота (конц. и 2 н.). 3) Раствор аммиака $\text{NH}_4(2\text{H})$ (2 н.). 4) Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (насыщ.). 5) Гидроксид натрия NaOH (0,5 н.). 6) Иодид калия KI (0,1 н.). 7) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.). 8) Перманганат калия KMnO_4 (конц. и 0,5 н.). 9) Сульфат марганца MnSO_4 (0,5 н.). 10) Сульфид натрия Na_2S (0,5 н.). 11) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 12) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 13) Нитрат хрома (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 14) Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.). 15) Крахмальный клейстер. 16) Лакмус. 17) Фенолфталеин.

Кислород, оксиды

1. Получение кислорода

а) Для опыта берут хорошо измельченные KClO_3 и MnO_2 .

С бертолетовой солью надо обращаться осторожно, так как в присутствии малейших примесей горючих веществ (бумаги, угля и т. д.) она при трении или нагревании может дать сильный взрыв. Следует также иметь в виду, что MnO_2 иногда бывает загрязнен органическими веществами. Для удаления их MnO_2 предварительно прокаливают.

Поместить в чистую, сухую пробирку около 0,3 г KClO_3 и укрепить ее в зажиме штатива. Нагревать дно пробирки сначала слабо и осторожно, затем сильнее. Когда соль расплавится, испытать, загорается ли внесенная в пробирку тлеющая лучинка. Сделать вывод, интенсивно ли идет разложение бертолетовой соли. Отставить горелку, тотчас же всыпать в пробирку немного заранее приготовленного порошка MnO_2 . Снова опустить в пробирку, не касаясь соли, тлеющую лучинку. Составить

уравнение реакции разложения бертолетовой соли. Какую роль в этой реакции выполняет MnO_2 ?

б) Укрепить вертикально в зажиме штатива сухую пробирку с 0,5 г кристаллического KMnO_4 и нагреть. Испытать выделяющийся газ тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

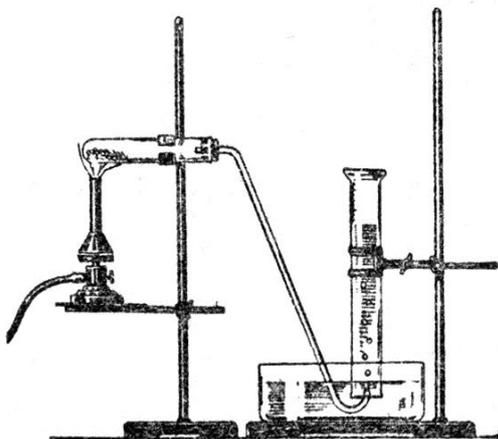


Рис. 27. Собираение кислорода

в) Отвесить на технoхимических весах 5 г KClO_3 и 2 г предварительно прокаленного и охлажденного порошка MnO_2 . Смешать их в фарфоровой чашке стеклянной палочкой и смесь всыпать в сухую пробирку с газоотводной трубкой (рис. 27).

Пробирку со смесью взвесить (масса a).

Цилиндр (банку), предназначенный для собиpания газа, предварительно заполнить во-

дой, затем закрыть стеклянной пластинкой или пробкой, опустить вниз отверстием в стеклянную ванну, в которую налита вода, и открыть под водой отверстие цилиндра.

Рассыпав смесь равномерно по всей пробирке, приступить к нагреванию смеси. Нагревать пробирку сначала осторожно по всей ее длине. Убедившись в том, что из трубки выделяется кислород (как это сделать?), подвести конец ее под цилиндр с водой. Затем вести нагревание отверстия к дну пробирки, перемещая горелку. Следить за тем, чтобы стекло не расплавилось. Собрать в цилиндр (банку) кислород, оставив в нем немного воды. Вынуть газоотводную трубку из воды и только тогда прекратить нагревание (почему?). Закрыть сосуд под водой стеклянной пластинкой или пробкой, вынуть из воды и поставить на стол.

Таким же образом собрать кислород еще в один цилиндр (или банку). Нагревать пробирку со смесью до полного разложения KClO_3 и прекращения выделения газа. По окончании опыта вынуть газоотводную трубку из воды и затем отставить горелку. Сосуды с кислородом сохранить для опытов 2 а) и б).

После охлаждения пробирки со смесью KClO_3 и MnO_2 взвесить ее (масса б). Разность ($a - b$) дает массу выделившегося кисло-

рода. Вычислить теоретический выход кислорода из 5 г $KClO_3$ (масса c). Определить выход кислорода в процентах от теоретического.

2. Окислительные свойства кислорода

Для опытов 2 в) и г) собрать кислород в две банки из баллона, кислородной подушки или из газометра методом вытеснения воздуха, а затем – воды в банке для сбора кислорода (рис. 28). Для опыта 2 г) на дно банки предварительно насыпать немного песка.

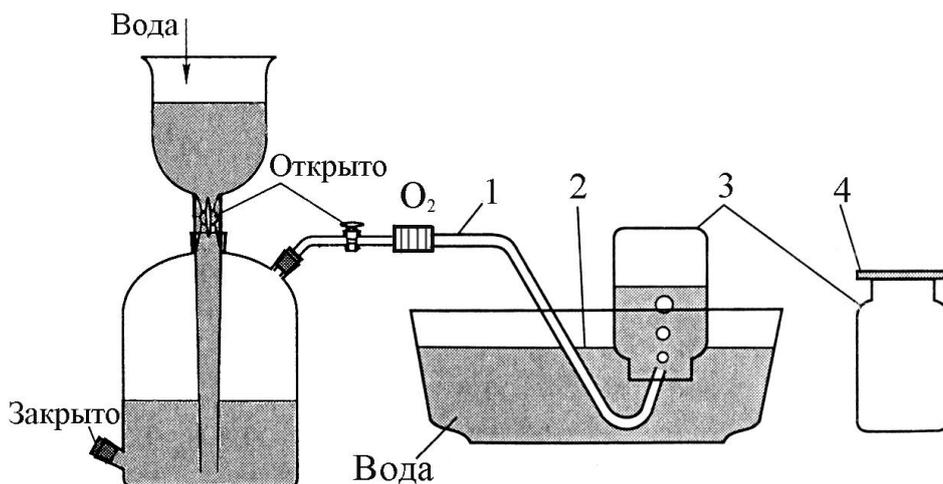


Рис. 28. Заполнение склянок кислородом методом вытеснения воды.
1 – газоотводная трубка; 2 – кристаллизатор с водой; 3 – склянка;
4 – стеклянная пластинка

а) В железную ложечку положить небольшой кусочек серы, зажечь его в пламени горелки и внести в сосуд с кислородом, постепенно опуская ложечку (рис. 29). Сравнить интенсивность горения серы в воздухе и кислороде.

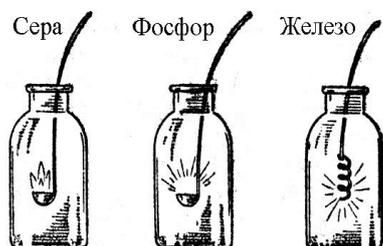


Рис. 29. Горение веществ в кислороде

После сжигания влить в сосуд немного воды, закрыть сосуд и хорошо взболтать, чтобы растворить продукт горения серы в воде.

б) Прodelать такой же опыт, взяв вместо серы немного красного фосфора.

в) В сосуд с кислородом внести предварительно зажженную ленту магния, держа ее железными щипцами (не смотреть долго на горящий магний: это вредно для глаз!). После сжигания влить в сосуд воду и, закрыв сосуд, взболтать его содержимое.

К какому классу соединений относятся продукты горения серы, фосфора и магния в кислороде? Что образуется при взаимодействии этих веществ с водой? Проверить сделанные предположения с помощью индикаторов. Написать соответствующие уравнения реакций.

г) На конце тонкой стальной проволоки, прикрепленной к лучинке, укрепить маленький кусочек угля. Раскалить уголь в пламени горелки и затем внести в сосуд с кислородом. Отметить, как горит железо в кислороде. Написать уравнение этой реакции, учитывая, что образуется Fe_3O_4 .

д) Взять сухую пробирку и заполнить ее на $1/5$ KNO_3 . Укрепить ее в штативе вертикально над металлической подставкой и нагревать до расплавления соли. (Нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов, плавясь, разлагаются на нитриты и кислород.) Когда из расплавленной массы начнут выделяться пузырьки газа, накалить в пламени горелки кусочек угля, держа его щипцами, и бросить в пробирку (рис. 30). Нагревание прекратить. Наблюдать (*осторожно!*), как происходит горение угля в выделяющемся кислороде. Когда уголь сгорит, бросить в пробирку кусочек серы. Отметить отличие горения серы в молекулярном и атомном кислороде.

е) Обменной реакцией получить в пробирке осадок гидроксида марганца (II). Обратить внимание на его цвет. Медленно пропускать в полученную суспензию ток кислорода из газометра до изменения цвета осадка. Составить уравнение реакции. В чем состоит разница между процессами горения и окисления?

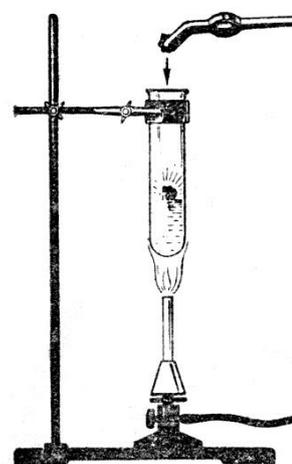


Рис. 30. Горение угля в расплаве селитры

3. Получение озона и его свойства

В одну пробирку всыпать немного порошка BaO_2 , в другую налить 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Охладить обе пробирки, опустив их в сосуд с холодной водой (или лучше охлаждающей смесью из снега и поваренной соли). Влить H_2SO_4 в пробирку с BaO_2 и мешать стеклянной палочкой, одновременно охлаждая пробирку.

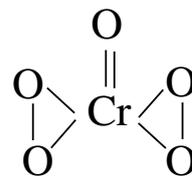
Образующийся озон может быть обнаружен по запаху (*нюхать осторожно!*) и по посинению красной лакмусовой бумажки, смоченной раствором KI, или фильтровальной бумаги, смоченной раствором KI и крахмальным клейстером. Написать уравнение реакции O₃ с KI. Объяснить изменение окраски лакмуса и иодкрахмальной бумаги.

Пероксиды

4. Обнаружение пероксида водорода

а) Налить в пробирку на 1/3 воды, добавить 2–3 капли раствора K₂Cr₂O₇ и столько же капель разбавленного раствора H₂SO₄. Прилить 0,5 мл диэтилового эфира и немного 3%-ного раствора H₂O₂. Смешать жидкости, встряхивая пробирку. В результате этой обменной реакции получается непрочный пероксид хрома CrO₅. Структурная формула:

Наблюдать окрашивание эфирного слоя пероксидом хрома. Написать уравнение реакции образования CrO₅ из K₂Cr₂O₇, обратить внимание также на окраску нижнего водного слоя. Она принадлежит образовавшемуся сульфату хрома (III). Написать уравнение реакции восстановления K₂Cr₂O₇ пероксидом водорода в кислой среде.



б) Налить в пробирку 1 мл 3%-ного раствора H₂O₂, добавить 1–2 капли раствора KI и несколько капель разбавленной H₂SO₄. Добавить к смеси 1–2 мл крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнение реакции.

5. Получение пероксида водорода

а) Влить в пробирку около 5 мл дистиллированной воды и добавить при помощи стеклянной палочки 3–4 крупинки Na₂O₂. Охладить пробирку водой под краном и прибавлять по каплям разбавленную H₂SO₄ до слабокислой реакции (проба лакмусом). Разделить раствор на две порции.

Доказать наличие H₂O₂ в первой порции действием раствора K₂Cr₂O₇ в присутствии эфира, во второй – действием раствора KI в присутствии крахмального клейстера. Написать уравнение реакции образования H₂O₂.

б) Взять около 1 г порошкообразного пероксида бария и добавить небольшими порциями при помешивании стеклянной палоч-

кой в хорошо охлажденную льдом пробирку 5 мл разбавленной H_2SO_4 . Мутную от осадка BaSO_4 жидкость отфильтровать. Доказать присутствие H_2O_2 в фильтрате.

Написать уравнение реакции образования H_2O_2 .

Какую роль выполняет H_2SO_4 в реакциях получения H_2O_2 ?

6. Каталитическое разложение пероксида водорода

Налить в пробирку 1–2 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , всыпать немного порошка MnO_2 . Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции.

Какую роль выполняет MnO_2 в этой реакции?

7. Окислительные свойства пероксида водорода

а) К 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прилить равный объем раствора Na_2S , нагреть до кипения. Обратит внимание на цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции. Слить раствор с осадка. Прилить к осадку 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и слегка нагреть. Как изменяется окраска осадка? Составить уравнение реакции. Какую роль выполняет в этой реакции H_2O_2 ?

б) К 2 мл раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ добавлять раствор NaOH до растворения первоначально образовавшегося осадка. К полученному раствору добавить раствор пероксида водорода. Наблюдать изменение окраски раствора за счет перехода тетрагидроксохромата (III) натрия в хромат (VI).

8. Восстановительные свойства пероксида водорода

а) Налить в пробирку 2–3 мл раствора AgNO_3 и добавлять по каплям раствор аммиака (*не брать избытка!*) до исчезновения образовавшейся мути. К полученному раствору прилить 3%-ный раствор H_2O_2 до образования осадка металлического серебра. Испытать тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Написать уравнения реакций.

б) Налить в пробирку 1 мл концентрированного раствора KMnO_4 , 2 мл раствора H_2SO_4 и 1–2 мл раствора H_2O_2 . Испытать тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Наблюдать изменение цвета раствора. Составить уравнение реакции. Какова роль в проведенных реакциях пероксида водорода?

9. Отбелка пероксидом водорода

Немного темной шерсти обработать для удаления жира разбавленным раствором щелочи и погрузить в пробирку с 3%-ным раствором H_2O_2 . Наблюдать в конце занятий изменение цвета шерсти.

10. Получение пероксида бария

К насыщенному раствору $\text{Ba}(\text{OH})_2$ прибавлять по каплям 3%-ный раствор пероксида водорода. Наблюдать осаждение блестящих пластинчатых кристаллов состава $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

11. Окислительные и восстановительные свойства пероксида натрия

Поместить в одну пробирку 3–4 мл раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, в другую – 3–4 мл раствора KMnO_4 . Подкислить оба раствора H_2SO_4 и внести в них шпателем по щепотке Na_2O_2 . Обратит внимание на изменение цвета обоих растворов. Выделяющийся во второй пробирке газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнения обеих реакций и отметить, окислителем или восстановителем является в каждом случае Na_2O_2 .

Упражнения и задачи

1. Написать уравнения реакций взаимодействия с водой следующих оксидов: Na_2O , BaO , N_2O_3 , N_2O_5 .

К какому классу соединений относятся образующиеся гидроксиды?

2. Написать формулы оксидов, которые можно получить разложением: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 .

3. Какое количество вещества KMnO_4 надо разложить для наполнения кислородом газометра емкостью 20 л? (Расчет производить для нормальных условий.)

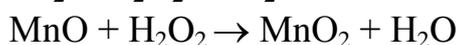
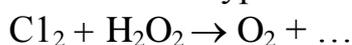
4. Какой объем воздуха (при н. у.), содержащего 12% O_3 , потребуется для окисления в кислой среде NaI , содержащегося в 280 мл его 0,1 н. раствора?

5. Почему пероксид водорода проявляет кислотные свойства? Написать уравнения реакций, в которых пероксид ведет себя как кислота.

6. Написать структурные формулы пероксида натрия и пероксида бария.

7. Привести примеры реакций, в которых H_2O_2 является восстановителем, окислителем.

8. Закончить уравнения реакций:



Составить электронные уравнения и определить, окислителем или восстановителем является в этих реакциях пероксид водорода.

9. Какой объем кислорода (при н. у.) выделится при разложении H_2O_2 , содержащегося в 1000 г его 4%-ного раствора?

10. Определить процентную концентрацию полученного раствора, если 5 кг 3%-ного раствора пероксида водорода было смешано с 1,5 кг пергидроля.

11. Какая масса 3%-ного раствора H_2O_2 и кристаллического KMnO_4 прореагировала в кислой среде, если в результате реакции выделилось 1,12 л кислорода (при н. у.)?

12. Рассчитать массу BaO_2 и объем CO_2 (при н. у.), требующиеся для получения 3 кг 3%-ного раствора H_2O_2 .

6.6 Сера. Сероводород. Сульфиды. Получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома серы и сравнить её с электронной формулой атома кислорода. Отметить отличительные особенности.

2. Какие модификации известны для серы, их сравнительная характеристика?

3. Привести примеры окислительно-восстановительных свойств серы.

4. Привести примеры соединений серы с различной степенью окисления.

5. Написать формулы соединений серы, в которых сера выполняет функцию: а) только восстановителя; б) только окислителя; в) восстановителя и окислителя.

6. Сравнить устойчивость и восстановительные свойства водородных соединений (H_2S , H_2Se или H_2Te). Ответ мотивируйте.

7. Каков характер химической связи в соединениях H_2S , Na_2S , CS_2 ?

8. Какая степень окисления и валентность серы в полисульфидах Na_2S_2 и FeS_2 .

9. Написать уравнения реакций гидролиза сульфидов металлов в молекулярной и ионной форме.

10. Сравнить произведения растворимости сульфидов различных металлов. Ионы каких металлов можно использовать для открытия сульфид-ионов?

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Прибор (рис. 31): штатив с лапкой, тугоплавкая трубка с шариком, пробки с газоотводными трубками (2 шт.), резиновая трубка. 4) Прибор для получения водорода (рис. 21). 5) Прибор для получения сероводорода: пробирка, пробка с газоотводной трубкой (рис. 17). 6) Штатив с кольцом. 7) Горелка. 8) Фарфоровая ступка с пестиком. 9) Фарфоровая чашка. 10) Фарфоровый тигель с крышкой. 11) Колба емкостью 100 мл. 12) Химический стакан емкостью 250 мл. 13) Стеклянная банка. 14) Кристаллизатор. 15) Воронка. 16) Штатив с пробирками. 17) Фарфоровый тре-

угольник. 18) Щипцы тигельные. 19) Предметное стекло. 20) Лупа. 21) Асбестированная сетка.

Реактивы и материалы. 1) Сера черенковая. 2) Серный цвет. 3) Железо восстановленное. 4) Медь (фольга, стружка). 5) Алюминий (порошок). 6) Сульфид железа (II) FeS. 7) Сульфид натрия Na₂S. 8) Сода кальцинированная Na₂CO₃. 9) Сероуглерод CS₂. 10) Лакмусовая бумажка. 11) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н. и разб. 1:1). 2) Серная кислота H₂SO₄ (2 н., ρ = 1,112 г/см³ и ρ = 1,84 г/см³). 3) Азотная кислота HNO₃ (ρ = 1,41, 2 г/см³). 4) Сульфид аммония (NH₄)₂S (0,5 н.). 5) Перманганат калия KMnO₄ (0,1 н.). 6) Дихромат калия K₂Cr₂O₇, (0,5 н.). 7) Соли бария, цинка, алюминия, марганца, кадмия, свинца и меди (0,5 н.).

1. Получение ромбической серы

В пробирке приготовить 2 мл насыщенного раствора серы в сероуглероде (ρ = 1,266 г/см³).

Количество серы, необходимое для получения насыщенного раствора, вычислить по таблице.

Сероуглерод – легко воспламеняющаяся жидкость, и все работы с ним нужно проводить вдали от огня!

Несколько капель полученного раствора перенести на предметное стекло и оставить в вытяжном шкафу до полного испарения сероуглерода. **Пары сероуглерода ядовиты!** Рассмотреть под лупой образовавшиеся кристаллы ромбической серы и зарисовать их.

2. Получение моноклинной серы

Фарфоровый тигель, заполненный примерно на 3/4 кусочками черенковой серы, поместить в фарфоровый треугольник, укрепленный на кольце штатива, и медленно нагревать, следя за тем, чтобы сера не потемнела. Когда вся сера расплавится, нагревание прекратить.

Оставить серу охлаждаться до тех пор, пока на поверхности ее у стенок тигля начнут появляться кристаллы. Слить не успевшую застыть серу в стакан с водой. Рассмотреть образовавшиеся на стенке сосуда блестящие игольчатые кристаллы моноклинной серы, которые через некоторое время становятся матовыми, хрупкими. В какую модификацию переходит при этом моноклинная сера?

3. Получение пластической серы

Пробирку наполнить до половины ее объема кусочками черенковой серы, укрепить в держателе и очень осторожно нагревать, все время встряхивая. Сера начинает плавиться, образуя желтую, легкоподвижную жидкость. Продолжать медленно нагревать расплавленную серу, наблюдая последующее изменение ее цвета и вязкости. Объяснить наблюдаемые явления. Довести серу до кипения и вылить тонкой струей в кристаллизатор с холодной водой. Если сера при этом загорится, закрыть отверстие пробирки куском асбеста или асбестированной сеткой. Вынуть полученную массу из воды и убедиться в ее эластичности. Сохранить образовавшуюся пластическую серу до конца занятий, чтобы проследить переход аморфной модификации в кристаллическую. Какая модификация серы является наиболее устойчивой при комнатной температуре? Объяснить свойства полученного вещества и происходящие с ним изменения.

4. Взаимодействие серы с металлами

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие серы с железом. Приготовить 3,5 г смеси, содержащей эквивалентные количества серы и железа. Для опыта следует взять порошок восстановленного железа и серы. Рассчитать массы железа и серы, взвесить на технoхимических весах, тщательно перемешать стеклянной палочкой. Всыпать полученную смесь в пробирку, укрепить ее вертикально в штативе. Нагреть слегка всю смесь, а затем сильно греть в одном месте у дна пробирки. Как только смесь раскалится, горелку отставить.

Наблюдать за протеканием реакции. Какое вещество образовалось в результате реакции? Отметить окраску. Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие серы с алюминием. Взвесить на технoхимических весах 2,4 г порошка серы и эквивалентное количество порошка алюминия. Приготовить однородную смесь серы и алюминия, насыпать ее кучкой на металлический лист или асбестовый картон и поместить под тягой. Коснуться смеси в одном месте кончиком длинной стеклянной палочки, нагретой предварительно в пламени газовой горелки.

При проведении опыта не наклоняться над реакционной смесью.

Отметить происходящие явления. Какие наблюдаются признаки химической реакции? Написать уравнение реакции. Какие химические свойства проявляет сера при взаимодействии с металлами?

5. Взаимодействие серы с водородом

Собрать прибор по рисунку 31. В шарик тугоплавкой трубки (можно пользоваться и прямой трубкой без шарика) положить немного серы, в пробирку налить раствор нитрата свинца.

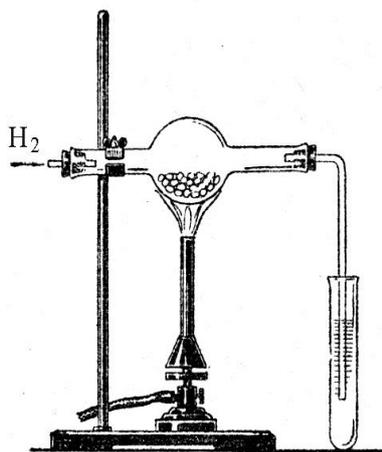


Рис. 31. Прибор для синтеза сероводорода

Пропустить через трубку ток водорода из прибора (рис. 31) или из аппарата Киппа. Убедившись в чистоте водорода, выходящего из стеклянной трубки, нагреть шарик с серой. Наблюдать происходящие явления. Что представляет собой осадок, образовавшийся в пробирке с раствором нитрата свинца? Ионы свинца являются реактивом на сероводород. Написать уравнения реакций.

6. Получение сероводорода и его горение

Сероводород очень ядовит, поэтому все работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу.

Подобрать из имеющихся в лаборатории реактивов такие, при взаимодействии которых может быть получен газообразный сероводород при комнатной температуре. Проверить у преподавателя, правильно ли подобраны реактивы и их концентрация. Собрать прибор, состоящий из пробирки с пробкой, в которую вставлена вертикально газоотводная трубка с оттянутым кончиком (рис. 17). Укрепить прибор вертикально в штативе и провести в нем реакцию. Написать уравнение реакции. Когда начнется энергичное выделение газа, зажечь его у отверстия газоотводной трубки. Составить уравнение реакции полного сгорания сероводорода. Доказать экспериментально присутствие ожидаемых продуктов над пламенем горящего сероводорода с помощью влажной лакмусовой бумажки и сухой воронки. Неполное сгорание сероводорода происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода. Внести в пламя горящего сероводорода холодную

фарфоровую крышку от тигля. Наблюдать образование на ней желтого налета. Что образовалось? Написать уравнение реакции неполного сгорания сероводорода. Какие химические свойства проявляет сероводород в процессах горения?

7. Получение сероводородной воды

Приготовить раствор сероводорода в воде. Можно использовать аппарат Киппа или собранный прибор для получения сероводорода, опустив газоотводную трубку в пробирку с водой на несколько минут.

Испытать полученный раствор нейтральным лакмусом. На какие свойства раствора указывает изменение окраски лакмуса? Написать уравнение реакции диссоциации сероводородной кислоты. Найти в таблице (см. приложение) степень диссоциации сероводородной кислоты и указать, является ли она сильным или слабым электролитом.

8. Восстановительные свойства сероводорода

Поддействовать сероводородной водой на подкисленные растворы перманганата калия, дихромата калия и на бромную воду. Какие внешние признаки протекания химических реакций вы наблюдаете? Составить уравнения реакций. Указать переход электронов. Подобрать коэффициенты.

9. Получение и свойства сульфидов металлов

а) Получить осадки сульфидов цинка, марганца (II), кадмия, свинца, меди (II), используя в качестве осадителя сульфид аммония. Отметить цвет образующихся осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Взяв небольшие порции осадков, поддействовать на них соляной кислотой. Отметить, какие осадки растворились. Дать объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь значениями произведения растворимости этих сульфидов по справочным данным.

б) Испытать действие сероводородной воды на растворы тех же солей. Объяснить, почему не из всех растворов выпадают осадки.

10. Гидролиз сульфидов

а) Несколько кристаллов сульфида натрия растворить в воде. Исследовать характер среды раствора. Объяснить происходя-

щее изменение окраски индикатора. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

б) К раствору соли алюминия прилить раствор сульфида аммония. Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его горячей водой. Доказать экспериментально, что образовавшийся осадок является гидроксидом алюминия. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

11. Получение полисульфидов

а) В пробирку налить 3–5 мл концентрированного раствора сульфида натрия и всыпать в него немного порошка серы. Нагреть раствор до кипения и добавить в него серы до образования насыщенного раствора. Наблюдать за изменением окраски раствора. Горячий раствор отфильтровать и к 1–2 мл его добавлять разбавленную HCl до кислой реакции. Наблюдать образование осадка серы (иногда сначала образование коллоидного раствора) и обнаружить выделение сероводорода. Написать уравнения реакций.

б) 2–3 г кальцинированной соды Na_2CO_3 тщательно растереть в ступке с 2–3 г серного цвета. Полученную смесь сплавить в фарфоровом тигле, закрытом крышкой. После охлаждения отметить цвет полученной массы – так называемой «серной печени», представляющей собой смесь полисульфидов. Сплав растворить в небольшом количестве воды при слабом нагревании. Испытать раствор красной лакмусовой бумажкой. К небольшой части раствора прилить разбавленный раствор соляной кислоты. Наблюдать образование серы и выделение сероводорода. Какой вывод об устойчивости полисульфидов можно сделать на основании проделанного опыта?

Упражнения и задачи

1. Можно ли применять для получения сероводорода из сульфидов азотную кислоту? Ответ обосновать и написать соответствующие уравнения реакций.

2. Что произойдет при пропускании сероводорода через раствор иода? Написать уравнение реакции. Показать переход электронов.

3. Составить ионные уравнения реакций взаимодействия с кислотой сульфидов марганца (II), цинка и железа (II).

4. Какие из перечисленных сульфидов (Na_2S , ZnS , Al_2S_3 , PbS , Cr_2S_3) могут быть получены путем обменной реакции в водном растворе?

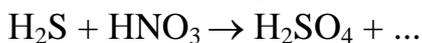
5. Написать уравнение реакции гидролиза CaS в молекулярной и ионной форме.

6. Предложить способ разделения ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} из раствора, содержащего смесь растворов их сульфатов. Дать объяснение.

7. Дописать уравнения реакций, подобрать коэффициенты:



конц.



конц.



8. В природном колчедане, применяемом для производства серной кислоты, содержится 45% серы. Сколько процентов дисульфида железа в нем содержится?

9. Подкисленный серной кислотой раствор, содержащий 0,316 г перманганата калия, обесцветился при пропускании в него сероводорода, полученного из сульфида железа (II) и кислоты. Сколько граммов сульфида железа (II) при этом затрачено?

10. Определить объемный состав смеси сероводорода и кислорода в процентах, если при сжигании ее получилось 100 мл оксида серы (IV), а 50 мл кислорода не вступило в реакцию.

11. 20 г серы смешаны с 30 г алюминия. Полученная смесь нагрета. Какие вещества находятся в смеси после реакции? Какова масса полученного вещества?

6.7 Кислородные соединения серы

Контрольные вопросы

1. Написать структурные формулы оксидов серы (IV) и (VI). Показать характер химических связей, тип гибридизации.

2. Объяснить отличительные особенности свойств оксидов серы (IV) и (VI). Написать уравнения реакций.

3. Назвать способы получения оксидов серы (IV) и (VI) в лабораторных условиях и в промышленности. Написать уравнения реакций.

4. Привести примеры, подтверждающие окислительно-восстановительный характер свойств оксида серы (IV) и его гидроксида.

5. Написать графическую формулу серной кислоты. Указать характер химических связей, тип гибридизации, координационное число серы.

6. Привести примеры, подтверждающие окислительные свойства серной кислоты.

7. В чем состоит принципиальное различие в механизме взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с металлами? Написать соответствующие уравнения реакций и схемы перехода электронов.

8. Написать графическую формулу сульфата, тиосульфата и полисульфата натрия; указать степени окисления атомов серы.

9. Привести уравнения соответствующих реакций.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор для получения оксида серы (IV) по рисунку 23. 3) Горелка. 4) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Водяная баня. 6) Термометр на 10–100 °С. 7) Стекло- ванна. 8) Воронка Бюхнера. 9) Колба Бунзена. 10) Предохранительная склянка. 11) Водоструйный насос. 12) Банки с пробками (2 шт.). 13) Стаканы на 200, 100 и 50 мл. 14) Воронка. 15) Колба на 100 мл. 16) Широкие пробирки с пробками (2 шт.). 17) Штатив с пробирками. 18) Цилиндр. 19) Тугоплавкая трубка с шариком посередине. 20) U-образная трубка и две пробки с трубками (рис. 32). 21) Капельная воронка. 22) Стекло- ванна. 23) Фарфоровая ступка с пестиком. 24) Фарфоровая чашка. 25) Асбестовая сетка. 26) Железная ложечка для сжигания веществ. 27) Щипцы тигельные. 28) Ложка.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента и опилки). 2. Цинк (гранул.). 3) Железо (опилки). 4) Медь (стружка). 5) Сера (кусочки и порошок). 6) Уголь (кусочки). 7) Оксид магния MgO. 8) Оксид фосфора (V) P₂O₅. 9) Дисульфид железа FeS₂. 10) Сульфит натрия Na₂SO₃. 11) Хлорид натрия NaCl. 12) Сульфат железа (II) FeSO₄. 13) Иодид калия KI. 14) Сульфат меди (кристаллогидрат) CuSO₄ · 5H₂O. 15) Сульфат натрия Na₂SO₄. 16) Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ · 5H₂O. 17) Сахароза C₁₂H₂₂O₁₁. 18) Спирт C₂H₅OH. 19) Лед или снег. 20) Фильтровальная бумага. 21) Лакмусовая бумажка. 22) Вата. 23) Большая пробка. 24) Резиновые пробки для пробирок. 25) Лучинка. 26) Платинированный асбест.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO₃ (конц., ρ = 1,41 г/см³). 2) Серная кислота H₂SO₄ (конц., ρ = 1,84 г/см³ и 2 н.). 3) Сернистая кислота H₂SO₃ (свеже-приготовленная). 4) Соляная кислота HCl (2 н.). 5) Хлорид бария BaCl₂ (1 н.). 6) Перманганат калия KMnO₄ (0,1 н.). 7) Дихромат калия K₂Cr₂O₇ (0,5 н.). 8) Сульфит натрия Na₂SO₃ (свежеприготовленный). 9) Нитрат свинца Pb(NO₃)₂ (0,5 н.). 10) Иодид калия KI (0,1 н.). 11) Бромная вода. 12) Иодная вода. 13) Сероводородная вода. 14) Хлорная вода. 15) Фуксин. 16) Лакмус.

1. Получение оксида серы (IV)

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Получение оксида серы (IV) при обжиге дисульфида железа. Написать уравнение реакции обжига дисульфида железа FeS₂. Составить схему перехода электронов.

Провести опыт, для чего положить несколько кусочков FeS₂ в шарик тугоплавкой трубки, укрепить последнюю наклонно в штативе и затем накаливать шарик в пламени горелки. (Опыт можно проводить и в тугоплавкой пробирке.) Обнаружить выделяющийся оксид серы (IV) по запаху (*осторожно!*).

б) Получение оксида серы (IV) из сульфита натрия. Собрать прибор по рисунку 23. В колбу положить 2–3 ложечки сульфита натрия. В капельную воронку налить концентрированную H_2SO_4 .

Почему для опыта берут твердую соль и концентрированную H_2SO_4 ? Каким методом следует собирать выделяющийся газ?

Приливать по каплям серную кислоту в колбу.

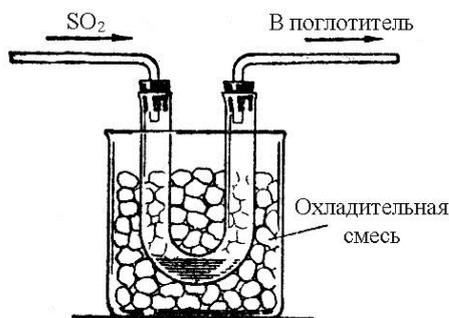


Рис. 32. Сжижение оксида серы (IV)

Собрать выделяющийся газ в стакан (или цилиндр) и в две широкие пробирки, которые после наполнения газом хорошо закрыть пробками, а стакан (цилиндр) – стеклянной пластинкой. Затем насытить оксидом серы (IV) 50–100 мл воды. Для этого отводную трубку от прибора опустить в колбу с водой.

Следить за тем, чтобы воду не затянуло в колбу с реакционной смесью.

В конце опыта смесь для получения SO_2 , можно слабо подогреть. Пробирки и стакан с оксидом серы (IV), а также раствор оксида серы (IV) сохранить для следующих опытов. Написать уравнение реакции получения оксида серы (IV). Можно ли воспользоваться для получения SO_2 из Na_2SO_3 соляной или азотной кислотой? Дать объяснение.

2. Свойства оксида серы (IV)

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) Сжижение оксида серы (IV). Ознакомьтесь по справочнику с физическими константами оксида серы (IV). При каких условиях можно получить жидкий оксид серы (IV)? Провести опыт, для чего стеклянную ванну наполнить доверху охлаждающей смесью из 2 частей снега или толченого льда и 1 части поваренной соли. В смесь поместить U-образную трубку с тонкими стенками и присоединить к ней, как указано на рисунке 32, газотводную трубку от прибора, в котором получают SO_2 (опыт 1 б). Через 10–15 мин в трубке собирается немного жидкого SO_2 . Вынуть трубку из охлаждающей смеси и наблюдать кипение жидкого SO_2 . Подогреть трубку ладонью. Что наблюдается?

Вылить оставшийся жидкий SO_2 в маленький стакан, поставленный на большую пробку, смоченную водой, и наблюдать примерзание стакана к пробке. Объяснить наблюдаемые явления.

б) Затухание горячей лучинки в оксиде серы (IV). В пробирку, наполненную оксидом серы (IV), внести горящую лучинку. Что наблюдается? Дать объяснение.

в) Растворимость оксида серы (IV) в воде. Пробирку с оксидом серы (IV), полученным в опыте 1 б), опрокинуть в ванну с водой, открыть пробку. Наблюдать поднятие воды в пробирке, ускоряющееся при покачивании пробирки.

Объяснить наблюдаемые явления. Закрыть пробирку под водой пробкой и вынуть из воды. Разлить полученный раствор в две пробирки. В одну пробирку добавить нейтральный раствор лакмуса, в другую бросить кусочки ленты магния. Что наблюдаете? На основании этих опытов сделать вывод о химическом характере полученного соединения. Составить уравнения реакций. Написать выражения констант ступенчатой диссоциации сернистой кислоты и поставить в уравнения их числовые значения из таблицы 4. К какому по силе электролитам относится сернистая кислота?

3. Окислительные и восстановительные свойства оксида серы (IV) и сернистой кислоты

а) В стакан, наполненный оксидом серы (IV), внести горящую ленту магния, держа ее щипцами. Что наблюдаете? Что представляет собой белое вещество, образующееся при реакции? Написать уравнение реакции, имея в виду, что вторым продуктом реакции является сера. Какие свойства проявляет в этом опыте оксид серы (IV)?

б) В пробирке провести опыт взаимодействия сернистой кислоты, полученной в опыте 1 б), с сероводородной водой. Почему раствор мутнеет? Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства в этом опыте проявляет сернистая кислота?

в) Налить в пробирку немного раствора HCl и насытить его SO_2 . Затем опустить в раствор 1–2 кусочка цинка. Через несколько минут отлить часть раствора и доказать присутствие в нем H_2S . Написать уравнения реакций и схему перехода электронов. Показать окислитель и восстановитель в этой реакции. Какова роль цинка?

г) Налить в одну пробирку немного бромной воды, в другую – йодной воды, в третью – раствор перманганата калия и в четвертую – раствор дихромата калия, в последнюю прибавить немного разбавленной H_2SO_4 . Затем во все пробирки прилить раствор H_2SO_3 . Объяснить изменение цвета растворов во всех пробирках. Составить уравнения всех четырех реакций и схемы перехода электронов, имея в виду, что ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} , ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – до иона Cr^{3+} . Какие свойства проявляет в этих опытах H_2SO_3 ?

Ознакомиться по таблице 7 с величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и подтвердить соответствующими расчетами возможность окисления H_2SO_3 хлором, бромом, перманганатом калия, дихроматом калия в кислой среде.

4. Обесцвечивание фуксина сернистой кислотой

К разбавленному раствору фуксина в пробирке прибавить раствор сернистой кислоты. Что наблюдаете? Нагреть полученный раствор. Объяснить происходящие явления.

В каких случаях для процессов отбеливания предпочтительнее применять SO_2 , чем сильные окислители, например, хлор? Почему?

5. Реакция на H_2SO_3 и ее соли

К свежеприготовленному раствору H_2SO_3 или какой-нибудь ее соли прилить раствор BaCl_2 . Что представляет собой выпадающий осадок? Каков его цвет? Испытать растворимость осадка в HCl . Написать уравнение реакции. Объяснить причину растворения осадка в HCl .

Часто в растворе присутствует ион SO_4^{2-} , образовавшийся при окислении H_2SO_3 , и осадок полностью не растворяется. Поэтому опыт лучше проводить следующим образом: в две пробирки поместить по небольшой, но одинаковой порции осадка. В одну добавить разбавленной HCl , в другую – такой же объем воды, взболтать. Наблюдать, что помутнение раствора в первой пробирке значительно меньше, чем во второй.

6. Получение оксида серы (VI)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Контактный способ получения оксида серы (VI). Наполнить SO_2 сухую банку. После наполнения банку немного наклонить, чтобы часть SO_2 вытек и заменился воздухом, и затем, закрыв ее пробкой или стеклянной пластинкой, два-три раза перевернуть (зачем?). На железной ложечке прокалить в пламени горелки кусочек платинированного асбеста и, быстро открыв пробку, внести его в банку. Наблюдать образование белого дыма вокруг платинированного асбеста. Какую роль в этой реакции играет платина? Написать уравнение реакции.

б) Образование серной кислоты при окислении SO_2 азотной кислотой. Наполнить банку SO_2 и внести в нее стеклянную палочку, смоченную концентрированной HNO_3 . Наблюдать образование тумана и бесцветных кристаллов нитрозил-серной кислоты NOHSO_4 (на палочке). Смыть кристаллы в пробирку небольшим объемом воды и к полученному раствору добавить немного раствора BaCl_2 . Что наблюдаете? Написать уравнения реакций образования NOHSO_4 , получения серной кислоты и ее обнаружения.

7. Свойства серной кислоты

(Опыты а), в), г (2) и д) проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с неметаллами. В фарфоровых чашках при осторожном нагревании провести реакции между концентрированной H_2SO_4 и неметаллами: в одной – с серой, в другой – с углем. Установить (по запаху), какой газ выделяется (*осторожно!*). Написать уравнения реакций.

Какие свойства проявляет концентрированная H_2SO_4 в этих реакциях?

б) Действие разбавленной H_2SO_4 на металлы. Получить у преподавателя образцы металлов (медь, цинк, железо, алюминий и т. п.). Исходя из положения этих металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов, сделать предположительный вывод о возможности протекания реакций между этими металлами и разбавленной H_2SO_4 . Доказать опытным путем, все ли взятые металлы взаимодействуют с разбавленной (2 н.) H_2SO_4 .

Отметить различие в скорости протекания реакций и дать объяснения, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов (табл. 7).

Доказать опытным путем, какой газ выделяется в результате реакций. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какой ион является в этих реакциях окислителем?

в) Действие концентрированной серной кислоты на металлы.

1) В пробирке при слабом нагревании провести реакцию между медью и концентрированной серной кислотой. Установить по запаху (*осторожно!*), какой газ выделяется. После опыта, когда пробирка остынет, отлить 2–3 мл раствора в другую пробирку, добавить 5–6 мл воды и взболтать. Отметить цвет раствора и сделать вывод, какие ионы присутствуют в растворе. Написать уравнение реакции концентрированной H_2SO_4 с медью.

2) Подействовать концентрированной H_2SO_4 на цинк. Пробирку немного подогреть. Установить по запаху (*осторожно!*), какой газ выделяется. Продолжать нагревание. Наблюдать помутнение раствора, объяснить его причину. Фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца, или по запаху (*осторожно!*) обнаружить выделение сероводорода.

Написать уравнения происходящих реакций между цинком и концентрированной H_2SO_4 , отличающихся друг от друга продуктами восстановления серной кислоты. Дать схему перехода электронов и объяснить подбор коэффициентов.

Объяснить разницу в действии концентрированной H_2SO_4 на цинк и медь, используя значения стандартных электродных потенциалов.

В чем принципиальное отличие этих реакций от реакций взаимодействия разбавленной H_2SO_4 с металлами?

г) Дегидратирующие свойства серной кислоты.

1) Действие серной кислоты на клетчатку. Стеклой палочкой, смоченной раствором H_2SO_4 (1:1), написать что-либо на листе фильтровальной бумаги, а затем подсушить бумагу над пламенем горелки. Объяснить наблюдаемые явления, имея в виду, что общая формула клетчатки $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$.

2) Действие серной кислоты на сахар. В химический стакан (100–150 мл) поместить 10 г мелко истолченной сахарозы, добавить 1 мл воды до образования кашицы и 4–5 мл концентрированной H_2SO_4 . Размешать стеклой палочкой до получения однородной массы и, оставив стеклянную палочку в стакане, наблюдать за происходящим. Написать уравнение реакции, имея в виду, что формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Какой из двух образующихся газов можно обнаружить по запаху? (*Осторожно!*)

д) Взаимодействие серной кислоты с солями других кислот. Из имеющихся в лаборатории твердых солей подобрать такие, которые будут взаимодействовать с концентрированной H_2SO_4 . Поместить понемногу твердых солей в пробирки. Добавить концентрированную H_2SO_4 и нагреть на водяной бане. Исследовать цвет и запах (*осторожно!*) получающихся летучих веществ. С помощью мокрой лакмусовой бумажки установить характер получающихся веществ. Написать уравнения соответствующих реакций и дать объяснения.

8. Реакция на ион SO_4^{2-}

Пользуясь таблицей растворимости солей, установить, какие катионы могут являться реактивами на ион SO_4^{2-} . Провести соответствующие реакции, отметить цвет и вид осадков.

Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Испытать отношение полученных осадков к HCl . Сравнить действие HCl на BaSO_3 и BaSO_4 . Дать объяснение.

9. Получение и свойства тиосульфата натрия

а) Получение тиосульфата натрия. Растворить при нагревании в колбе 10 г сульфита натрия в 20 мл воды. Внести в колбу 3–4 г серы, предварительно смоченной спиртом, и нагреть смесь до кипения. Прокипятив ее на малом пламени 10–15 мин (если процесс закончился, то реакция раствора на лакмус будет нейтральной), отфильтровать горячий раствор от избытка серы в фарфоровую чашку и упарить его на водяной бане до начала кристаллизации. Затем охладить раствор снегом (льдом) и выпавшие кристаллы отсосать на воронке Бюхнера. Воронку опрокинуть на листок чистой фильтровальной бумаги и постукиванием по воронке снять кристаллы вместе с круглым фильтром. Покрывать кристаллы сухим листом фильтровальной бумаги и, прижимая ладонью, удалить последние следы раствора. Затем оставить кристаллы на воздухе на 10–15 мин, изредка перемешивая стеклянной палочкой. Если кристаллы сухие, то они не прилипают к стеклянной палочке. Написать уравнение реакции. Полученные сухие кристаллы тиосульфата натрия взвесить и определить процент выхода. Полученное вещество можно использовать для опыта б).

б) Восстановительные свойства тиосульфта натрия. В две пробирки с раствором тиосульфата натрия прибавить: в одну – хлорную, в другую – бромную воду. Доказать, что в растворе имеются ионы SO_4^{2-} . Как они образовались? Написать уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с хлором и бромом с участием воды и схему перехода электронов.

К раствору тиосульфата натрия прилить немного раствора крахмала и добавлять по каплям иодную воду. Почему исчезает окраска иода? Написать уравнение реакции между тиосульфатом натрия и иодом с образованием тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Составить схему перехода электронов. Добавлять иодную воду до тех пор, пока раствор не окрасится в синий цвет. Дать объяснение.

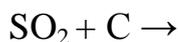
Упражнения и задачи

1. Как можно получить сульфит и гидросульфит калия?
2. Какие свойства проявляют соединения серы (IV) в данных окислительно-восстановительных процессах:



конц.

700 °C



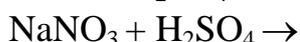
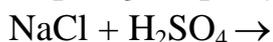
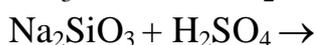
Дописать уравнения реакций, подобрать коэффициенты.

3. Почему нельзя применять серную кислоту: а) для получения оксида углерода (IV) из карбоната кальция; б) для получения водорода действием на нее свинцом?

4. Какие из следующих газов: CH_4 , H_2Se , CO_2 , NH_3 , H_2S – нельзя осушать пропусканием через концентрированную H_2SO_4 ? Дать объяснение и составить соответствующие уравнения реакций.

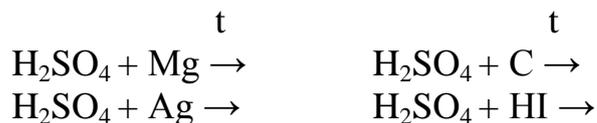
5. Почему при производстве H_2SO_4 контактным способом оксид серы (VI) растворяют не в воде, а в концентрированной H_2SO_4 ?

6. При каких условиях будут протекать реакции:



7. Дописать уравнения реакций, протекающих между концентрированной H_2SO_4 и следующими веществами, подобрать коэффициенты:





8. При действии на 0,1 М раствор тиосульфата натрия избытка H_2SO_4 было получено 4,8 г серы. Какой объем раствора тиосульфата натрия был взят для реакции?

9. Для поглощения всего хлора из 2 л смеси его с азотом (при н. у.) потребовалось израсходовать 3,16 г тиосульфата натрия. Определить объемный состав газовой смеси в процентах.

10. Рассчитать, какую массу 75%-ного раствора H_2SO_4 можно получить из 1 т флотационных хвостов, содержащих 40% серы.

11. Какую массу высокопроцентного олеума с содержанием 60% свободного SO_3 можно получить из 5 т пиритного концентрата, содержащего 45% серы?

12. Рассчитать, какой объем займет при 20 °С и 95 кПа оксид серы (IV), полученный действием кислоты на 0,6 моль сульфита натрия.

13. Какой объем воздуха, приведенный к н. у., нужен для обжига 5 т пирита, содержащего 70% FeS_2 ?

6.8 Азот, его водородные соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома азота.
2. Пользуясь методом МО, построить энергетическую диаграмму и привести электронную формулу молекулы азота.
3. Какую максимальную валентность и какие степени окисления проявляет азот в соединениях? Привести примеры.
4. Назовите способы получения азота в промышленности и лабораторные. Написать уравнения реакций.
5. Написать формулы водородных соединений азота. Какими свойствами они обладают в окислительно-восстановительных реакциях?
6. Объяснить строение молекулы аммиака с позиций метода ВС.
7. Назовите способы получения аммиака в промышленности и в лаборатории.
8. Какими реакциями можно охарактеризовать химические свойства аммиака? Написать уравнения соответствующих реакций.
9. Как разлагаются соли аммония NH_4Br , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4NO_2 при нагревании? Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Прибор для определения состава воздуха по рисунку 33: штатив с двумя лапками, бюретка емкостью 50 мл (2 шт.), пробка с газоотводной трубкой, резиновые трубки (2 шт.). 2) Прибор для получения аммиака из азота и водорода по рисунку 35: штатив с лапкой, го-

релка, аппарат Киппа, колба емкостью 1 л, тугоплавкая трубка, пробки с трубками (3 шт.), зажим винтовой, резиновые трубки (2 шт.). 3) Прибор по рисунку 36. 4) Прибор по рисунку 37. 5) Прибор по рисунку 38. 6) Бюретка. 7) Штатив с лапкой. 8) Горелка. 9) Фарфоровая чашка. 10) Стеклянная ванна. 11) Стеклянная трубка длиной 20–25 см. 12) Цилиндры или широкие пробирки с пробками (2 шт.). 13) Стеклянные пластинки (2 шт.). 14) Стеклянные палочки (2 шт.). 15) Шпатель.

Реактивы и материалы. 1) Железо (опилки и порошок). 2) Цинк (гранул.). 3) Оксид марганца (IV) MnO_2 (прокаленный). 4) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. 5) Нитрат аммония NH_4NO_3 . 6) Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. 7) Хлорид аммония NH_4Cl . 8) Нитрат калия KNO_3 . 9) Гидразин N_2H_4 или сульфат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. 10) Хлорид гидроксилами-на $NH_2OH \cdot HCl$. 11) Асбест или стеклянная вата. 12) Лакмусовая бумажка. 13) Фильтровальная бумага. 14) Лучинка.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 1:5). 2) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 3) Аммиак водный (25%-ный и 2 н.). 4) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (насыщ.). 5) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ. и 2 н.). 6) Фенолфталеин (спиртовый). 7) Пирогаллол $C_6H_3(OH)_3$ (свежеприготовленный щелочной)¹. 8) Иодная вода.

1. Состав воздуха

Собрать прибор по рисунку 33. Для этого две бюретки емкостью 50 мл соединить при помощи резиновой пробки и трубок стеклянной и резиновой. На последнюю поместить зажим 3, а на узкий конец бюретки надеть резиновую трубку с зажимом 4. Вместо бюретки 2 можно взять стеклянную трубку, диаметром 0,5–1 см или резиновую трубку с воронкой (рис. 34).

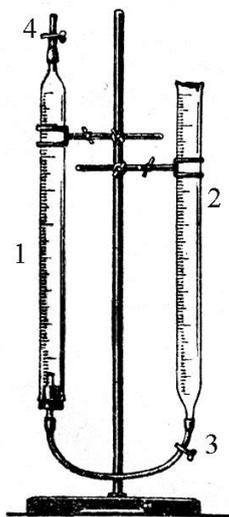


Рис. 33. Прибор для определения состава воздуха:
1, 2 – бюретки;
3, 4 – зажимы

Открыть оба зажима и через бюретку 2 налить воды столько, чтобы она заполнила резиновую трубку и вошла в бюретку 1 немного выше деления 0. Закрывать зажим 4 и проверить прибор на герметичность. Затем передвижением бюретки 2 привести воду в обоих сосудах к одному уровню (каково давление в бюретке 1?) и отметить уровень воды в бюретке 1. Закрывать зажим

¹В 100 мл воды растворить 120 г гидроксида калия и 5 г пирогаллола.

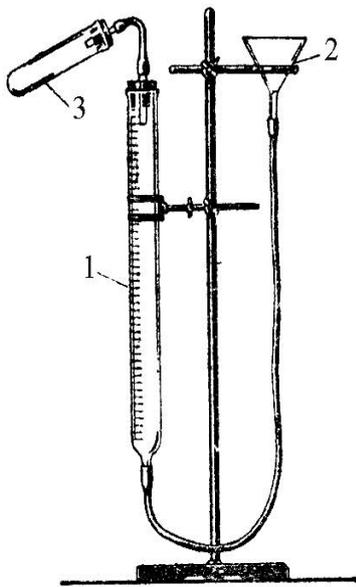


Рис. 34. Прибор для определения эквивалентной массы металла:
1 – бюретка; 2 – воронка;
3 – пробирка

3, вылить воду из бюретки 2 и налить в нее (около половины) свежеприготовленный щелочной раствор пирогаллола, следя за тем, чтобы в резиновой трубке не осталось пузырей. Открыв зажим 3, опускать и поднимать бюретку 2, для того чтобы вода смешалась с раствором пирогаллола. Затем снять бюретку 1 со штатива и взбалтывать в ней раствор пирогаллола в течение 5–10 мин, время от времени также опускать и поднимать бюретку 2 для перемешивания раствора. Когда весь кислород поглотится (как это определить?), стряхнуть жидкость, если она застряла вверху бюретки 1, и снова укрепить последнюю в штативе. Привести жидкость в обоих сосудах к одному уровню и отметить его в бюретке 1.

Разобрать прибор, предварительно вылив из него жидкость и ополоснув его водой. Измерить объем бюретки 1 от деления до зажима 4, наливая в нее воду из бюретки.

Форма записей наблюдений и результатов вычислений

1. Уровень воды в бюретке 1 до опыта.
2. Уровень воды в бюретке 1 после опыта.
3. Объем бюретки 1 от деления 50 до зажима.
4. Объем воздуха, взятого для анализа.
5. Объем поглощенного кислорода.
6. Содержание кислорода и азота (вместе с инертными газами)

в воздухе в процентах по объему.

2. Получение азота и его свойства

а) В пробирку насыпать смесь: 3 г измельченного KNO_3 и 60 г железных опилок. (Если взять порошкообразное железо, то реакция протекает очень бурно.) Затем положить неплотный комочек ваты для задержания частиц соли, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепить в штативе. Смесь нагревать не очень сильно и после вытеснения воздуха из пробирки собрать выделяющийся газ в цилиндр (широкую пробирку) над водой.

Когда цилиндр (пробирка) наполнится газом, закрыть его под водой стеклянной пластинкой и вынуть из ванны.

Написать уравнение реакции (образуются оксиды калия и железа).

Отметить физические свойства азота (цвет, запах, растворимость в воде). В цилиндр с азотом внести горящую лучинку. Что наблюдается? Как отличить азот от оксида углерода (IV)?

б) Положить в пробирку 2 г измельченного нитрита натрия и прилить 4–5 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепить в штативе и осторожно нагревать. Через 1–2 мин после начала реакции (почему?) собрать выделяющийся газ в цилиндр (широкую пробирку) над водой. После наполнения цилиндра газом закрыть его стеклянной пластинкой и вынуть из ванны. Написать уравнение реакции разложения нитрита аммония. Объяснить, почему вместо NH_4NO_2 можно пользоваться смесью солей NaNO_2 и NH_4Cl .

Охарактеризовать физические свойства азота. В цилиндр (пробирку) с азотом внести горящую лучинку (что происходит?) или влить известковой воды и взболтать. Изменяется ли известковая вода?

3. Получение аммиака

а) Собрать прибор по рисунку 35. Аппарат Киппа зарядить цинком и серной кислотой (1 : 5) для получения водорода. В трубку из тугоплавкого стекла 2 поместить немного восстановленного железа, закрыть трубку с двух сторон тампонами из асбеста или стеклянной ваты и пробками со стеклянными трубками. На конец стеклянной трубки 3 положить полоску влажной фильтровальной бумаги, смоченной раствором фенолфталеина, и поместить в пробирку 4. Закрыть винтовой зажим 5 на резиновой трубке, соединяющей большую колбу (не менее 1 л) с широкой трубкой. Вынуть пробку из колбы и пустить ток водорода из аппарата Киппа. Убедившись в чистоте водорода (как это проделывать?), поджечь его у отверстия трубки и, повертывая кран у аппарата Киппа, сделать пламя водорода небольшим. Закрыть колбу пробкой. Водород сначала продолжает гореть в колбе, а затем, когда весь кислород будет израсходован, пламя гаснет. В колбе создается разрежение, и водород входит в нее из аппарата Киппа (жидкость заполняет средний шар).

Через некоторое время давление повышается, и жидкость вытесняется из среднего шара аппарата. Образовавшуюся смесь азота с водородом пропустить в трубку с порошком железа, постепенно отвинчивая зажим 5. Следить за тем, чтобы жидкость из воронки аппарата Киппа опускалась медленно и ток водорода был не сильный. Когда из трубки с железом будет вытеснен воздух, слегка ее нагревать. Через 1–2 мин наблюдать покраснение фенолфталеиновой бумаги. Объяснить, почему изменился ее цвет.

Так как одна и та же порция железа может быть использована несколько раз, то, окончив нагревание, продолжать пропускать водород до тех пор, пока трубка не охладится, и затем закрыть ее с двух сторон резиновыми пробками.

Какую роль в этой реакции играет железо? Почему одна и та же порция его может быть использована несколько раз? Написать уравнение реакции.

Если по какой-либо причине опыт требуется повторить, то прежде всего из колбы нужно удалить водород. Как это сделать? Что произойдет, если проводить опыт с колбой, в которой остался водород?

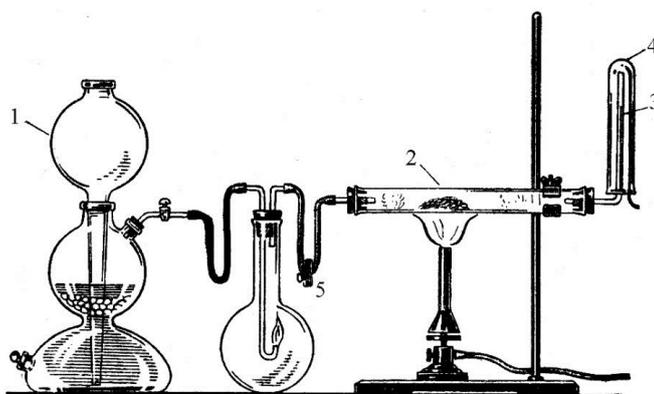


Рис. 35. Прибор для получения аммиака из азота и водорода:

1 – аппарат Киппа; 2 – трубка из тугоплавкого стекла; 3 – стеклянная трубка; 4 – пробирка; 5 – зажим

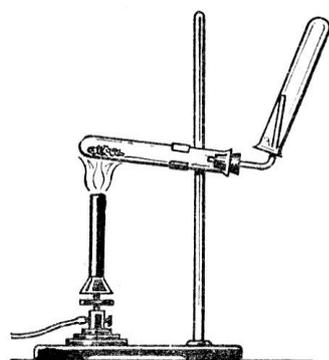


Рис. 36. Прибор для получения аммиака из соли аммония

б) Собрать из сухих пробирок прибор по рисунку 36. Хлорид аммония и гашеную известь в приблизительно равных объемах тщательно перемешать в фарфоровой чашке. Происходит ли образование аммиака при этих условиях? Полученную смесь всыпать в пробирку (до половины), которую затем закрыть пробкой с газоотводной трубкой и за-

крепить в штативе так, чтобы дно ее было несколько выше отверстия (почему?). Несильно нагревать смесь и собирать выделяющийся аммиак в пробирку. (Почему ее надо повернуть вверх дном?) Через несколько минут, когда пробирка наполнится аммиаком (как в этом убедиться?), осторожно снять ее с трубки, не переворачивая, закрыть сухой пробкой и сохранить для следующего опыта.

4. Свойства аммиака

а) Растворение аммиака в воде. Пробирку с аммиаком, полученным в предыдущем опыте, опустить отверстием вниз в ванну с водой, под водой открыть пробку и слегка покачать пробирку. Что наблюдается? Когда вода перестанет подниматься, закрыть пробирку под водой пробкой и вынуть ее из ванны. Испытать полученный раствор лакмусовой бумажкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции. Часть полученного раствора нагреть до кипения. Изменяется ли интенсивность запаха? Прокипятив раствор 2–3 мин, испытать его реакцию лакмусовой бумажкой. Отметить ее цвет. Написать уравнение реакции. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе аммиака? Как смещаются эти равновесия при нагревании раствора? Дать объяснение.

б) Взаимодействие аммиака с хлороводородом. Один цилиндр (пробирку) наполнить аммиаком (опыт 3 б), второй – хлороводородом и закрыть стеклянными пластинками (пробками). Соединить их отверстиями так, чтобы цилиндр с аммиаком был сверху. Вынуть пластинки и несколько раз перевернуть цилиндры (зачем?). Что наблюдается? Написать, уравнение реакции.

в) Горение аммиака. Собрать прибор по рисунку 37. В пробирку 1 налить 2–3 мл концентрированного раствора аммиака и закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой.

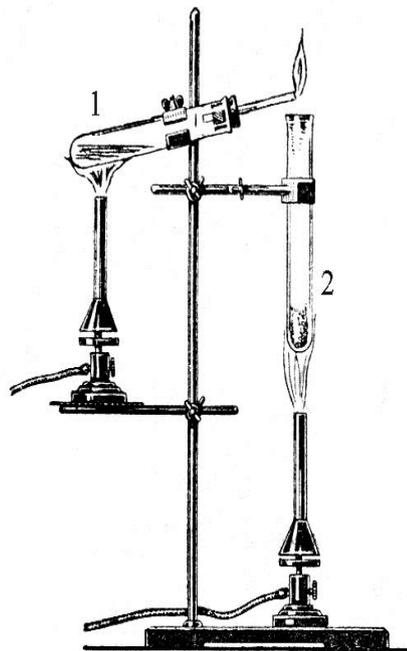


Рис. 37. Прибор для горения аммиака в кислороде: 1 – пробирка с концентрированным раствором аммиака; 2 – пробирка для получения кислорода

В пробирку 2 поместить немного смеси бертолетовой соли с прокаленным оксидом марганца (IV). Пробирки расположить так, чтобы конец газоотводной трубки находился над отверстием пробирки 2. Нагревать смесь $KClO_3$ и MnO_2 . Когда начнет выделяться кислород (как это обнаружить?), слабо нагреть раствор аммиака. Выделяющийся аммиак поджечь у конца газоотводной трубки.

Отметить цвет его пламени. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов.

5. Реакция на ион аммония

В пробирку налить немного раствора соли аммония, например NH_4Cl , прибавить 1–2 мл раствора $NaOH$ и нагреть. Поднести к отверстию пробирки, не касаясь ее стенок, смоченные водой красную и синюю лакмусовые бумажки. Цвет какой из них изменился? Написать уравнения реакций.

Так как из всех газов только аммиак с водой образует щелочь, то посинение лакмусовой бумажки в парах указывает, что в растворе присутствует ион NH_4^+ .

В том случае, когда объем выделяющегося аммиака довольно большой, его можно обнаружить по запаху.

6. Термическое разложение солей аммония

(Опыты б) и в) проводить в вытяжном шкафу)

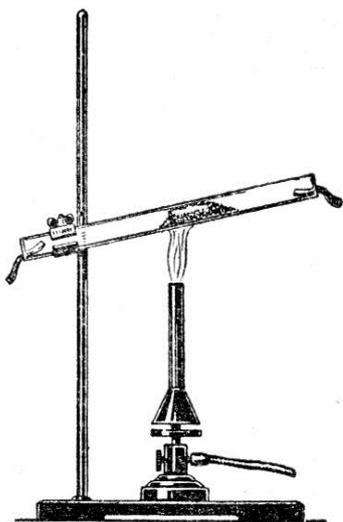


Рис. 38. Термическое разложение хлорида аммония

а) В стеклянную трубку (длиной 20–25 см) поместить посередине NH_4Cl плотным слоем толщиной 3–4 см, спрессовывая соль при помощи палочек. В каждый конец трубки положить по кусочку влажной красной и синей лакмусовой бумажки. Укрепив трубку в штативе наклонно, нагревать нижнюю часть слоя (рис. 38) до тех пор, пока одна из вложенных лакмусовых бумажек в концах трубок не изменит своего цвета. Под действием каких газов произошло это изменение? Чем обусловлено разделение этих газов? Написать уравнение реакции разложения хлорида аммония.

б) Положить несколько кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на крышку тигля и нагреть на сетке. При $357\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ разлагается, отщепляя аммиак и плавясь; расплавленная масса состоит из смеси гидросульфата и сульфата аммония. Обнаружить выделяющийся аммиак, проделав соответствующий опыт. Написать уравнение разложения сульфата аммония.

в) На крышку тигля поместить несколько кристаллов NH_4NO_3 и осторожно нагреть на сетке при спущенном стекле вытяжного шкафа. Остается ли на крышке тигля какое-либо вещество после разложения всех кристаллов? Написать уравнение реакции и схему перехода электронов.

Сравнить результаты опытов а), б) и в) и объяснить, как влияет природа аниона на характер разложения солей аммония.

1. Возгонка хлорида аммония

Поместив на дно пробирки очень немного NH_4Cl , нагревать его, держа пробирку наклонно. Наблюдать, что образуется на холодных частях пробирки. Определить опытным путем, отличается ли возогнанное вещество по составу от исходного. Написать уравнения реакций.

2. Свойства гидразина и гидроксиламина

а) В пробирку налить 4–5 мл воды, прибавить к ним две капли гидразина или несколько кристаллов сульфата гидразина, взболтать и затем влить несколько капель йодной воды. Что происходит?

Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет гидразин и его производные?

б) Налить в пробирку 4–5 мл воды и растворить в ней несколько кристалликов хлорида гидроксиламина. Прибавить несколько капель йодной воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Какую роль играет в реакции хлорид гидроксиламина?

Упражнения и задачи

1. Для получения азота в лаборатории пропускают воздух, очищенный от пыли и CO_2 , через трубку с раскаленными медными стружками или разлагают нагреванием нитрит аммония. Имеется ли различие в составе газа, полученного в первом и во втором случаях?

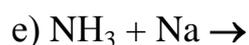
2. Какие вещества применяют для осушения аммиака? Какие вещества, поглощающие влагу, нельзя применять для этой цели и почему?

3. Изменится ли концентрация гидроксид-ионов в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония? Дать объяснение.

4. Каким образом можно отличить хлорид аммония от хлорида натрия? Написать уравнение реакции.

5. Чем обусловлено применение нашатыря при паянии? Написать уравнение реакции.

6. Дописать уравнения реакций и указать, при каких условиях они протекают:



7. Какой объем воздуха, приведенный к нормальным условиям, потребуется для обжига 1 т концентрата, содержащего 90% сульфида цинка?

8. Для синтеза аммиака применяется смесь азота с водородом, которая имеет состав: 25% азота и 75% водорода (по объему). Вычислить состав этой смеси: а) в процентах (по массе); б) в молях на литр (при н. у.).

9. Какой объем, приведенный к н. у., будет занимать аммиак, полученный из смеси 50 г хлорида аммония с 70 г гашеной извести?

10. Какой объем 2 н. раствора HCl потребуется для нейтрализации 20 мл 8%-ного раствора аммиака, плотность которого равна 0,967 г/см³?

11. Какую массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно получить при взаимодействии H_2SO_4 с 1 кг аммиака? Какой объем 60%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,5$ г/см³) будет при этом затрачен?

12. На упаривание поступает 1 т 56%-ного раствора аммиачной селитры. После упаривания раствор имеет концентрацию 96%. Сколько удалено воды из раствора?

6.9 Кислородные соединения азота

Контрольные вопросы

1. Написать эмпирические и графические формулы оксидов азота. Отметить валентность и степень окисления.

2. Указать, какие из оксидов азота подвергаются полимеризации, и объяснить почему. При каких условиях этот процесс протекает наиболее полно?

3. Объяснить строение молекулы оксида азота (II) с позиций метода МО. Написать электронную формулу молекулы NO.

4. Написать уравнения реакций получения оксида азота (II), отметить при каких условиях протекают данные реакции.

5. Написать структурную формулу оксида азота (IV), отметить валентность и степень окисления азота в соединении. Какие продукты получаются при взаимодействии оксида азота NO₂ с водой? Написать уравнения реакций.

6. Написать структурные формулы азотистой и азотной кислот. Отметить степень окисления и ковалентность азота в этих соединениях.

7. Какие свойства проявляют нитриты в окислительно-восстановительных реакциях? В какой среде протекают эти реакции? Привести примеры.

8. Написать уравнения реакций получения азотной кислоты из аммиака и указать, при каких условиях протекают реакции.

9. Какими свойствами обладает азотная кислота? Привести примеры реакций между металлами и азотной кислотой, в результате которых продуктами восстановления HNO_3 являются NO_2 , NO , N_2O , N , или NH_3 .

10. Какова растворимость солей азотной кислоты? Подвергаются ли гидролизу нитраты? Написать уравнения реакций.

11. Как относятся нитраты различных металлов к нагреванию? Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 39. 3) Прибор по рисунку 40. 4) Прибор по рисунку 41: штатив с лапкой, горелка, хлоркальциевая трубка, колба, стеклянные ванны (2 шт.), пробирки (2 шт.), пробка с двумя газоотводными трубками, пробка с газоотводной трубкой (2 шт.), резиновые трубки (3 шт.), стеклянная трубка. 5) Прибор по рисунку 42: штатив с кольцом и лапкой, горелка, реторта, стеклянная ванна, колба, асбестовая сетка. 6) Прибор по рисунку 23. 7) Аппарат Киппа, заряженный на сероводород. 8) Штатив с кольцом и лапкой. 9) Горелка. 10) Фарфоровая ступка с пестиком. 11) Фарфоровая чашка. 12) Воронка. 13) Цилиндры (3 шт.). 14) Пробирка с пробкой. 15) Стеклянная ванна. 16) Щипцы тигельные, 17) Асбестовая сетка. 18) Песочная баня. 19) Зажимы (2 шт.). 20) Железная ложечка для сжигания веществ. 21) Стеклянные пластинки (3 шт.). 22) Изогнутая трубка. 23) Стеклянные палочки (2 шт.). 24) Штатив с пробирками.

Реактивы и материалы. 1) Алюминий (кусочки). 2) Медь (стружки и проволока). 3) Олово (гранул.). 4) Цинк (гранул.). 5) Железо (опилки). 6) Сера (кусочки). 7) Фосфор (красный). 8) Оксид марганца (IV) MnO_2 (прокаленный). 9) Сульфид железа FeS . 10) Нитрат калия KNO_3 . 11) Хлорат калия KClO_3 . 12) Хлорид кальция CaCl_2 (гранул.). 13) Нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 14) Нитрат натрия NaNO_3 . 15) Хлорид натрия NaCl . 16) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 17) Нитрат серебра AgNO_3 . 18) Лед или снег. 19) Стеклянная вата. 20) Лакмусовая бумажка. 21) Фильтровальная бумага. 22) Лучинка. 23) Кусочек шерстяной ткани.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$, 1:1 и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, 1:1 и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 5) Аммиак водный (25%-ный). 6) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 7) Сульфат железа (II) FeSO_4 (свежеприготовленный, насыщ.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Перманганат калия KMnO_4 (0,1 н.). 10) Нитрит натрия NaNO_2 (1 н.). 11) Лакмус (или фуксин). 12) Крахмальный клейстер.

1. Получение и свойства оксида азота (I)

Положить в пробирку немного нитрата аммония и осторожно (почему?) нагреть. К отверстию пробирки поднести тлеющую лучинку. Что наблюдается? Каков состав выделяющегося газа? Отметить его цвет и запах. Написать уравнение реакции.

2. Получение оксида азота (II)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

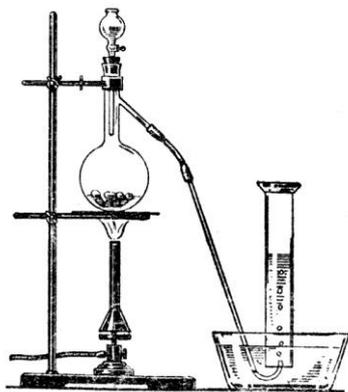


Рис. 39. Прибор для получения оксида азота (II)

Собрать прибор по рисунку 39. В колбу поместить 10–15 г медных стружек, в капельную воронку налить разбавленную (1:1) азотную кислоту. Прилить немного кислоты к медным стружкам. Если реакция сразу не начнется, очень слабо подогреть. Объяснить изменение цвета газа в колбе.

Когда выходящий из трубки газ на воздухе начнет окрашиваться в бурый цвет (почему?), собрать его в три цилиндра (банки). Если потребуется, понемногу приливать кислоту из воронки в колбу. После наполнения цилиндров оксидом азота (II) закрыть их под водой стеклянными пластинками, вынуть из ванны и сохранить их для опыта 3. Отметить цвет газа. Написать уравнение реакции.

После выполнения опыта 3 г) осторожно нагреть, содержимое колбы до полного растворения осадка и профильтровать. Упарить фильтрат в фарфоровой чашке до небольшого объема и охладить. Наблюдать образование кристаллов соли. Каков их состав?

3. Свойства оксида азота (II)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) В цилиндр (банку) с оксидом азота (II) внести горящую лучинку. Что происходит? Дать объяснение.

б) Немного красного фосфора положить в железную ложечку, поджечь его на горелке и, когда он хорошо разгорится, внести в цилиндр (в банку) с оксидом азота (II). Что наблюдается? Что происходит с горящим фосфором в атмосфере оксида азота (II)? Написать уравнение реакции. Какое свойство проявляет NO в этой реакции?

Объяснить различие в результатах опытов а) и б).

в) Открыть цилиндр (банку) с оксидом азота (II) и на фоне белой бумаги наблюдать за изменением окраски газа. Каков цвет полученного вещества? Написать уравнение реакции. Какое свойство проявляет в ней оксид азота (II)?

г) Налить около 1/4 пробирки свежеприготовленного насыщенного раствора сульфата железа (II) и пропустить через него ток оксида азота (II). Отметить, как изменяется цвет раствора. Написать уравнение реакции образования нитрозо-железо (II)-сульфата. Нагреть раствор. Что происходит? Объяснить наблюдаемое явление.

4. Получение оксидов азота окислением аммиака

Собрать прибор по рисунку 40. В пробирку 3 можно ввести не одну, а две трубки, по которым поступают аммиак и кислород. В пробирку 1 налить 1–2 мл концентрированного раствора аммиака. Какие другие вещества можно взять для его получения? В пробирку 2 насыпать немного смеси бертолетовой соли и прокаленного оксида марганца (IV). В пробирку 3 на стенку у дна положить кусочек медной сетки или комочек тонкой медной проволоки и ввести трубку, по которой будет идти смесь газов. Какую роль играет медь в этой реакции?

Накалить медную проволоку. Нагреть смесь $KClO_3$ и MnO_2 и, после того как кислород заполнит пробирку 3 (убедиться в этом), слегка подогреть пробирку 1 с раствором аммиака. Поступающий в пробирку 3 аммиак сразу же окисляется до NO . Что происходит с медной проволокой? Какой вывод можно сделать о тепловом эффекте происходящей реакции? Когда медная проволока раскалится, нагревание ее прекратить. Образовавшийся оксид азота (II) избытком кислорода легко окисляется в оксид азота (IV). Как это можно обнаружить? Если пробирку 1 нагревать сильно, то поступает избыток аммиака и вместо NO_2 на стенках пробирки появляется белый налет. Каков его состав?

В случае, если поступающая смесь NH_3 и O_2 не успевает реагировать над медной проволокой, в пробирке могут происходить взрывы. Написать уравнения всех происходящих реакций.

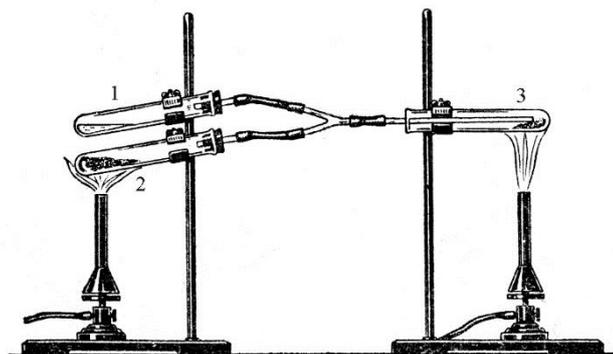


Рис. 40. Прибор для окисления аммиака: 1 – пробирка с концентрированным раствором аммиака; 2 – пробирка со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV); 3 – пробирка с медной стружкой

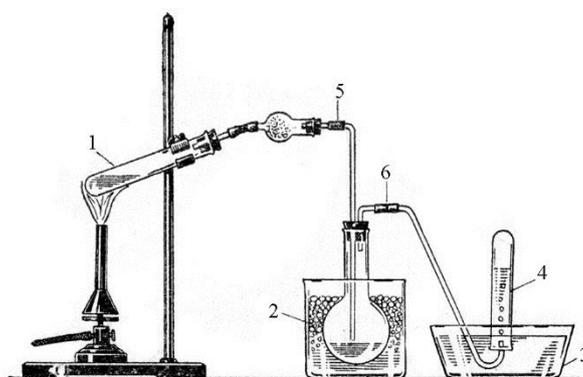


Рис. 41. Прибор для получения жидкого оксида азота (IV): 1 – пробирка; 2 – ванна с охлаждающей смесью; 3 – ванна с водой; 4 – пробирка; 5, 6 – резиновые трубки

5. Получение оксида азота (IV)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Собрать прибор по рисунку 23. В колбу положить немного медных стружек, в воронку налить 5–10 мл концентрированной HNO_3 . Кислоту вливать в колбу небольшими порциями. Собрать выделяющийся газ в три цилиндра (две банки и пробирку) и, закрыв их стеклянными пластинками, сохранить для опыта 6. Какой цвет газа? Написать уравнение реакции.

б) Собрать прибор по рисунку 41. В хлоркальциевую трубку между двумя слоями стеклянной ваты поместить гранулированный CaCl_2 . (Опыт можно проводить и без трубки). Ванну 2 наполнить охлаждающей смесью, приготовленной из снега (льда) и соли (2 : 1). Колба (широкая пробирка), служащая приемником, должна быть совершенно сухой. Ванну 3 и пробирку 4 наполнить водой.

Растереть в ступке 5–7 г нитрата свинца и смешать его с 1–2 г мелкого вымытого и высушенного песка. Смесь, тщательно перемешивая стеклянной палочкой, высушить в фарфоровой чашке на небольшом пламени горелки до слабого выделения бурых паров и поместить в пробирку 1. Песок к нитрату свинца добавляется для равномерности выделения газа. Затем нагревать пробирку 1 со смесью и следить за тем, чтобы ток газа был постоянен и вода из ванны 3 не была затянута в колбу.

Какого цвета и состава собирается жидкость в колбе? Если хлоркальциевая трубка не применялась, то в присутствии влаги может получиться также и синий оксид азота (III) и поэтому цвет жидкости бывает зеленым. Когда в колбе соберется темная жидкость, газоотводную трубку вынуть из воды и нагревание смеси прекратить.

Доказать, какой газ собран в пробирке. На резиновые трубки 5 и 6 надеть зажимы, предварительно сняв хлоркальциевую трубку. Колбу с жидкостью сохранить для следующего опыта. Написать уравнение реакции разложения нитрата свинца.

6. Свойства оксида азота (IV)

(Опыты а) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Испытать, горят ли в оксиде азота (IV) тлеющая лучинка и зажженный красный фосфор. Написать уравнение реакции. Сопоставив результаты этого опыта с результатами опыта 3, сделать вывод, какой оксид азота легче отдает кислород.

б) Опустить цилиндр (пробирку) с оксидом азота (IV), полученным в опыте 5 а), в ванну с водой и снять стеклянную пластинку. Что происходит? Когда уровень воды в цилиндре перестанет изменяться, закрыть цилиндр стеклянной пластинкой и вынуть из ванны. Испытать полученный раствор лакмусовой бумажкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции.

в) Колбу с оксидом азота (IV), полученным в опыте 5 б), закрепить в штативе, конец газоотводной трубки опустить в ванну с теплой водой и подвести под цилиндр (пробирку), наполненный теплой водой. Снять зажим с резиновой трубки 6 и очень осторожно нагреть колбу малым пламенем горелки. Отметить цвет газа, собирающегося в цилиндре. После того как заполнится около половины сосуда газом, вынуть трубку из воды и прекратить нагревание. Закрыть цилиндр стеклянной пластинкой и вынуть из

воды. Доказать, какой газ собран в цилиндре и какую реакцию на лакмус имеет раствор. Написать уравнение, по которому практически взаимодействует оксид азота (IV) с водой.

7. Образование и распад азотистой кислоты

Охладить в пробирке 2–3 мл раствора нитрита натрия NaNO_2 снегом (льдом) и затем прибавить к нему разбавленный раствор H_2SO_4 . Отметить цвет раствора и цвет газа над ним. Объяснить, почему охлаждается раствор, какое вещество придает ему окраску, каков состав газа. Написать уравнения реакций.

8. Окислительные и восстановительные свойства азотистой кислоты

а) Налить в пробирку 2–3 мл раствора KI , подкислить его разбавленной H_2SO_4 и затем прибавить к нему немного раствора NaNO_2 . Объяснить изменение цвета раствора. Как доказать, какое выделилось вещество? Написать уравнение реакции.

б) К подкисленному разбавленной H_2SO_4 раствору KMnO_4 прилить раствор NaNO_2 . Что происходит? Написать уравнение реакции, имея в виду, что одним из продуктов является соль марганца (II).

Какие свойства проявляет HNO_2 в опытах а) и б)?

9. Получение нитрита калия

Прокалить в пробирке, закрепленной в штативе, 2–3 г KNO_3 до прекращения выделения газа. Обнаружить, какой выделяется газ. После охлаждения пробирки растворить ее содержимое в воде и доказать, что в растворе присутствует соль азотистой кислоты. Написать уравнение реакции термического разложения KNO_3 .

10. Получение азотной кислоты

Собрать прибор по рисунку 42. В реторту поместить 15–20 г NaNO_3 и прилить через воронку, вставленную в тубус, столько концентрированной H_2SO_4 , чтобы она покрыла соль. Закрывать тубус стеклянной или завернутой асбестом корковой (резиновой) пробкой и опустить конец реторты в сухую колбу, помещенную в чашку с холодной водой. Осто-

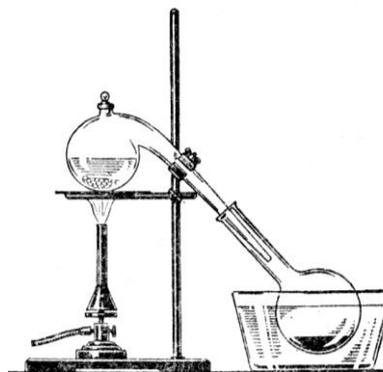


Рис. 42. Получение азотной кислоты

можно нагревать реторту. Когда в приемнике соберется несколько миллилитров кислоты, нагревание прекратить и, дав реторте охладиться, разобрать прибор. Кислоту сохранить для следующих опытов. Объяснить, почему она окрашена.

Остерегаться попадания HNO_3 на одежду или на руки: она быстро разрушает ткани, а на руках появляются желтые пятна и ожоги.

Написать уравнение реакции. Объяснить, почему берут кристаллический NaNO_3 и концентрированную H_2SO_4 , а не растворы этих веществ и почему реакцию проводят при не сильном нагревании.

11. Свойства азотной кислоты

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Разложение при нагревании. Налить 1–2 мл HNO_3 , полученной в предыдущем опыте, в пробирку и укрепить последнюю вертикально в штативе. Не сильно нагреть кислоту. Внести в пробирку тлеющую лучинку, держа ее щипцами. Что наблюдается? Написать уравнение реакции разложения HNO_3 .

б) Действие концентрированной азотной кислоты на металлы. В одну пробирку положить кусочек цинка, в другую – кусочек олова и затем прибавить концентрированной HNO_3 . Какой выделяется газ? Написать уравнения реакций, имея в виду, что во второй пробирке образуется H_2SnO_3 .

в) Действие разбавленной азотной кислоты на металлы. Положить в пробирку немного железных опилок или стружек и прибавить умеренно разбавленную HNO_3 . Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции.

В одну пробирку положить кусочек цинка, во вторую – кусочек олова и прилить в обе пробирки сильно разбавленную HNO_3 . В течение нескольких минут жидкость взбалтывать, затем слить раствор с непрореагировавшего металла и доказать наличие в растворе иона NH_4^+ . Написать уравнения реакций.

г) Пассивирование алюминия «дымящей» азотной кислотой. В пробирку налить немного 2 н. раствора HCl и погрузить в нее кусочек алюминия. Что наблюдается? Затем вынуть кусочек алюминия из кислоты, промыть его водой и, протерев фильтровальной бумагой, опустить в HNO_3 , полученную в опыте 10. Через 3–4 мин осторожно вынуть алюминий и, промыв его водой

(не встряхивать!), снова погрузить в HCl. Выделяется ли теперь водород? Дать объяснение.

д) Действие концентрированной азотной кислоты на металлы. В фарфоровую чашку налить немного концентрированной HNO₃, бросить кусочек серы и нагреть. Что происходит? После охлаждения жидкости вылить ее в пробирку с водой и обнаружить в растворе H₂SO₄. Написать уравнения реакций.

е) Действие азотной кислоты на сложные вещества. Нагреть в пробирке немного разбавленной HNO₃ и пропустить через нее ток сероводорода из аппарата Киппа или колбы Вюрца. Что происходит? Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции. Какую роль играет азотная кислота?

В пробирку положить немного сульфида меди (II) CuS и прилить 1–2 мл концентрированной HNO₃. Объяснить растворение CuS. Написать уравнение реакции.

Несколько капель концентрированной HNO₃ прилить к небольшому количеству раствора лакмуса или фуксина и взболтать. Что происходит? Дать объяснение.

ж) Разрушение органических веществ азотной кислотой. На кусочек шерстяной ткани нанести стеклянной палочкой каплю концентрированного раствора HNO₃. Наблюдать, что происходит с шерстью.

12. Разложение нитратов при нагревании

(Опыты б) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Прокалить в пробирке, закрепленной в штативе, около 1 г NaNO₃. Наблюдать выделение газа. Доказать, какой выделяется газ и какое вещество остается в пробирке, проделав опыты после ее охлаждения. Написать уравнения реакций. Вспомнить, как при прокаливании разлагается KNO₃.

б) Несколько кристалликов Cu(NO₃)₂ · 3H₂O поместить в пробирку, закрепить ее горизонтально в штативе и сильно нагревать. Отметить, какие изменения происходят с солью. Какие выделяются газы? Что остается в пробирке после опыта? Написать уравнение реакции.

в) Накалить в пробирке несколько кристалликов AgNO₃. Какие выделяются газы? Что осталось в пробирке? Написать уравнение реакции.

Сравнить результаты опытов и указать, как зависит характер разложения нитратов от активности металлов, входящих в их состав. Объяснить, почему при нагревании этих солей образуются различные продукты.

Упражнения и задачи

1. Как отличить оксид азота (I) от кислорода?
2. Как отделить оксид азота (II) от оксида азота (IV)?
3. Почему при реакции между магнием и разбавленной HNO_3 аммиак не выделяется в виде газа? Как доказать, что он входит в состав одного из продуктов реакции? Написать уравнения реакций.
4. Как различить растворы нитрита и нитрата натрия? Написать уравнения реакций.
5. Дописать уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составить электронные уравнения:
 - а) $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
 - б) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
 - в) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
конц.
 - г) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \dots$
 - д) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \dots$
умерен.разбавл.
 - е) $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AlO}_3 + \text{NH}_3 + \dots$
сплавление
6. Все оксиды азота полностью реагируют с раскаленной медью, образуя CuO и N_2 . Какова формула оксида азота, если получилось 0,7105 г CuO и выделилось 200 cm^3 азота (при н. у.)?
7. К 10 cm^3 оксида азота (II), находящегося в пробирке над водой, впущен такой же объем кислорода. Каков окончательный объем газа и каков его состав, если продуктом реакции является азотная кислота?
8. Плотность оксида азота (IV) по водороду при 70 °С равна 27,8 г/см^3 . Каково соотношение между числом молекул NO_2 и N_2O_4 в газе при этой температуре?
9. Сколько граммов нитрита натрия потребуется для восстановления в кислой среде перманганата калия, содержащегося в 250 мл 0,1 М раствора?
10. Вычислить теоретически возможную концентрацию (в процентах) раствора азотной кислоты, получаемого при окислении аммиака:
$$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
11. Какой объем 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) потребуется для взаимодействия с 10 г NaNO_3 при несильном нагревании? Какая масса HNO_3 при этом получится, если 4% ее разлагается во время реакции?

12. Сколько литров 2 н. раствора можно приготовить из 500 мл 68%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)?

13. Какая масса аммиака потребуется для получения 1 т азотной кислоты, если производственные потери азота составляют 6%?

14. Какое количество нитрата цинка получится при взаимодействии цинка с 70 мл 94%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,49 \text{ г/см}^3$)?

6.10 Фосфор, его соединения, их получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома фосфора. Какие степени окисления проявляет фосфор в соединениях?

2. Какие аллотропные модификации фосфора существуют, объяснить их различную химическую активность.

3. Перечислить важнейшие химические свойства красного фосфора. Написать уравнения реакций окисления, восстановления и диспропорционирования фосфора.

4. Написать уравнения реакции получения фосфина.

Сравнить электронодонорные свойства фосфина и аммиака, объяснить их различие. Какие свойства проявляет фосфин в окислительно-восстановительных реакциях?

5. Написать графические формулы оксидов фосфора (III) и (V). Каковы химические свойства оксидов? Написать уравнения реакций ступенчатой гидратации оксида фосфора (V).

6. Написать графические формулы фосфорных кислот: фосфорноватистой, фосфористой, мета-, орто- и дифосфорной. Показать характер химических связей, тип гибридизации, координационные числа фосфора. Какова сила и основность кислот фосфора? Какие кислоты фосфора проявляют восстановительные свойства?

7. Написать уравнения реакций получения ортофосфорной кислоты в промышленных и лабораторных условиях.

8. Написать уравнения реакций гидролиза галогенидов фосфора (III) и (V).

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор для получения хлора (рис. 22). 3) Универсальная индикаторная бумага. 4) Водяная баня. 5) Штатив с кольцом и лапкой. 6) Горелка. 7) Фарфоровая ступка. 8) Фарфоровая чашка. 9) Фарфоровая крышка от тигля. 10) стакан емкостью 100 мл. 11) Щипцы тигельные. 12) Воронки (большая и малая). 13) Штатив с пробирками. 14) Нож. 15) Пинцет. 16) Асбестовая сетка. 17) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Фосфор (белый и красный). 2) Фосфид кальция Ca_3P_2 . 3) Диоксид марганца MnO_2 или перманганат калия KMnO_4 . 4) Костяная зола (или фосфорит). 5) Дигидроортофосфат натрия NaH_2PO_4 . 6) Гидроортофосфаг натрия Na_2HPO_4 . 7) Хлорид фосфора (III) PCl_3 .

8) Хлорид фосфора (V) PCl_5 . 9) Сероуглерод CS_2 . 10) Железная пластинка. 11) Лист жести. 12) Лакмусовая бумажка 13) Фильтровальная бумага. 14) Вата.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (1:1). 3) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 4 н.). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (1 н.). 6) Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ (2%-ный). 7) Хлорид кальция $CaCl_2$ (2 н.). 8) Метафосфат натрия $NaPO_3$ (1 н.). 9) Пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7$ (1 н.). 10) Фосфат натрия Na_3PO_4 (1 н.). 11) Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 (1 н.). 12) Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (1 н.). 13) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 14) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 15) Ацетат натрия CH_3COONa (0,5 н.). 16) Хлорид железа (III) $FeCl_3$ (1 н.). 17) Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ (1 н.). 18) Белок (яичный).

Правила работы с белым фосфором

Белый фосфор – ядовитое и очень огнеопасное вещество (температура воспламенения около $40 \text{ }^\circ\text{C}$), вызывает болезненные и трудно заживающие ожоги. При обращении с ним необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- 1) хранить под водой;
- 2) не трогать руками, брать пинцетом или щипцами;
- 3) резать в толстостенной посуде (например, фарфоровой ступке) под водой комнатной температуры или лучше в теплой воде, но не выше $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$. Если для резки фосфора пользуются теплой водой, то перед опытом фосфор перенести в холодную воду;
- 4) высушивать как можно быстрее, особенно если в помещении тепло, прикладыванием фильтровальной бумаги к кусочкам фосфора (не тереть);
- 5) не ронять на пол, упавший кусочек немедленно отыскать;
- 6) мелкие остатки собрать в воду, отфильтровать и вместе с влажным фильтром сжечь на сетке под тягой;
- 7) воспламенившийся фосфор тушить, засыпая песком или заливая водой;
- 8) воспламенившийся на руке или на теле фосфор гасить, закрывая полотенцем; сейчас же хорошо промыть обожженное место 10%-ным раствором $AgNO_3$ или $KMnO_4$ и только затем сделать обычную перевязку. При серьезных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

1. Аллотропия фосфора

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Положить немного сухого красного фосфора в пробирку, закрыть ватой, закрепить в штативе в слегка наклонном положении и нагреть небольшим пламенем горелки. Нагревание производить осторожно, следить, чтобы пары фосфора не загорались при выходе из пробирки!

Наблюдать появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Отнести пробирку в темное место и наблюдать свечение фосфора. Взять немного белого фосфора стеклянной палочкой и вынуть из пробирки. Что наблюдается? Написать уравнение происходящей реакции. На основании опыта сделать вывод, какая из аллотропных модификаций фосфора химически более активна. (После опыта пробирку сдать лаборанту).

б) Этот опыт проводить вдали от огня. Кусочек белого фосфора, осушив фильтровальной бумагой, растворить в 1 мл сероуглерода (пробирку слегка взбалтывать). Полученным раствором осторожно смочить кусочек фильтровальной бумаги. Держа бумагу щипцами над листом жести, наблюдать испарение сероуглерода и воспламенение белого фосфора. (Пробирку с раствором сдать лаборанту.) Испытать таким же образом растворимость красного фосфора в сероуглероде. Сравнить растворимость белого и красного фосфора в сероуглероде.

2. Получение фосфина и его свойства

В фарфоровую чашку или тигель с небольшим количеством 4 н. раствора HCl внести пинцетом 2–3 маленьких кусочка фосфида кальция Ca_3P_2 . Наблюдать выделение газа и его самовоспламенение. Написать уравнения происходящих реакций. Сравнить устойчивость водородных соединений фосфора и азота.

3. Получение оксида фосфора (V) (фосфорного ангидрида)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В фарфоровую чашку, поставленную на асбестовую сетку, положить 0,4–0,5 г красного фосфора. Над чашкой на небольшом расстоянии (около 0,5 см) от сетки укрепить сухую воронку. Зажечь фосфор накаливаемой стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Написать уравнение реакции.

Когда весь фосфор сгорит, вложить воронку в кольцо штатива и оставить для опыта 5 а).

4. Реакции на ионы фосфорных кислот

а) К раствору гидрофосфата натрия прилить раствор AgNO_3 . Что представляет собой выпавший осадок? Каков его цвет? Испытать отношение осадка к раствору азотной кислоты. Написать соответствующие уравнения реакций.

б) К небольшому объему раствора молибдата аммония, подкисленного раствором HNO_3 , прибавить несколько капель раствора H_3PO_4 или ее соли. Смесь нагреть. Что наблюдается? Каков вид и цвет осадка?

Уравнение данной реакции:



в) К растворам мета- и пирофосфата натрия в отдельных пробирках прилить раствор AgNO_3 . Каков цвет выпавших осадков? Испытать отношение осадков к раствору HNO_3 . Написать уравнения реакций. В какой среде осаждаются соли серебра мета- и пирофосфорной кислот?

г) Налить в две пробирки немного раствора белка в воде. Прилить в одну пробирку раствор метафосфата натрия, во вторую – раствор дифосфата натрия, затем в обе пробирки добавить раствор уксусной кислоты. Наблюдать, что происходит с белком в пробирке со смесью метафосфата натрия и уксусной кислоты.

На основании опытов а), б), в), г) сделать вывод, как определить присутствие ионов PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} в растворе?

5. Получение фосфорных кислот

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Получение кислот фосфора из оксида фосфора (V). Оксид фосфора (V), полученный в опыте 3, смыть дистиллированной водой со стенок воронки в пробирку. Когда раствор делается прозрачным, отлить немного его в другую пробирку, нейтрализовать в последней несколькими каплями раствора соды до слабокислой реакции (последнее установить по изменению цвета лакмусовой бумажки) и доказать, какая кислота образовалась в результате опыта. Написать уравнения происходящих реакций.

Оставшуюся часть раствора вылить в стакан, добавить 10–15 мл воды и 1–2 мл концентрированного раствора HNO_3 (для ускорения реакции присоединения) и кипятить 5–10 мин, добавляя воду. Затем отлить немного раствора в пробирку, нейтрализовать раствором соды до слабокислой реакции и добавить раствор AgNO_3 . По цвету осадка установить, закончилась ли реакция присоединения и какая кислота получилась в результате реакции. Если реакция присоединения не закончилась, продолжить кипячение оставшейся части раствора еще 5–10 мин, затем про-

вести повторный анализ полученного раствора. Написать уравнения реакций.

б) Получение ортофосфорной кислоты окислением красного фосфора. Немного красного фосфора нагреть в фарфоровой чашке с 5–6 мл концентрированного раствора HNO_3 . Если не весь фосфор прореагирует, добавить еще немного раствора HNO_3 , затем выпарить раствор (зачем?). Остаток разбавить водой, нейтрализовать содой до слабокислой реакции и испытать раствором AgNO_3 . Какая кислота получилась в результате опыта? Написать уравнение реакции.

в) Получение ортофосфорной кислоты из костяной золы или фосфорита. Поместить в пробирку немного костяной золы или тонко измельченного фосфорита и добавить раствор серной кислоты (1:1). Смесь прокипятить и затем отфильтровать жидкость от осадка, доказать присутствие в фильтрате ортофосфорной кислоты, используя для опыта раствор молибдата аммония. Написать уравнения реакций.

6. Соли ортофосфорной кислоты

а) Фосфаты натрия и их гидролиз. По величине константы диссоциации ортофосфорной кислоты (табл. 4) предположить, подвергаются ли гидролизу фосфаты щелочных металлов. На какой ступени должен практически остановиться гидролиз фосфата натрия?

Проверить свои предположения, испытав растворы гидро-, ди-гидрофосфата и фосфата натрия красной и синей лакмусовой бумажкой. Написать уравнение реакции гидролиза фосфата натрия по первой ступени. Накопление каких ионов препятствует дальнейшему гидролизу этой соли? Определить рН растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги.

б) Получение фосфатов кальция. Используя имеющиеся в лаборатории реактивы, получить гидро-, дигидрофосфат и фосфат кальция. Написать уравнения реакций. Сделать вывод о растворимости в воде полученных солей. К осадку CaHPO_4 добавить раствор уксусной кислоты. Что происходит? Дать объяснение. Написать уравнение реакции.

в) Получение фосфатов железа и алюминия. В одну пробирку налить немного раствора хлорида железа (III), в другую – сульфата алюминия. В каждую из пробирок добавить немного

раствора ацетата натрия и гидрофосфата натрия. Отметить цвет выпавших осадков. Что они собой представляют? Какую роль играют ацетат-ионы? Написать уравнения реакций получения фосфатов железа и алюминия. Испытать отношение осадков к раствору HCl.

7. Получение и свойства галогенидов фосфора

а) Получение хлорида фосфора (V) PCl_5 . В пробирку, наполненную хлором бросить немного красного фосфора. Что наблюдается? Отметить цвет и агрегатное состояние полученного соединения. Написать уравнение реакции.

б) Гидролиз хлорида фосфора (V) PCl_5 . В пробирку положить немного PCl_5 , добавить 3–5 мл воды и прокипятить. Полученный раствор испытать лакмусовой бумажкой. Затем добавить раствор $AgNO_3$ в избытке. Что происходит? Каков цвет и состав осадка? Отфильтровать жидкость от осадка и к фильтрату прилить раствор Na_2CO_3 до выпадения желтого осадка. На образование каких веществ при взаимодействии PCl_5 с водой указывают реакции с $AgNO_3$? Написать уравнения реакций.

в) Гидролиз хлорида фосфора (III). К небольшому объему воды в пробирке добавить несколько капель PCl_3 . Испытать раствор лакмусовой бумажкой. Написать уравнение реакции.

Выпарить раствор в фарфоровой чашке на водяной бане или осторожно на маленьком пламени горелки. В чашке остается бесцветная твердая масса H_3PO_3 . По охлаждении растворить ее в воде, нейтрализовать содой и прилить раствор $AgNO_3$. Что представляет собой выпавший осадок? Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет в этой реакции фосфористая кислота?

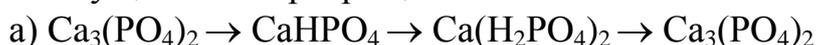
Упражнения и задачи

1. Чем фосфор по своим химическим свойствам отличается от азота? Объяснить это различие на основе строения атомов и положения этих элементов в периодической системе.

2. Написать графические формулы гидро- и дигидрофосфатов кальция, фосфита натрия, гидрофосфитов натрия и кальция.

3. Написать уравнения ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты и выражения констант ступенчатой диссоциации. Какие анионы преобладают в растворе ортофосфорной кислоты? Дать объяснение.

4. Осуществить превращения:



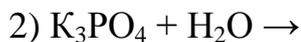
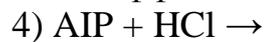


5. Написать уравнения гидролиза бромида фосфора (V), иодида фосфора (III).

6. Дописать уравнения, к окислительно-восстановительным реакциям дать схемы перехода электронов, расставить коэффициенты:



Белый



7. Определить объем 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и массу фосфорита, содержащего 80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые нужно затратить для получения 20 т простого суперфосфата.

8. Какой объем 0,1 н. раствора NaOH необходим для нейтрализации ортофосфорной кислоты, полученной из 0,31 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, если продуктом реакции является гидрофосфат натрия?

9. При сгорании 3 г фосфора получилось 6,87 г оксида. Какова истинная формула этого оксида, если плотность его паров по воздуху равна 9,8 г/см^3 ?

10. Какая масса фосфорита, содержащего 30% P_2O_5 , потребуется для получения 1 кг фосфора, если выход его составляет 90% от теоретического?

6.11 Мышьяк, сурьма, висмут и их соединения

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов мышьяка, сурьмы и висмута. Как изменяются свойства атомов элементов и образуемых ими простых вещества в главной подгруппе V группы? Дать объяснение.

2. Написать уравнения реакций получения As, Sb и Bi.

3. Каково отношение As, Sb и Bi к воде, к HCl, к H_2SO_4 (разб.)? Дать объяснение.

4. Написать уравнения реакций As, Sb и Bi с концентрированными растворами H_2SO_4 и HNO_3 .

5. Сравнить химические свойства оксидов и гидроксидов As (III), Sb (III) и Bi (III). Написать уравнения реакций получения гидроксидов этих элементов. Объяснить причину амфотерности гидроксидов As (III) и Sb (III).

6. Каковы химические свойства и способы получения оксидов и гидроксидов As (V) и Sb (V). Написать соответствующие уравнения реакций.

7. Какие свойства проявляют соединения, содержащие As, Sb и Bi в степенях окисления +3 и +5 в окислительно-восстановительных реакциях? Как изменяются эти свойства от мышьяка к висмуту?

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 43: штатив с лапкой, горелка, колба емкостью 200 мл, трубка, суженная посередине, пробка с воронкой и газоотводной трубкой, пробка с газоотводной трубкой. 3) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Горелка. 5) Фарфоровая чашка, стакан. 6) Фарфоровая крышка от тигля. 7) Мерный

цилиндр емкостью 25 мл. 8) Штатив с пробирками. 9) Узкая пробирка. 10) Щипцы тигельные. 11) Паяльная трубка. 12) Асбестовая сетка, картон. 13) Тигель. 14) Железная проволока.

Реактивы и материалы. 1) Сурьма (порошок). 2) Висмут. 3) Свинец. 4) Олово. 5) Кадмий. 6) Цинк (гранул.). 7) Уголь (порошок и кусок). 8) Оксид мышьяка (III) As_2O_3 . 9) Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. 10) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 11) Хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$. 12) Сульфид сурьмы (III) Sb_2S_3 . 13) Висмутат натрия $NaBiO_3$ или калия $KBiO_3$. 14) Лакмусовая бумажка. 15) Парафин. 16) Бензин или эфир.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$; 1:1; 1:3; 2 н.). 3) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 4) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 5) Аммиак водный (2 н.). 6) Нитрат висмута $Bi(NO_3)_3$ (0,5 н.). 7) Иодид калия KI (0,1 н.). 8) Хлорид мышьяка (III) $AsCl_3$ (0,5 н.). 9) Арсенат натрия Na_3AsO_4 (0,5 н.). 10) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 11) Хлорид сурьмы (III) $SbCl_3$ (0,5 н.). 12) Иодная вода. 13) Крахмальный клейстер.

МЫШЬЯК

Все соединения мышьяка очень ядовиты, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать осторожность.

1. Получение мышьяка

В узкую пробирку поместить немного смеси оксида мышьяка (III) с углем и, закрепив пробирку в штативе слегка наклонно, сильно нагреть ее. Что представляет собой черный налет, образующийся на холодных частях пробирки? Написать уравнение реакции.

2. Получение и распад арсина

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

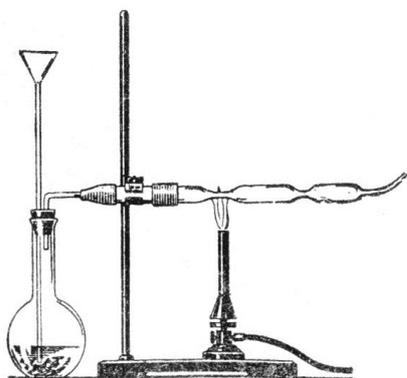


Рис. 43. Получение и распад арсина

Собрать прибор по рисунку 43 (прибор Марша). В колбу емкостью 100–200 мл положить несколько кусочков цинка (х. ч.) и прилить через воронку, конец которой доходит почти до дна колбы, разбавленную (1:3) соляную кислоту.

После того как весь воздух будет вытеснен из прибора (проверить), поджечь выделяющийся водород. Отметить цвет пламени горящего водорода. Затем через воронку влить 1 мл раствора хлорида мышьяка (III) и 2 мл раствора гидроксида натрия. Наблюдать изменение цвета пламени и объяснить это.

Написать уравнения реакций образования арсина и его горения.

Нагреть суженное место трубки (рис. 43). Наблюдать изменение цвета пламени и появление на холодных частях трубки черного налета мышьяка («зеркало мышьяка»). Написать уравнение реакции.

После окончания опыта наполнить колбу доверху водой. Снять трубку, соединить ее с воронкой и смыть налет мышьяка небольшим объемом концентрированной HNO_3 . Написать соответствующие уравнения реакции. Пробу по Маршу применяют для открытия очень малых количеств мышьяка.

3. Свойства оксида мышьяка (III)

(Опыт в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Испытать растворимость оксида мышьяка (III) в воде на холоде и при нагревании. Доказать при помощи лакмусовой бумажки, что представляет собой полученный раствор. Написать уравнение реакции.

б) Испытать отношение оксида мышьяка (III) к раствору гидроксида натрия. Опыт проводить при нагревании. Написать уравнение реакции. Раствор разлить в две пробирки и сохранить для опыта 4.

в) Испытать отношение оксида мышьяка (III) к концентрированному раствору HCl . Опыт проводить при нагревании. Написать уравнение реакции.

На основании результатов опытов а), б) и в) сделать вывод о химических свойствах оксида мышьяка (III) и его гидроксида.

4. Свойства солей мышьяковистой кислоты

а) К полученному в опыте 3 б) раствору тетрагидроксоарсената (III) натрия $\text{Na}[\text{As}(\text{OH})_4]$ добавить раствор нитрата серебра до выпадения осадка. Отметить вид и цвет осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) К 2–3 мл раствора тетрагидроксоарсената (III) натрия, полученного в опыте 3 б), добавить иодную воду. Наблюдать изменение окраски раствора. Дать объяснение. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет в этом опыте тетрагидроксоарсенат (III) натрия?

5. Получение и свойства мышьяковой кислоты и ее солей

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) В фарфоровую чашку положить около 0,5 г оксида мышьяка (III) и добавить 5 мл концентрированного раствора HNO_3 . Смесь нагреть на малом пламени горелки до окончания реакции. (Что выделяется?) Затем раствор выпарить досуха (зачем?). Полученный продукт растворить в воде, раствор испытать лакмусовой бумажкой. Написать уравнение реакции. Раствор оставить для опыта б).

б) К раствору мышьяковой кислоты, полученной в опыте а), или к раствору арсената натрия прилить раствор нитрата серебра. Отметить вид и цвет полученного осадка. Написать уравнение реакции.

Как, пользуясь раствором нитрата серебра, распознать присутствие в водном растворе ионов $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ и AsO_4^{3-} ?

в) К 1 мл раствора KI добавить 2–3 мл концентрированного раствора HCl и немного раствора арсената натрия. Наблюдать изменение цвета раствора и объяснить его. Прodelать опыт, подтверждающий предложенное объяснение. Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет арсенат натрия в этой реакции?

Сравнить опыты 4 б) и 5 в) и сделать вывод, как, используя окислительно-восстановительные реакции, распознать присутствие в водном растворе ионов $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ и AsO_4^{3-} .

Сурьма

1. Получение сурьмы

Смешать немного сульфида сурьмы (III) с карбонатом натрия. В куске угля сделать углубление и положить в него приготовленную смесь. Взять тигельными щипцами уголь, поднести его к горячей горелке и нагреть смесь в восстановительном пламени паяльной трубки¹ (рис. 44). Какие продукты реакции образуются? Написать уравнение реакции.

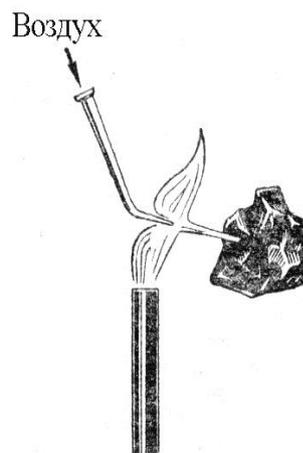


Рис. 44. Восстановление оксидов металлов на куске угля

¹ Восстановительное пламя получается в том случае, если конец паяльной трубки держать, касаясь пламени горелки, и через трубку умеренно *вдувать* воздух.

7. Взаимодействие сурьмы с концентрированным раствором серной кислоты (Работу проводить в вытяжном шкафу)

Внести в пробирку несколько маленьких кристаллов сурьмы и добавить немного концентрированной H_2SO_4 . Закрепить пробирку вертикально в штативе и нагреть осторожно небольшим пламенем горелки. Какой газ выделяется в результате реакции? Какие продукты реакции остаются в растворе? Написать уравнение реакции.

8. Получение и свойства гидроксида сурьмы (III)

а) Получить осадок гидроксида сурьмы (III) при взаимодействии хлорида сурьмы со щёлочью. Избегать избытка щелочи. Отметить цвет и вид осадка. Написать уравнение реакции.

б) Разделить полученный осадок на две части. Испытать его отношение к раствору HCl и к раствору NaOH . Раствор тетрагидроксостибата (III) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ сохранить для опыта 9.

Сделать вывод о химических свойствах гидроксида сурьмы (III). Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной форме.

9. Восстановительные свойства тетрагидроксостибата (III) натрия

К раствору AgNO_3 прибавлять по каплям раствор аммиака до растворения первоначально появляющегося осадка Ag_2O , затем прилить щелочной раствор тетрагидроксостибата (III) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, полученный в опыте 8 б), и нагреть. Наблюдать образование осадка. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет тетрагидроксостибат (III) натрия в этой реакции?

10. Гидролиз солей сурьмы (III)

Немного хлорида сурьмы (III) растворить в нескольких каплях воды. Раствор испытать лакмусовой бумажкой. Объяснить изменение цвета лакмуса. Прибавить дистиллированной воды до появления осадка. Объяснить, почему при разбавлении раствора появляется осадок.

Написать уравнение реакции гидролиза хлорида сурьмы (III), учитывая, что выпавший осадок представляет собой оксохлорид сурьмы (III) SbOCl . Как он образуется?

Добавить к полученному осадку несколько капель концентрированного раствора HCl . Наблюдать происходящие изменения. Объяснить наблюдаемые явления.

При дальнейшем разбавлении раствора водой наблюдать снова выпадение осадка. Дать объяснение.

11. Получение сурьмяной кислоты и ее свойства

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Немного порошка сурьмы нагревать в пробирке с концентрированным раствором HNO_3 до тех пор, пока весь металл не превратится в белый, почти нерастворимый в H_2O и HNO_3 порошок сурьмяной кислоты. Полученный осадок имеет состав $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Координационная формула наиболее важной из сурьмяных кислот имеет вид $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Написать уравнение реакции. Сравнить продукты реакции, получившиеся при взаимодействии сурьмы с концентрированными растворами HNO_3 и H_2SO_4 (опыт 7).

б) Осадок сурьмяной кислоты разделить на две пробирки. Испытать отношение осадка к раствору NaOH и к концентрированному раствору HCl . Сделать вывод о химических свойствах сурьмяной кислоты. Полученный раствор хлорида сурьмы (V) сохранить для опыта 12. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

12. Окислительные свойства соединений сурьмы (V)

К раствору KI прилить немного раствора хлорида сурьмы (V), полученного в опыте 11 б). Доказать присутствие свободного иода. Написать уравнение реакции и показать переход электронов. Какие свойства проявляет SbCl_5 в этой реакции?

13. Взаимодействие металлического висмута с растворами кислот

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В две пробирки положить по кусочку металлического висмута и добавить в одну пробирку немного концентрированного раствора H_2SO_4 , в другую – разбавленного раствора HNO_3 . Протекают ли реакции на холоде? Дать объяснение. Осторожно нагреть пробирки. Какой газ выделяется при взаимодействии висмута с раствором HNO_3 ?

Опытным путем (по запаху) установить, какой газ выделяется при взаимодействии висмута с концентрированным раствором H_2SO_4 . Написать уравнения реакций и схему перехода электронов.

14. Получение оксида висмута (III)

Несколько кристалликов нитрата висмута (III) прокалить на крышке тигля до разложения соли. Какие продукты реакции образуются? Отметить их цвет. Наблюдать последующее изменение цвета продукта реакции, происходящее при охлаждении. Написать уравнение реакции разложения нитрата висмута (III).

15. Получение и свойства гидроксида висмута (III)

Из нитрата висмута (III) получить гидроксид висмута (III). Написать уравнение реакции получения гидроксида висмута (III). Испытать отношение полученного осадка к разбавленному раствору кислоты и к избытку раствора щелочи. Что наблюдается? Какие свойства проявляет гидроксид висмута? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

16. Гидролиз солей висмута (III)

Немного нитрата висмута растворить в нескольких каплях воды. Полученный раствор испытать лакмусовой бумажкой. Объяснить изменение цвета лакмуса.

Раствор разбавить дистиллированной водой до выпадения осадка. Написать уравнение реакции гидролиза, учитывая, что выпавший осадок представляет собой BiONO_3 . Как он образуется?

17. Окислительные свойства висмутатов

В раствор сульфата марганца (II), подкисленного 2 н. раствором HNO_3 , внести немного твердого висмутата натрия или калия. Отметить окраску раствора, присущую иону MnO_4^- . Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет в этой реакции висмутат натрия? Какова роль азотной кислоты?

18. Приготовление легкоплавкого сплава (сплав Вуда)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Отвесить 20 г Bi, 5 г Pb, 2,5 г Sn и 2,5 г Cd. В железный или фарфоровый тигель поместить 20 г висмута и немного парафина.

Парафин предохраняет металл от окисления; его нужно взять столько, чтобы, после того как он расплавится, образовался поверхностный слой толщиной около 1 см. Тигель вставить в отверстие асбестового картона и нагреть до плавления висмута. Помешивая расплав железной проволокой, добавить последовательно свинец, олово и кадмий. Размешивание прекратить тогда, когда образуется однородный расплав. Не охлаждая, вылить его в фарфоровый стакан с холодной водой. Следы парафина с поверхности сплава удалить с помощью тряпочки, смоченной бензолом или эфиром. Приготовить из бумаги форму в виде палочки, вновь расплавить сплав на воздухе (без парафина). Определить температуру плавления сплава и вылить его в форму.

Если полученную палочку опустить в кипящую воду, она расплавится. Температура плавления сплава Вуда 70 °С.

Упражнения и задачи

1. Привести данные, указывающие на более ярко выраженный металлический характер висмута по сравнению с сурьмой.

2. Написать уравнения реакций гидролиза хлорида висмута (III) и указать, как можно сместить равновесие гидролиза.

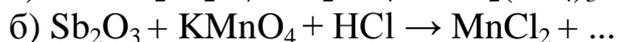
3. Написать молекулярные формулы следующих соединений: арсената кальция, дигидроарсената натрия, метаарсенита калия, арсина, арсенида калия, висмутида магния, оксосульфата сурьмы (III), гексагидроксостибата (V) натрия, оксосульфата висмута (III).

4. В растворе находятся ионы Bi^{3+} и Sb^{3+} . Действием каких реактивов можно разделить эти ионы? Ответ мотивировать. Написать уравнения реакций.

5. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель:



конец



7. Какой объем воздуха (при н. у.) потребуется для обжига 1 т висмутового блеска, содержащего 82% Bi_2S_3 ?

8. Какое количество оксида мышьяка (III) может быть окислено в мышьяковую кислоту 20 мл 64%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), если HNO_3 восстанавливается до NO ?

6.12 Углерод, его соединения, получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома углерода. Какие химические связи и сколько способен образовать углерод в соединениях?

2. Какую степень окисления проявляет атом углерода в соединениях? Какую роль может выполнять углерод в окислительно-восстановительных процессах? Написать уравнения реакций.

3. Перечислить известные аллотропные модификации углерода. Дать сравнительную характеристику их свойств.

4. Каково строение молекул метана, этилена, ацетилена (тип связи, вид гибридизации, геометрия молекулы)?

5. Сравнить кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов углерода (II) и (IV), исходя из строения их молекул. Написать уравнения соответствующих реакций.

6. Какими способами можно получать карбонаты и гидрокарбонаты? Какова их термическая прочность? Привести примеры уравнений реакций.

7. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций гидролиза следующих солей: K_2CO_3 , KHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Дать объяснение.

8. Молекула оксида углерода (II) CO хороший лиганд в различных комплексных соединениях. Какой тип связи в этих соединениях?

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 45. 3) Прибор по рисунку 46. 4) Прибор по рисунку 47. 5) Прибор по рисунку 48. 6) Прибор по рисунку 49. 7) Прибор по рисунку 50. 8) Аппарат Киппа (2 шт.). 9) Мерный цилиндр для газов емкостью 100 мл. 10) Горелка. 11) Фарфоровая ступка с пестиком. 12) Цилиндр. 13) Штатив с пробирками. 14) Щипцы тигельные. 15) Нож. 16) Железная ложечка. 17) Трубка, согнутая под прямым углом. 18) Стеклянная палочка. 19) Трубка с оттянутым концом. 20) Стеклянные пластинки (2–3 шт.). 21) Кристаллизатор. 22) Металлический штатив с лапкой и кольцом. 23) Воронка.

Реактивы и материалы. 1) Древесные опилки (или маленькие кусочки лучины). 2) Древесный уголь активированный. 3) Магний (лента). 4) Фосфор (красный). 5) Оксид меди (II) CuO . 6) Натронная известь. 7) Сульфид железа (II) FeS . 8) Карбид кальция CaC_2 . 9) Карбонат кальция CaCO_3 . 10) Мрамор (или мел). 11) Карбонат магния MgCO_3 . 12) Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . 13) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 14) Ацетат натрия (плавленый) CH_3COONa . 15) Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 16) Муравьиная кислота HCOOH . 17) Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. 18) Лакмусовая бумажка.

19) Вата. 20) Лучинки. 21) Фильтровальная бумага. 22) Стаканы (или банки) емкостью 250 мл (4 шт.).

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., разб. 1 : 3). 2) Соляная кислота HCl (1:1; 1:4; 2 н.). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 4) Аммиак водный NH_3 (2 М). 5) Карбонат калия K_2CO_3 (2 н.). 6) Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ (1 н.). 7) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 8) Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ (0,5 н., 0,01 н.). 9) Иодид калия KI (0,01 н.). 10) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 11) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (насыщ.). 12) Нейтральный раствор лакмуса. 13) Раствор фуксина, фиолетовых чернил. 14) Ацетат свинца $(CH_3COO)_2 Pb$ (0,01 н.). 15) Сульфид натрия Na_2S (2 н.).

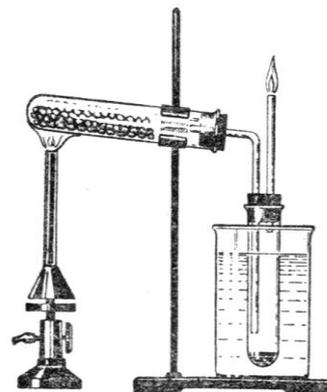


Рис. 45. Сухая перегонка дерева

1. Получение древесного угля (Сухая перегонка дерева)

Собрать прибор по рисунку 45. Заполнить пробирку на $3/4$ ее объема сухими древесными опилками или мелкими кусочками лучины, укрепить наклонно в лапке металлического штатива, закрыть отверстие пробирки пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в другую пробирку–приемник, – помещенную в стакан с холодной водой.

Равномерно нагревать пробирку с древесными опилками небольшим пламенем горелки. Наблюдать за происходящими изменениями древесины. Поджечь газ, выделяющийся из прямой газоотводной трубки. Прекратить нагревание. Накопившиеся в приемнике жидкие продукты исследовать нейтральным раствором лакмуса. Из остывшей пробирки извлечь получившийся древесный уголь и сохранить его для следующих опытов.

2. Адсорбционная способность древесного угля

а) Воду в колбе или стакане слегка окрасить фиолетовыми чернилами или фуксином. Внести в нее мелко измельченный древесный уголь и сильно взболтать. Затем отфильтровать. Как изменился цвет раствора? Дать объяснение.

б) В пробирку с несколькими каплями 0,01 н. раствора нитрата или ацетата свинца (II) внести 1–2 капли 0,01 н. раствора иодида калия. Что наблюдается? Написать ионное уравнение реакции.

В другую пробирку влить 1–2 мл того же раствора соли свинца, добавить в него мелко измельченного активированного древесного угля. Закрывать пробирку пробкой и сильно взболтать. Отфильтровать раствор. В фильтрат внести 1–2 капли 0,01 н. раствора иодида калия. Выпадает ли осадок в этом случае? Объяснить наблюдаемые явления. Чем обуславливается высокая адсорбционная способность древесного угля?

3. Восстановительные свойства угля

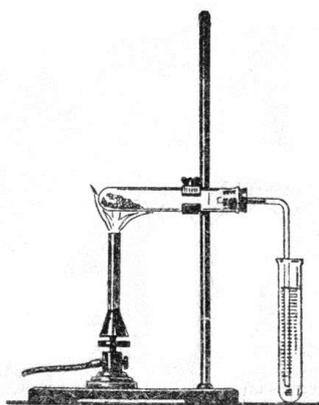


Рис. 46. Восстановление оксида меди (II) углем

На листе бумаги перемешать небольшие, примерно равные по массе, порции оксида меди (II) и мелко измельченного древесного угля. Смесь пересыпать в сухую пробирку, укрепленную горизонтально в штативе (рис. 46). Закрывать пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в сосуд с известковой водой. Пробирку сильно нагревать до прекращения выделения газа. Наблюдать за происходящими изменениями. Дать пробирке остыть,

рассмотреть ее содержимое, отметить его цвет. Написать уравнение реакции.

4. Получение метана и его горение

а) Тщательно смешать предварительно обезвоженный ацетат натрия и натронную известь в объемном отношении 1:2. Наполнить смесью сухую пробирку на $\frac{3}{4}$ ее объема. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить в штативе и прокалить. Собрать выделяющийся газ над водой в небольшой цилиндр. После наполнения последнего метаном вынуть газоотводную трубку из воды (зачем?), а затем прекратить нагревание. Цилиндр вынуть из кристаллизатора, закрыв предварительно под водой стеклянной пластинкой. Написать уравнение

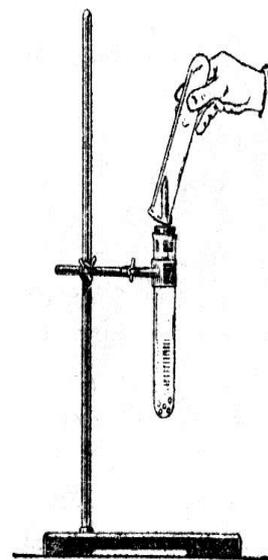


Рис. 47. Прибор для получения ацетилена

реакции получения метана. Каким еще способом можно собрать метан?

б) Открыв цилиндр, поджечь метан. Для поддержания равномерного горения вытеснять газ, вливая в цилиндр воду. Написать уравнение реакции горения метана.

5. Получение ацетилена и его свойства

Положить в пробирку 2–3 кусочка карбида кальция величиной с горошину и прилить 2–3 мл воды. Воду можно заменить раствором H_2SO_4 (1:3). В этом случае реакция образования ацетилена идет спокойнее. Закрывать пробирку пробкой с оттянутой трубкой и поджечь выделяющийся ацетилен (рис. 47).

Обратить внимание на характер пламени. Подуть через пальную трубку на пламя ацетилена. Объяснить изменение его вида. Написать уравнения реакций получения ацетилена, полного и неполного его сгорания. Чем отличается пламя ацетилена от пламени метана? Почему?

6. Получение и свойства оксида углерода (II)

(Все работы с оксидом углерода (II) проводить в вытяжном шкафу)

а) Собрать прибор по рисунку 48. В колбу Вюрца поместить 5 г щавелевой кислоты (можно муравьиной), а в делительную воронку налить 12–15 мл концентрированной H_2SO_4 . Небольшими порциями приливать к щавелевой кислоте концентрированную H_2SO_4 и смесь нагревать. Выждав некоторое время после начала реакции, собрать выделяющийся газ в цилиндр над водой. Закрывать цилиндр под водой стеклянной пластинкой, вынуть из кристаллизатора и сохранить для следующего опыта.

б) Открыв цилиндр, поджечь собранный в опыте 6 а) газ. Вливать в цилиндр воду, пока весь газ не будет вытеснен. Обратить внимание на цвет пламени. Составить уравнения реакций получения оксида углерода (II) и его горения. Почему при получении чистого оксида углерода (II) разложением щавелевой кислоты его следует пропускать через раствор щелочи?

в) Налить на 1/4 пробирки раствора AgNO_3 и добавить к нему по каплям водного раствора аммиака до растворения первоначального образующегося осадка оксида серебра Ag_2O . Затем нагреть раствор и пропустить в него ток оксида углерода (II) из прибора, применявшегося в опыте 6 а), предварительно сменив газоотводную

трубку на трубку, согнутую под углом. Наблюдать образование металлического серебра в виде черного порошка. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этом процессе.

г) Собрать прибор по рисунку 49. В колбу Вюрца налить 10–15 мл концентрированной H_2SO_4 , в воронку – 4–6 мл муравьиной кислоты (можно воспользоваться прибором из опыта б а). В тугоплавкую стеклянную трубку положить немного оксида меди (II), в пробирку налить известковой воды.

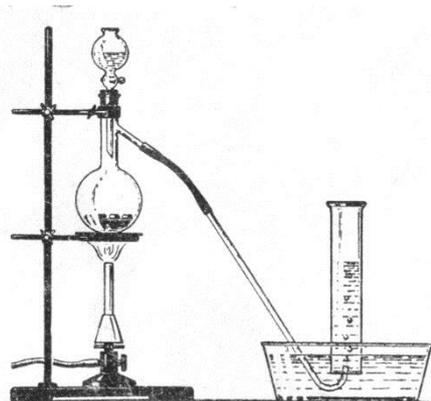


Рис. 48. Прибор для получения оксида углерода (II)

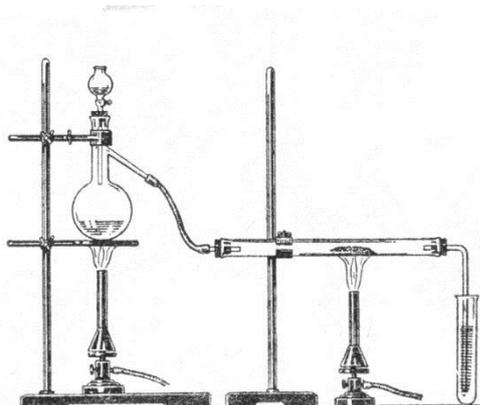


Рис. 49. Прибор для восстановления оксидов металлов оксидом углерода (II)

Осторожно нагреть серную кислоту и по каплям добавлять к ней муравьиную кислоту. Через 2–3 мин, когда прибор будет заполнен оксидом углерода (II), опустить газоотводную трубку в пробирку с известковой водой, нагревать оксид меди (II) и время от времени у отверстия пробирки поджигать непрореагировавший газ. Наблюдать за происходящими явлениями. Написать уравнения реакций. Какую роль выполняет оксид углерода (II) в окислительно-восстановительных процессах?

7. Получение и свойства оксида углерода (IV)

а) В аппарат Киппа положить кусочки мрамора и налить раствор HCl (1:4). Наблюдать выделение газа. Можно ли использовать для этой цели раствор H_2SO_4 ?

б) Выделяющийся из аппарата Киппа газ пропустить в пробирку с водой, подкрашенной нейтральным раствором лакмуса.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций, происходящих при получении CO_2 и растворении его в воде.

Полученный раствор CO_2 в воде, подкрашенный лакмусом, прокипятить. Изменяется ли цвет? Выразить уравнениями равновесие, существующее в водном растворе оксида углерода (IV). Как сместить это равновесие?

Каким способом можно собирать CO_2 ?

в) Взять для опыта два стакана (или банки). Один из них наполнить CO_2 из аппарата Киппа. Проверить полноту наполнения сосуда газом с помощью горящей лучинки, поднесенной к отверстию стакана. В другой стакан бросить маленький кусочек ваты, смоченный спиртом, и поджечь его горящей лучинкой. Затем осторожно перелить CO_2 из первого стакана во второй. Что происходит? Проверить с помощью горящей лучинки, остался ли CO_2 в первом стакане. Какой вывод можно сделать о плотности CO_2 ?

г) В стакан, наполненный CO_2 , внести подоженную на воздухе ленту магния, держа ее щипцами. Наблюдать за горением магния. К полученным продуктам прибавить немного разбавленного раствора HCl и взболтать. Оба ли вещества растворяются? Что представляют собой частички черного цвета? Написать уравнения реакций.

В другом стакане, наполненном CO_2 , сжечь в железной ложечке красный фосфор, предварительно подоженный на воздухе. Продукты горения фосфора растворить в воде и исследовать нейтральным раствором лакмуса. Описать наблюдения и составить уравнения реакций.

Отметить роль оксида углерода (IV) в проведенных окислительно-восстановительных процессах.

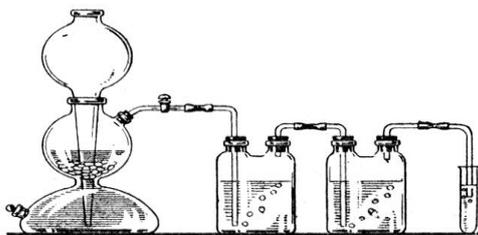


Рис. 50. Установка для взаимного вытеснения угольной и сероводородной кислот

8. Взаимное вытеснение угольной кислоты и сероводорода из их солей

а) Собрать установку по рисунку 50. Аппарат Киппа зарядить мрамором и соляной кислотой. В первую промывную склянку налить немного раствора сульфида натрия, во вторую – раствора соли,

являющегося реактивом на сероводород. Пропустить быстрый ток CO_2 через промывные склянки. Что происходит? Какая реакция протекает в первой склянке? Написать уравнение реакции.

б) Собрать такую же установку, как и в предыдущем опыте. Аппарат Киппа зарядить сульфидом железа (II) и раствором H_2SO_4 . В первую промывную склянку налить немного раствора NaHCO_3 или Na_2CO_3 , во вторую – известковой воды. Пропустить через промывные склянки быстрый ток сероводорода. Наблюдать, что происходит во второй склянке. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

Сопоставив оба опыта, сделать вывод, при каких условиях кислоты, близкие по летучести и по силе, могут вытеснять одна другую.

9. Образование солей угольной кислоты

а) В пробирку с известковой водой пропускать в течение 2–3 мин быстрый ток CO_2 . Какие происходят изменения? Написать уравнения реакций. Назвать образующиеся соли. Написать их графические формулы. Сделать вывод об их растворимости в воде. Полученный раствор оставить для следующего опыта.

б) Раствор, полученный в опыте а), разлить в две пробирки. Одну из них нагреть, в другую добавить известковой воды. Написать уравнения происходящих реакций.

в) Пробирку, наполненную CO_2 и закрытую пробкой, опрокинуть в кристаллизатор с разбавленным раствором NaOH , после чего открыть пробку. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции. (*После проведения данного опыта тщательно вымыть руки*).

10. Гидролиз солей угольной кислоты

Испытать действие растворов Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 на нейтральный раствор лакмуса. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме. Какая соль в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или NaHCO_3 ? Дать объяснение.

11. Свойства солей угольной кислоты

а) Испытать отношение к воде и к растворам HCl и CH_3COOH следующих солей: Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 . Напи-

сать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объяснить наблюдаемые явления.

б) Испытать отношение к нагреванию NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 . Для этого небольшие порции солей прокалить в пробирках с газоотводными трубками (опущенными в известковую воду) (рис. 45). Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

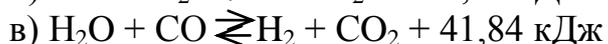
1. Определить валентность и степень окисления атома углерода в следующих соединениях: H_2CO_3 , CH_4 , CH_3OH , HCOH , CO_2 .

2. Назвать соединения углерода, которые в химических реакциях являются: а) только восстановителями; б) только окислителями; в) восстановителями и окислителями. Написать уравнения соответствующих реакций.

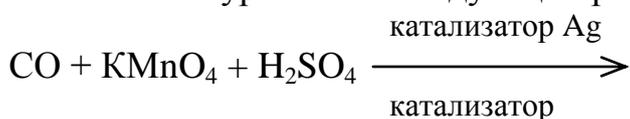
3. Почему для отделения CO от CO_2 смесь этих газов пропускают через раствор щелочи, а не через воду? Написать уравнения реакций.

4. Можно ли с помощью реакций, протекающих в растворе, приготовить карбонаты железа и алюминия? Дать объяснение.

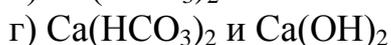
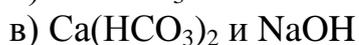
5. Как влияет понижение температуры и уменьшение давления на равновесие реакций:



6. Закончить уравнения следующих реакций:



7. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия:



8. Почему опасность отравления угарным газом при закрывании печей во время топки понижается по мере уменьшения накала углей? Для объяснения использовать тепловой эффект реакции образования CO .

9. Массовые доли углерода в молекуле газообразного вещества 42,86%, кислорода – 57,14%. Относительная плотность этого газа по хлору 0,396. Определить формулу вещества и его относительную плотность по воздуху.

10. При сжигании смеси, состоящей из 100 мл метана и 100 мл кислорода, часть газа не вступила в реакцию. Определить объем непрореагировавшего газа.

11. В 1300 г воды растворено 180 г кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Плотность полученного раствора 1,16 г/см³. Определить

процентную концентрацию раствора в расчете на безводную соль; молярную и нормальную концентрации определить исходя из кристаллогидрата.

12. Можно ли получить 1 н. раствор H_2CO_3 ? Подтвердить ответ расчетом, имея в виду, что в 1 объеме воды при 20°C растворяется 0,88 объема CO_2 .

6.13 Кремний, его соединения, получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома кремния, определить валентные электроны.

2. Какую степень окисления проявляют атомы кремния в соединениях? Привести примеры. Каково поведение соединений кремния в окислительно-восстановительных реакциях? Написать уравнения реакций.

3. Пользуясь приведенной ниже таблицей, сравнить между собой прочность химических связей, образуемых атомами кремния и углерода, и сделать вывод: а) какие соединения кремния должны быть более устойчивыми, чем аналогичные соединения углерода; б) чем объяснить существование огромного количества кремнийорганических соединений?

Таблица 14

Энергия химических связей, образуемых атомами углерода и кремния

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
C–H	410	Si–H	310
C–O	335	Si–O	440
C–C	347	Si–Si	210

4. В чем сходство и различие химических свойств водородных соединений углерода и кремния? Дать объяснение. Привести примеры уравнений соответствующих реакций.

5. Написать уравнения реакций получения силицидов, оксида кремния (IV) и кремниевых кислот. Указать условия получения этих соединений.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Горелка. 5) Паяльная горелка. 6) Фарфоровая ступка с пестиком. 7) Фарфоровый треугольник. 8) Стаканы емкостью 250 мл (2 шт.). 9) Воронка. 10) Железный тигель. 11) Штатив с пробирками. 12) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Магний (порошок). 2) Кварц (порошок) или речной песок. 3) Гидроксид натрия NaOH . 4) Карбонат калия K_2CO_3 . 5) Фторид кальция CaF_2 . 6) Мрамор или мел CaCO_3 . 7) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 8) Железный лист. 9) Лакмусовая бумажка. 10) Фильтровальная бумага. 11) Стеклянная трубка (легкоплавкая). 12) Защитные очки.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ и разб. 1:1). 3) Гидроксид натрия

NaOH (40%). 4) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ.). 5) Силикат натрия Na_2SiO_3 (10%-ный, конц.). 6) Раствор фенолфталеина.

1. Получение аморфного кремния и силанов

Насыпать в пробирку на 1/5 ее объема смесь порошка магния и тонко измельченного чистого сухого песка (в отношении масс 3:2).

Пробирку укрепить в лапке штатива вертикально. (*Надеть защитные очки!*) Сначала прогреть всю смесь, а затем сильно нагревать дно пробирки до тех пор, пока смесь не раскалится. После этого горелку отставить, так как реакция протекает с выделением большого количества теплоты. Составить уравнения реакций, имея в виду, что, кроме кремния и оксида магния, получается также немного силицида магния Mg_2Si .

После охлаждения пробирку с продуктами реакции разбить в ступке и полученную массу бросать небольшими порциями в стакан с разбавленной (1:1) соляной кислотой. Какие продукты смеси взаимодействуют с HCl ? Написать уравнения реакций взаимодействия оксида и силицида магния с раствором соляной кислоты. Оценить восстановительные свойства образующегося силана, имея в виду, что выделяющийся белый дым – SiO_2 – продукт горения силана. После окончания реакции слить жидкость с осадка аморфного кремния, промыть осадок водой, отфильтровать и высушить. Отметить его цвет. Сохранить для следующего опыта. Сделать вывод об отношении кремния к разбавленному раствору соляной кислоты.

2. Взаимодействие кремния со щелочами

Небольшую порцию аморфного кремния, полученного в предыдущем опыте, нагреть в пробирке с 2–3 мл концентрированного раствора щелочи. Что наблюдается? Поджечь выделяющийся газ. Написать уравнение реакции.

3. Получение кремниевой кислоты

а) Получение гидрогеля кремниевой кислоты. К 5 мл концентрированного раствора силиката натрия прибавить 2–2,5 мл разбавленного раствора соляной кислоты (1:1) и хорошо перемешать жидкость стеклянной палочкой. Вследствие выделения кремниевой кислоты все содержимое пробирки превращается в студень. Написать уравнение реакции.

б) Получение гидрозоль кремниевой кислоты. К 3–5 мл раствора силиката натрия прибавить немного концентрированной HCl. Получается коллоидный раствор кремниевой кислоты. Нагреть его до кипения. Что наблюдается?

в) Вытеснение кремниевой кислоты из ее солей. В раствор силиката натрия пропустить ток CO₂ из аппарата Киппа. Наблюдать образование кремниевой кислоты. Написать уравнение происходящей реакции. Какая из кислот – H₂SiO₃ или H₂CO₃ – является более слабым электролитом?

4. Получение растворимых силикатов

а) В пробирку поместить немного мелко измельченного кварца или песка и кусочек гидроксида натрия. Закрепить пробирку в штативе слегка наклонно и сплавить смесь. Написать уравнение реакции. После охлаждения пробирки обработать полученный сплав небольшим объемом воды и отфильтровать раствор от избытка кварца (песка). Отметить растворимость силиката натрия, написать уравнение его диссоциации. Доказать наличие в фильтрате Na₂SiO₃ (опыт 3 а).

б) Получить «растворимое стекло». Для этого смешать в ступке или фарфоровой чашке мелкорастертый песок с сухими Na₂CO₃ и K₂CO₃ (в отношении масс 4:5:5). Смесь поместить в железный тигель и накаливать на паяльной горелке до тех пор, пока не прекратится выделение газа из расплава. После этого вылить расплав на железный лист и дать ему затвердеть. Написать уравнение реакции. Испробовать растворимость полученного «стекла» в холодной воде и при кипячении. Сравнить условия опытов 3 в) и 4 б) и сделать вывод об условиях взаимного вытеснения кремниевой и угольной кислот из их солей.

5. Гидролиз солей кремниевой кислоты

а) Испытать нейтральным раствором лакмуса раствор силиката натрия. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

б) К 1–2 мл концентрированного раствора силиката натрия прилить при помешивании 2–3 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдать образование осадка и газа. Написать уравнения гидролиза в молекулярной и ионной форме.

6. Выщелачивание стекла

Кусочек стеклянной трубки нагреть в пламени горелки и быстро опустить в стакан с водой. Трубка ломается. Кусочки стекла перенести в фарфоровую ступку и, добавив небольшой объем дистиллированной воды, перетереть их в мелкий порошок (*надеть защитные очки!*). Затем в ступку добавить несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Дать объяснение, имея в виду, что состав обыкновенного стекла выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

7. Получение и свойства фторида кремния (IV)

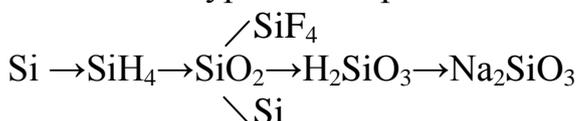
(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Смешать немного фторида кальция с такой же массой песка. Всыпать смесь в пробирку, смочить ее небольшим объемом концентрированной H_2SO_4 и слабо подогреть. Написать уравнения происходящих реакций.

Над пробиркой подержать стеклянную палочку, смоченную водой. Объяснить образование на ней пленки оксида кремния (IV) (точнее, $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Написать уравнение реакции гидролиза SiF_4 .

Упражнения и задачи

1. Написать уравнения реакций следующих превращений:



2. Написать уравнения реакций: а) силана с водой; б) силана с раствором гидроксида натрия.

3. Кремний используют в качестве восстановителя некоторых элементов из их оксидов. Как это можно объяснить, зная что:



4. Определить характер химической связи и степень окисления атома кремния в следующих соединениях: SiH_4 , SiO_2 , SiCl_4 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 . Каково поведение этих веществ в окислительно-восстановительных реакциях? Привести примеры.

5. Написать уравнения реакций, протекающих при прокаливании:

- а) оксида кремния (IV) с карбонатом натрия;
- б) оксида кремния (IV) с гидроксидом натрия;
- в) карбоната калия с кремниевой кислотой;
- г) оксида кремния (IV) с гидроксидом кальция.

6. Какой объем воздуха, измеренного при $p = 98,64 \text{ кПа}$ и $t = 20^\circ \text{C}$, потребуется для сжигания 200 мл силана (при н. у.)?

7. Сколько килограммов кремния и какой объем 32%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$) потребуется для получения 15 м^3 водорода, измеренного при $t = 17^\circ \text{С}$ и $p = 98,64 \text{ кПа}$?

8. Какую массу $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 350 г 20%-ного раствора силиката натрия (в расчете на безводную соль)?

9. Состав оконного стекла приблизительно выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Вычислить теоретический расход сырья – соды, известняка и кремнезема – для получения 1 т такого стекла.

Написать уравнение реакции взаимодействия этих веществ при сплавлении.

10. Как наиболее простым способом различить карбонат и силикат?

6.14 Бор, соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома бора. Как изменяются радиусы атомов и потенциалы ионизации элементов в главной подгруппе III группы?

2. В каких природных соединениях встречается бор? Способы получения бора в промышленности и в лабораторной практике. Написать уравнения реакций восстановления бора из оксида бора с участием различных восстановителей.

3. Написать уравнения реакций получения боридов магния, диборана, оксида бора и борных кислот. Указать степень окисления бора и условия получения этих соединений.

4. Сравнить химические свойства бора, оксидов и его гидроксидов с элементами главной подгруппы III группы. Объяснить, почему бор и его кислородные соединения по химическим свойствам отличаются от элементов главной подгруппы. III группы.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Штатив с кольцом. 3) Горелка. 4) Железный тигель. 5) Фарфоровый тигель. 6) Фарфоровый треугольник. 7) Фарфоровая ступка. 8) Фарфоровая чашка (большая). 9) Воронка. 10) Стеклянная палочка. 11) Стеклянная палочка с платиновой или нихромовой проволокой. 12) стакан емкостью 100 мл. 13) Тигельные щипцы. 14) Штатив с пробирками.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента, порошок). 2) Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура). 3) Борная кислота H_3BO_3 . 4) Лакмусовая бумажка. 5) Фильтровальная бумага. 6) Наждачная бумага. 7) Вата. 8) Органический краситель (например, метиловый фиолетовый).

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (30%-ный и 2 н.). 5) Аммиак NH_3 водный (25%-ный). 6) Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}$ (насыщ.). 7) Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (насыщ.).

1. Получение аморфного бора

(Работу производить в вытяжном шкафу)

а) В железный тигель насыпать немного борной кислоты, нагреть на горелке и прокалить сначала слабо, а затем сильно. Наблюдать образование стекловидной массы оксида бора (III). Написать уравнения ступенчатой дегидратации ортоборной кислоты и образования оксида бора (III).

б) После остывания полученную массу оксида бора (III) извлечь из тигля, растереть тщательно в ступке, взвесить и смешать с двойной по массе порцией порошкообразного магния. Смесь всыпать в тигель и прокалить в пламени горелки. Реакцию наблюдать через опущенное стекло вытяжного шкафа. Полученную в результате массу после остывания всыпать в стакан и обработать разбавленной HCl. Какие компоненты смеси будут взаимодействовать в HCl? Как они образовались? Написать соответствующие уравнения реакций. Отфильтровать порошок бора. Записать его цвет и отношение к разбавленной HCl.

в) Немного порошкообразного бора, помещённого в фарфоровую чашку, обработать концентрированным раствором щелочи и нагреть. Сравнить отношение бора и кремния к растворам щелочей.

г) Внести небольшое количество бора в фарфоровую чашку и добавить концентрированную азотную кислоту: смесь нагреть, образующийся раствор выпарить до образования кристаллов.

2. Получение ортоборной кислоты и ее свойства

а) В пробирку с насыщенным раствором тетрабората натрия (буры) осторожно прилить концентрированную H_2SO_4 . Охладить пробирку со смесью под краном. Отметить цвет образующихся кристаллов. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему H_2SO_4 вытесняет ортоборную кислоту. Можно ли взять для этой реакции HCl?

б) Испытать растворимость ортоборной кислоты в воде на холоду и при нагревании. Вывод записать.

в) Немного ортоборной кислоты растворить в воде и испытать раствор лакмусовой бумажкой. Раствор сохранить для опыта д). По изменению окраски лакмусовой бумажки сделать вывод о силе ортоборной кислоты. Вывод подтвердить значением степени диссоциации.

г) Приготовить смесь из 1 г ортоборной кислоты и 1 г хлорида натрия и поместить ее в пробирку. Укрепить пробирку в лапке штатива и нагреть. По запаху (осторожно!) определить, какой газ выделяется в результате опыта. Обнаружить выделяющийся газ химическим путем. Как? Написать уравнение реакции. Почему в данном случае ортоборная кислота вытесняет соляную?

Сравнить этот опыт с опытом 2 а) и сделать вывод: какие кислоты и при каких условиях могут вытеснять ортоборную кислоту и какие кислоты могут быть вытеснены ортоборной кислотой из их солей.

д) В раствор ортоборной кислоты, полученный в опыте в), опустить кусочек ленты (или порошка) магния. Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции, учитывая, что получается тетраборат магния.

е) Накалить в пламени горелки ушко платиновой или никелевой проволоки, коснуться им растертой в порошок H_3BO_3 и вместе с прилипшими частицами последней вновь внести его в пламя горелки у края его внешнего конуса. Наблюдать изменение цвета пламени горелки. Отметить и записать в тетрадь получающийся цвет пламени.

3. Получение и свойства триоксида бора

а) В железный тигель насыпать 5 г борной кислоты, закрыть крышкой и прокалить в муфельной печи при $800\text{ }^\circ\text{C}$ до полного удаления воды. Для извлечения триоксида бора из тигля следует погрузить нижнюю часть раскаленного тигля в холодную воду. Извлеченную массу перенести в бюкс.

в) Для испытания вязкости триоксида бора небольшое количество борной кислоты поместить на железную пластинку, нагреть в пламени горелки и, когда масса начнет вспучиваться, подцепить часть её стеклянной палочкой и потянуть. Что наблюдается?

г) Полученный триоксид бора обработать в пробирке водой и определить pH раствора.

Написать уравнения реакций.

4. Свойства солей борных кислот

а) Испытать раствор тетрабората натрия (буры) лакмусовой бумажкой. Какова реакция среды в растворе? Написать уравнение реакции гидролиза тетрабората натрия.

б) Захватить в ушко платиновой или нихромовой проволоки немного кристаллов тетрабората натрия и ввести в пламя горелки. Наблюдать образование прозрачного стекловидного перла. Написать уравнение реакции, происходящей с тетраборатом натрия при нагревании.

в) Полученный перл тетрабората натрия опустить в пробирку с концентрированным раствором соли кобальта и снова прокалить. Отметить цвет полученного перла. Каков химический состав перла? Какое соединение придает ему характерную окраску?

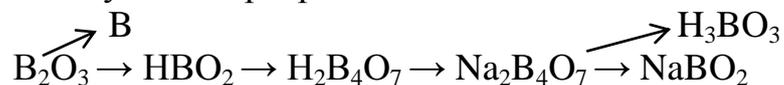
г) Повторить опыт б). Опустить полученный перл тетрабората натрия в концентрированный раствор соли хрома (III) или кобальта (II) и снова прокалить. Отметить цвет полученного перла. Какое соединение придает перлу отмеченную в опыте окраску?

Примечание. После опыта платиновую (или нихромовую) проволоку очистить, для чего раздробить перл, промыть проволоку раствором соляной кислоты и прокалить в пламени горелки.

Упражнения и задачи

1. Написать молекулярные и графические формулы метабората бария, тетрабората кальция, борной кислоты.

2. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Какой объем 1 М раствора NaOH надо затратить для нейтрализации 200 г 3%-ного раствора борной кислоты, если продуктом реакции является $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?

4. Какое количество борной кислоты можно получить из 20 г аморфного бора при окислении его 65%-ным раствором азотной кислоты, если последнего добавлено в 50 мл ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и HNO_3 восстанавливается до NO?

6.15 Элементы главной группы VIII подгруппы (благородные газы) (семинарское занятие)

Главную подгруппу VIII группы составляют элементы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Вопрос: В каком виде находятся благородные газы в природе и космосе?

Смесь газов выделенная из воздуха называется «сырой аргон», так как его больше всего. Содержание в атмосфере, объем доли %:

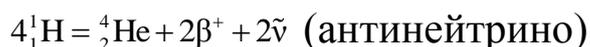
He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-17}$

Источником космического гелия являются термоядерные реакции звезд.

Источником получения гелия на Земле являются природные газы и воздух.

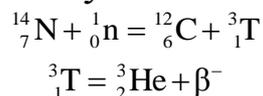
Вопрос: Какие Вы знаете пути синтеза гелия на Земле и в космосе?

Накопление ядер гелия во Вселенной обусловлено термоядерной реакцией, служащей источником солнечной и звездной энергии:



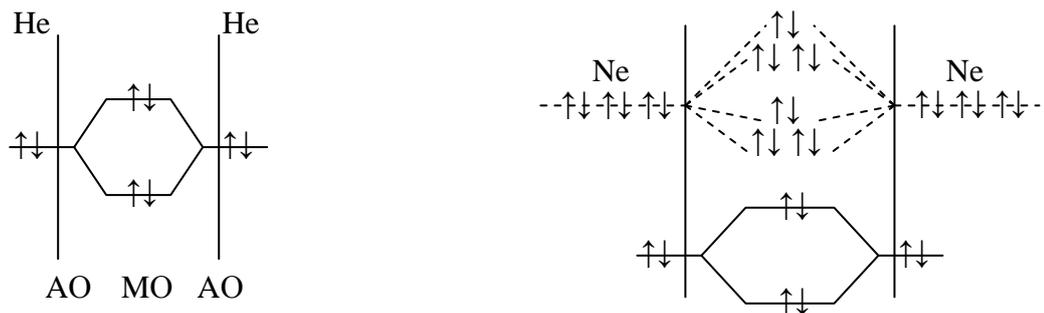
В земной коре гелий накапливается за счет α -распада радиоактивных элементов, содержится растворенным в минералах, в самородных металлах.

Изотоп ${}^3_2\text{He}$ образуется за счет ядерных реакций, вызываемых космическим излучением:



Ядра гелия (α -частицы) устойчивы и широко используются для проведения различных ядерных реакций.

Остальные благородные газы получают фракционной перегонкой воздуха. В первой легкой фракции – легкокипящие: He, Ne, N₂; во второй: N₂, Ar, O₂; в третьей: Kr и Xe. Разделение их проводят методом адсорбции на активированном угле и других адсорбентах.



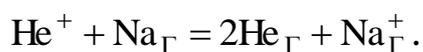
Вопрос: Какой состав и свойства молекул благородных газов? Напишите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей молекул He_2 и Ne_2 по методу молекулярных орбиталей (МО).

$$\text{Кратность связи: } n = \frac{n_{\text{св}} - n_{\text{разр}}}{2} = \frac{6 - 6}{2} = \frac{0}{2}.$$

Известны для благородных газов положительно заряженные двухатомные молекулы типа: He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ .

Наибольшая энергия связи у молекулы He_2^+ .

Положительно заряженные молекулы: HeH^+ , ArH^+ , NeH^+ , CH_3Xe^+ .



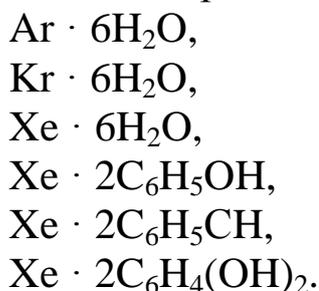
Физические свойства

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (затв.)	-272 ($25 \cdot 10^5$ Па)	-249	-189	-157	-112	-71
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (сжиж.)	-269	-246	-186	-153	-108	-62
$\Delta H_{\text{плавл}}, \text{кДж/моль}$	0,021	0,33	1,18	1,631	2,295	2,887
$\Delta H_{\text{испар}}, \text{кДж/моль}$	0,084	1,732	6,514	9,313	12,68	18,1
Растворимость в H_2O при 0°C , $\text{см}^3/\text{л}$	10	14	52,4	99,1	203,2	510
Плотность, ρ в жид. сост. при $t_{\text{кип}}, \text{г/см}^3$	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Потенциал ионизации, $I_1: \text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+, \text{эВ}$	24,58	21,56	15,69	13,996	12,13	10,75
Изотопы	2	3	3	6	9	19
Цвет (свечение)	розов.	красн.	синий	зел-гол.	голуб.	голуб.

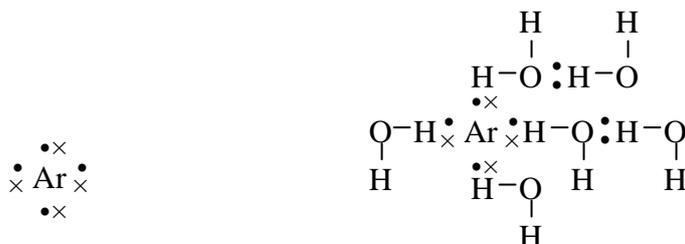
К физическим свойствам относится свечение, каждый из благородных газов имеет свой цвет, используется в рекламном свечении:

Свечение	Изотопы	Кол-во
He – розовое	$^3\text{He}, ^4\text{He}$	2
Ne – красное	$^{20}\text{Ne}, ^{21}\text{Ne}, ^{22}\text{Ne}$	3
Ar – синее	$^{36}\text{Ar}, ^{38}\text{Ar}, ^{40}\text{Ar}$	3
Kr – зелено-голубое	$^{78}\text{Kr}, ^{80}\text{Kr}, ^{82}\text{Kr}, ^{83}\text{Kr}, ^{84}\text{Kr}, ^{86}\text{Kr}$	6
Xe – голубое	$^{124}\text{Xe}, ^{126}\text{Xe}, ^{128}\text{Xe}, ^{129}\text{Xe}, ^{130}\text{Xe}, ^{131}\text{Xe}, ^{132}\text{Xe}, ^{134}\text{Xe}, ^{136}\text{Xe}$	9
Rn	$^{222-241}\text{Rn}$	19

Вопрос: Какие типы химической связи характерны для соединений благородных газов?



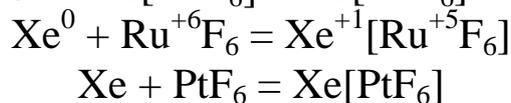
Координационные соединения



Ионные, валентно-химические соединения

Только в 1962 г. канадскому ученому Н. Бартлетту удалось получить первое химическое соединение – $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ гексафтороплатинат ксенона.

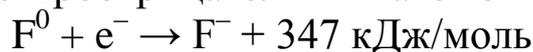
Это открытие и положило начало химии благородных газов. Вскоре были получены $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$ и $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$:



В данных случаях у атомов инертных газов оттягивается один электрон:



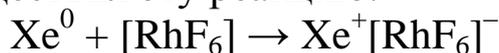
Оторвать электрон в физике можно электрическим полем, в химии самым электроотрицательным атомом фтора:



Однако этой энергии недостаточно для окисления ксенона, в таком случае помогает химия комплексных соединений, таким сильным окислителем является:



Бартлетт осуществил эту реакцию:



чисто ионное соединения

Американские ученые получили соединения $Xe[SbF_6]$, $Xe[PF_6]$, $Xe[SiF_6]$, $Xe[ClO_4]$ (чрезвычайно взрывчатое вещество).

Соединения ксенона, как и других благородных газов, являются сильными окислителями, они окисляют воду:

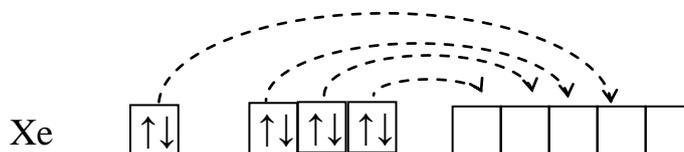
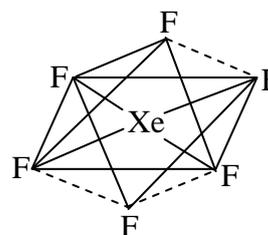
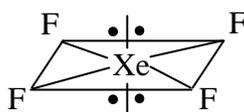
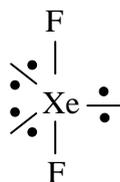


Ковалентные соединения

XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF_8 .

Все кристаллы фторидов ксенона имеют молекулярное строение: низкие $t_{пл}^0$, склонность к сублимации:

XeF_2	XeF_4	XeF_6	XeF_8
140 °C	135 °C	50 °C	газ

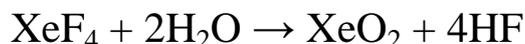
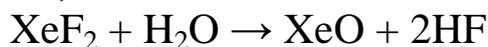


	XeF_2	XeF_4	XeF_6
ΔH	-176	-252	-295
кДж/моль			

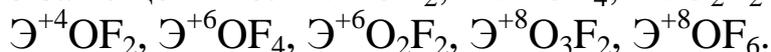
Вопрос: Какие получены соединения благородных газов и их свойства?

Во фторидах ксенон может проявлять положительные степени окисления четного порядка: +2, +4, +6, +8.

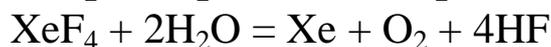
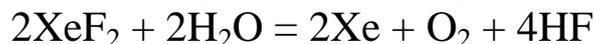
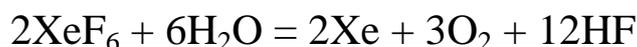
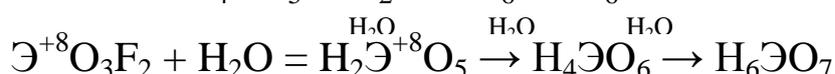
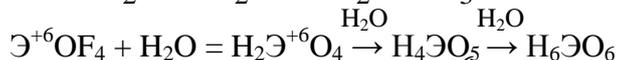
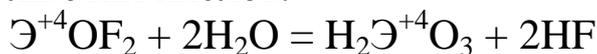
При растворении фторидов в воде получают кислородосодержащие, полностью замещенные оксиды состава:



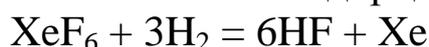
или частично замещенные: $\text{Xe}^{+4}\text{OF}_2$, $\text{Xe}^{+6}\text{OF}_4$, XeO_2F_2 :



Если провести гидролиз оксофторидов в растворе щелочи, то образуются соли этих кислот:



Гексафторид ксенона окисляет водород:

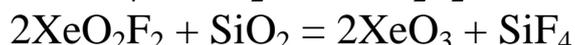
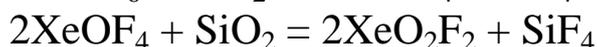
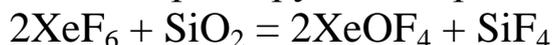


окис-ль вос-ль

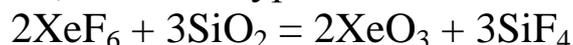
Гексафторид ксенона окисляет иодид калия:



Гексафторид ксенона реагирует с кварцем:



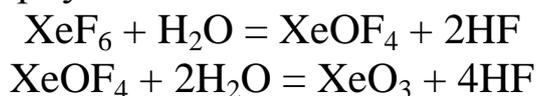
Таким образом, итоговое уравнение:



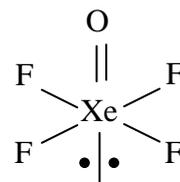
Они способны к диспропорционированию:



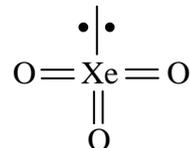
Кроме окислительного действия на воду, высшие фториды проявляют акцепторную активность:



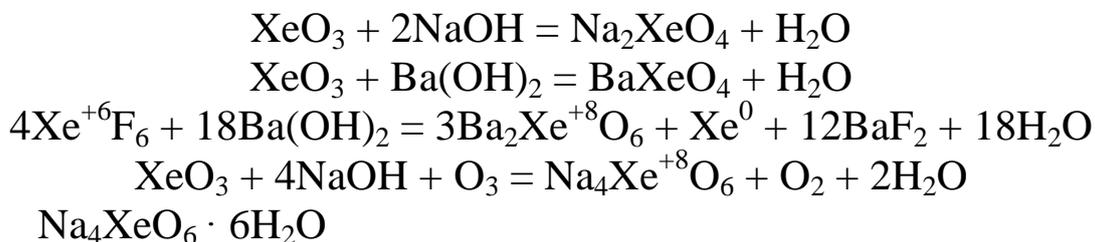
При этом образуются кислородосодержащие ксенона со свободной парой электронов: XeOF_4 – бесцветная прозрачная жидкость ($t_{\text{пл}} = -28^\circ\text{C}$), устойчивая при обычных условиях.



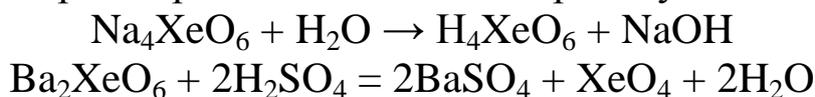
XeO_3 – твердое вещество белого цвета, самопроизвольно взрывающееся, гигроскопичное. Его молекула представляет собой тетраэдр, с неподеленной электронной парой.



Оксид ксенона обладает кислотными свойствами. Его гидроксид H_2XeO_4 существует при $t = -20$ – 30°C . Известны соли ксеноновой кислоты – ксенаты.



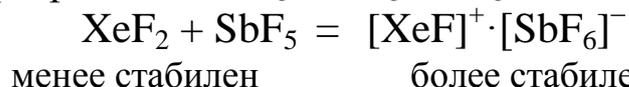
В растворах перксенаты сильно гидролизуются:



В твердом состоянии XeO_4 взрывается даже при -40°C .

Для ксенона в высших степенях окисления (+6 и +8) характерны смешанные фтороксопроизводные: XeO_2F_4 , XeO_3F_2 , XeO_2F_2 .

Дифторид XeF_2 образует катионные комплексы с сильно кислотными фторидами: SbF_5 , NbF_5 , TaF_5 .

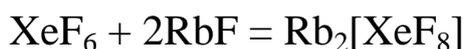


менее стабилен

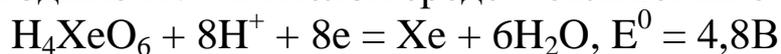
более стабилен

Гексафторид, наоборот, присоединяет сильно основные фториды щелочных металлов:





Производные Xe^{+8} в кислой среде – сильнейшие окислители:



Химия валентных соединений ксенона в настоящее время более изучена. Получены соединения с другими галогенами: XeCl_2 , XeBr_2 , XeCl_4 , XeBr_4 .

Получены соединения криптона: KrF_2 , H_2KrO_4 и его соли. Химия соединений благородных металлов в настоящее время активно развивается.

Вопрос: Где применяются благородные газы и их соединения?

1. Благородные газы, особенно Ar и Ne используются в химической промышленности и в металлургии для создания инертной атмосферы (при электросварке, плавке металлов, синтезе некоторых материалов, очистке и выращивании монокристаллов и др.).

2. Благородные газы широко используются для изготовления газосветных трубок, ламп (в световой рекламе, в сигнальных устройствах):

- Ne – красно-оранжевое свечение;
- Ar – голубое;
- Kr – желто-зеленое.

3. Аргон в смеси с азотом служит для заполнения электроламп, еще лучше для этой цели подходит криптон и ксенон.

4. Жидкий гелий применяется для получения сверхнизких температур в криогенной технике.

5. В смеси с кислородом гелий применяется в водолазном деле (в дыхательных смесях гелий замещает азот и предотвращает кессонную болезнь, поскольку в отличие от азота он хуже растворим в крови при повышенном давлении).

6. Легкость и негорючесть гелия обусловили его применение для наполнения дирижаблей, аэростатов, шаров-зондов.

7. Радон – один из самых опасных радиоактивных ядов – находит применение в ультрамикродозах в медицине для лечения опухолевых, сердечно-сосудистых и нервных заболеваний. Радоновые ванны (долина Ак-Су недалеко от Пржевальска).

Радон при приеме радоновой ванны проникает через кожные покровы, а затем с кислородом через легкие в кровь, разно-

сится по всем тканям организма, это стимулирует обмен веществ, способствует удалению из него вредных соединений.

8. В технике с помощью радона определяют режимы газовых потоков, величины поверхностей пористых адсорбентов, дефектность различных материалов.

9. Криптон применяется в электровакуумной технике, в светотехнике (газосветные трубки).

10. Тетрафторид ксенона используют для хранения фтора в нелетучем виде.

11. Оксиды ксенона применяются как взрывчатые вещества, они по свойствам близки к тринитротолуолу.

12. Все соединения ксенона можно использовать как сильные окислители.

Вопросы для закрепления материала:

1. Химия какого благородного газа наиболее изучена и почему?
2. У какого элемента из благородных газов вакантная d-орбиталь наиболее доступна для взаимодействия?
3. Какие типы связей характерны для соединений благородных газов?
4. Какой из благородных газов относится к радиоактивным элементам?
5. По свойствам благородные газы не похожи ни на какие другие элементы периодической системы. Обоснуйте, почему они располагаются в таблице между типичными металлами и типичными неметаллами.

7. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА (практические и семинарские занятия)

7.1 Щелочные металлы и их соединения

Контрольные вопросы

1. За счёт чего обеспечивается металлическая связь в металлах? Какие физические свойства металлов ею обуславливаются?

2. Сколько валентных электронов имеют атомы щелочных металлов? Написать электронные формулы атомов лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Как изменяются радиусы атомов, потенциалы ионизации и химическая активность простых веществ от лития к цезию?

3. Как взаимодействуют щелочные металлы с кислородом, водородом, водой и кислотами? Объяснить отличительные свойства лития от других щелочных металлов.

4. Объяснить различие в физических и химических свойствах гидридов щелочных металлов и водородных соединений неметаллов.

5. Написать уравнения реакций получения оксидов и гидроксидов щелочных металлов. Как изменяются основные свойства, растворимость и сила гидроксидов от лития к цезию?

6. Составить схемы электрохимических процессов, происходящих при электролизе расплава и раствора хлорида калия. Можно ли восстановить ион K^+ при помощи химических реакций из водного раствора? Дать объяснение.

7. Какими физическими и химическими свойствами обладают соли щелочных металлов (растворимость, отношение к нагреванию, гидролиз, окислительно-восстановительные свойства)?

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Колба Бунзена. 4) Воронка Бюхнера, 5) Водоструйный насос. 6) Штатив с кольцом. 7) Горелка. 8) Мерный цилиндр емкостью 10 мл. 9) Стеклянный цилиндр емкостью 150 мл. 10) Термометр на 100 °С. 11) Фарфоровая ступка с пестиком. 12) Фарфоровые чашки небольшие (4 шт.). 13) Фарфоровый тигель. 14) Фарфоровый треугольник. 15) Нож. 16) Пинцет. 17) Железная ложечка с деревянной ручкой. 18) Стакан емкостью 50–100 мл. 19) Воронка с отрезанным концом. 20) Стеклянная палочка с платиновой проволокой. 21) Стеклянная палочка. 22) Асбестовая сетка. 23) Стеклянная трубка (узкая). 24) Штатив с пробирками. 25) Воронка для горячего фильтрования.

Реактивы и материалы. 1) Литий. 2) Натрий. 3) Калий. 4) Пероксид натрия Na_2O_2 (порошок). 5) Хлорид натрия $NaCl$. 6) Хлорид калия KCl . 7) Нитрат натрия $NaNO_3$. 8) Нитрат калия KNO_3 . 9) Карбонат калия K_2CO_3 . 10) Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$. 11) Сульфид натрия Na_2S . 12) Гашеная известь $Ca(OH)_2$. 13) Лакмусовая бумажка. 14) Фильтровальная бумага. 15) Лучинки.

Растворы. 1) Аммиак NH_3 водный (25%-ный). 2) Соляная кислота HCl (2 н.). 3) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.). 4) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 5) Хлорид калия KCl (2 н.). 6) Хлорид лития LiCl (2 н.). 7) Иодид калия KI (0,5 н.). 8. Лакмус. 9) Фенолфталеин (спиртовой). 10) Крахмальный клейстер.

При работе со щелочными металлами соблюдать осторожность! Не брать щелочные металлы руками, пользоваться пинцетом.

1. Взаимодействие лития и натрия с кислородом воздуха

(Работу проводить за стеклом вытяжного шкафа)

а) В укрепленную на деревянной ручке маленькую железную ложку положить кусочек металлического лития и внести ложку в пламя газовой горелки. Наблюдать плавление металла, а затем через некоторое время его сгорание. Отметить цвет пламени. Написать уравнение реакции, отметить название и цвет продукта реакции.

Растворить полученное соединение в небольшом объеме воды и испытать раствор индикатором. Сделать вывод о химическом характере полученного соединения. Написать уравнение реакции.

б) Вынуть пинцетом из банки с керосином кусок металлического натрия, положить на фильтровальную бумагу и отрезать от него ножом кусочек величиной с горошину, хорошо осушить с поверхности фильтровальной бумагой и поместить в фарфоровый тигель. Поместить тигель в треугольнике на кольце штатива и осторожно нагревать небольшим пламенем горелки до воспламенения натрия, после чего отставить горелку. Какое соединение получилось в результате реакции? Отметить его цвет. Написать его графическую формулу.

Доказать образование пероксид-иона, для чего добавить в тигель по несколько капель раствора KI и 2 н. раствора H_2SO_4 и одну-две капли крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски. О чем оно свидетельствует? Написать уравнения происходящих реакций.

2. Взаимодействие щелочных металлов с водой

(Работу проводить за стеклом вытяжного шкафа)

Взять три фарфоровые чашки с водой. Отрезать по маленькому кусочку лития, натрия и калия и, обсушив их фильтровальной бумагой, бросить каждый в отдельную чашку с водой. Наблюдать за ходом реакции через стекло вытяжного шкафа. За-

щита стеклом необходима ввиду разбрызгивания раствора, происходящего в конце реакции. Отметить, какой из металлов наиболее активно взаимодействует с водой. Какой газ выделяется? Испытать индикатором полученные растворы. Написать уравнения реакций.

3. Взаимодействие пероксида натрия с водой

В пробирку с небольшим объемом воды внести немного порошка пероксида натрия. Доказать опытным путем, какой газ выделяется в ходе реакции и какое вещество образуется в растворе. Написать уравнение реакции.

4. Гидролиз солей щелочных металлов

В четыре пробирки положить порознь по несколько кристалликов KNO_3 , Na_2S , KCl и K_2CO_3 . Прилить по 2–3 мл дистиллированной воды.

Какие соли должны подвергаться гидролизу? Доказать это опытным путем.

Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

5. Получение соды по аммиачному способу

В 100 мл воды растворить 30 г NaCl . К полученному раствору добавить 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, растворенного в возможно малом объеме воды. Смесь перелить в высокий стеклянный цилиндр и пропустить в него сильный ток CO_2 .

Примерно через 15 мин жидкость начинает мутнеть, а затем из нее выделяется обильный осадок NaHCO_3 .

Осадок отсосать на воронке Бюхнера, соединенной с водоструйным насосом, и промыть на фильтре небольшим объемом холодной воды. Перенести осадок в предварительно взвешенную фарфоровую чашку или тигель, высушить, а затем прокалить до постоянной массы.

Определив массу полученной кальцинированной соды, вычислить ее выход в процентах от теоретического.

6. Получение калийной селитры

В стакан, содержащий 20 мл воды, внести 7,5 г KCl и растворить при нагревании, затем добавить 8,5 г измельченного Na -

NO_3 . Содержимое стаканчика кипятить в течение нескольких минут, после чего быстро отфильтровать жидкость от образовавшегося осадка NaCl , пользуясь укороченной стеклянной воронкой (с отрезанной трубкой) и воронкой для горячего фильтрования. Дать раствору охладиться и наблюдать выделение кристаллов KNO_3 . Отделить кристаллы на воронке Бюхнера и высушить их между листами фильтровальной бумаги.

Объяснить явления, наблюдаемые при опыте, исходя из растворимости солей, которые могут образоваться в растворе.

7. Получение гидроксида калия из карбоната калия

Налить в стакан 10 мл воды и растворить в ней 10 г карбоната калия. Нагреть раствор до кипения и прибавлять к нему небольшими порциями при помешивании 8–10 г хорошо измельченной гашеной извести. Полученный раствор кипятить, прибавляя воду так, чтобы объем жидкости оставался приблизительно одним и тем же до окончания реакции. Убедиться, что реакция дошла до конца. С этой целью надо взять часть жидкости в пробирку и подействовать на нее HCl . По окончании реакции дать раствору остыть и отделить декантацией прозрачную жидкость от осадка. Написать уравнение реакции взаимодействия поташа с гашеной известью.

Объяснить течение этой реакции в сторону образования гидроксида калия, принимая во внимание растворимость CaCO_3 и Ca(OH)_2 .

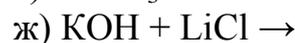
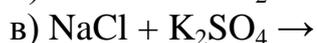
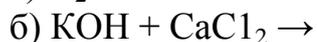
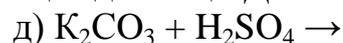
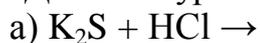
8. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Очищенную путем промывания в HCl и прокаливания платиновую или нихромовую проволоку внести в раствор какой-нибудь соли калия, а затем в несветящееся пламя газовой горелки. Наблюдать окрашивание пламени. Записать цвет пламени. То же проделать с солями лития и натрия.

Проволоку после каждой соли промывать HCl и прокалывать до полного исчезновения окрашивания пламени.

Упражнения и задачи

1. Дописать уравнения реакций, протекающих до конца. Дать объяснение.



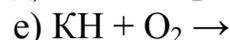
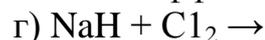


тверд. конц

2. Химически чистый хлорид натрия получают, пропуская хлороводород через насыщенный водный раствор поваренной соли. Объяснить, почему таким путем удастся очистить соль.

3. Чем объяснить, что растворы гидроксидов натрия и калия разъедают стекло, особенно при длительном кипячении? Написать уравнения реакций, обуславливающих разъедание стекла.

4. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:



5. Какой объем (при н. у.) оксида углерода (IV) теоретически необходим для получения гидрокарбоната натрия из 10 л 2 н. раствора NaOH?

6. Какой объем водорода, измеренного при 20 °С и 92 кПа, выделится при действии на воду 1 г сплава, состоящего из 30% калия и 70% натрия?

7. Определить нормальность 8%-ного раствора KOH, если плотность его раствора равна 1,065 г/см³.

8. Сколько потребуется смешать по объему 40%-ного раствора NaOH и воды для приготовления 100 л 12%-ного раствора NaOH?

9. При взаимодействии 1 г амальгамы натрия с водой был получен раствор щелочи, для нейтрализации которого израсходовалось 50 мл 0,1 н. раствора HCl. Определить содержание натрия в амальгаме.

7.2 Бериллий, магний, щелочноземельные металлы, их соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Сколько валентных электронов характерно для элементов главной подгруппы второй группы? Написать электронные формулы атомов бериллия, магния, кальция, стронция и бария. Как изменяются радиусы атомов, потенциалы ионизации и химические свойства элементов в главной подгруппе II группы от бериллия к барию?

2. Описать сходство и различие в свойствах гидроксидов бериллия и магния? Написать уравнения диссоциации гидроксидов бериллия и магния.

3. Объяснить, почему гидроксид магния растворяется в растворах солей аммония и какие щелочи следует применять для наиболее полного осаждения ионов Mg^{2+} .

4. Способы получения гидроксидов щелочноземельных металлов. Написать уравнения соответствующих реакций. Как изменяется растворимость и сила гидроксидов щелочноземельных металлов?

5. Как изменяется растворимость в воде карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов?

6. Какие ионы сообщают воде «жесткость»? Как можно ее устранить? Написать уравнения соответствующих реакций.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Штатив с лапкой и кольцом. 4) Горелка. 5) Фарфоровая ступка. 6) Фарфоровая чашка. 7) Фарфоровый тигель. 8) Фарфоровый треугольник. 9) Фарфоровая крышка от большого тигля. 10) Тугоплавкая пробирка с газоотводной трубкой. 11) Пипетка. 12) Колба плоскодонная емкостью 100 мл. 13) Стаканы емкостью 100–200 мл (2 шт.). 14) Палочка стеклянная с платиновой проволокой. 15) Палочка стеклянная. 16) Штатив с пробирками. 17) Щипцы тигельные.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента и порошок). 2) Кальций (кусочки). 3) Оксид магния MgO (порошок). 4) Карбонат кальция $CaCO_3$ (порошок). 5) Карбонат магния $MgCO_3$ (порошок). 6) Нитрат стронция $Sr(NO_3)_2$. 7) Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$. 8) Лакмусовая бумажка. 9) Фильтровальная бумага. 10) Лучинки.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (5%-ная и 2 н.). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н., не содержащий карбоната). 4) Аммиак водный (2 н., не содержащий карбоната). 5) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (насыщен.). 6) Хлорид магния $MgCl_2$ (1 н.). 7) Сульфат магния $MgSO_4$ (1 н.). 8) Хлорид аммония NH_4Cl (2 н.). 9) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 10) Хлорид кальция $CaCl_2$ (1 н.). 11) Хлорид стронция $SrCl_2$ (1 н.). 12) Хлорид бария $BaCl_2$ (1 н.). 13) Сульфат натрия Na_2SO_4 (2 н.). 14) Сульфат кальция $CaSO_4$ (насыщ.). 15) Хлорид бериллия $BeCl_2$ (0,5 н.). 16) Мыло (2%-ное). 17) Фенолфталеин (спиртовой).

Соединения бериллия

1. Получение и свойства гидроксида бериллия

В две пробирки с раствором соли бериллия прилить раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметить цвет и характер осадка. Исследовать отношение осадка к раствору HCl и к избытку раствора $NaOH$. Сделать вывод о химическом характере гидроксида бериллия и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, учитывая, что координационное число бериллия в гидроксобериллате равно четырем.

Раствор тетрагидроксобериллата натрия сохранить для опыта 2 б).

2. Сравнение кислотных и основных свойств гидроксида бериллия

а) Гидролиз хлорида бериллия. Определить реакцию среды в растворе хлорида бериллия. Написать уравнение реакции гид-

ролиза хлорида бериллия в молекулярной и ионной форме. На какой ступени заканчивается гидролиз? Что препятствует полному гидролизу?

б) Гидролиз тетрагидроксобериллата натрия. К раствору тетрагидроксобериллата натрия, полученному в опыте 1, добавить немного дистиллированной воды и, закрепив пробирку в штативе, нагреть ее небольшим пламенем горелки. Объяснить наблюдаемые явления. Какой процесс произошел в пробирке при нагревании раствора? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. На основании опытов 2 а) и б) сравнить кислотные и основные свойства гидроксида бериллия.

Магний и его соединения

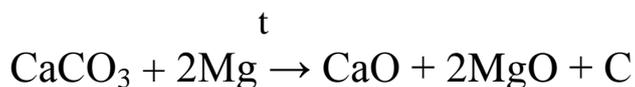
3. Восстановительные свойства металлического магния

а) Взаимодействие магния с водой. Кусочек ленты магния, очищенный наждачной бумагой, опустить в пробирку с дистиллированной водой. Можно ли обнаружить внешние признаки протекания химической реакции на холоде? Закрепить пробирку в штативе и нагреть небольшим пламенем горелки. Что наблюдается? После остывания пробирки испытать полученный раствор индикатором.

Написать уравнение реакции и отметить, при каких условиях она протекает.

б) Взаимодействие магния с кислотами. Ознакомиться по таблице с величиной стандартного электродного потенциала магния и сделать вывод о возможности его взаимодействия с разбавленными растворами HCl и H₂SO₄. Проверить сделанные предположения опытным путем. Написать уравнения реакций.

в) Взаимодействие магния с карбонатом кальция. Смешать 5 г мелко измельченного CaCO₃ и 3 г порошка Mg и всыпать в сухую пробирку. Взять пробирку щипцами и осторожно нагреть смесь (начинать нагревание с верхнего слоя смеси). После окончания реакции и охлаждения пробирки содержимое ее перенести в фарфоровую чашку и обработать разбавленной HCl. Зачем? Обратит внимание на черные частички угля, образовавшиеся в результате реакции:



К какому типу химических реакций относятся реакции опытов а), б), в)? Какие свойства проявляет магний в этих реакциях?

4. Получение и свойства оксида и гидроксида магния

а) Получение и свойства оксида магния. Сжечь кусочки ленты магния над асбестовой сеткой и собрать продукты горения. Каков цвет полученного соединения? Внести порошок оксида магния в пробирку с дистиллированной водой, тщательно размешать стеклянной палочкой и добавить к раствору несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

б) Получение гидроксида магния. Налить в две пробирки понемногу раствора какой-нибудь соли магния. Затем в одну пробирку добавить раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака. Отметить цвет и характер образующихся осадков. Обратит внимание на объем осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Объяснить, почему объем осадка неодинаков в обеих пробирках, отметить, концентрация какого иона увеличивается в растворе. Как накопление этого иона влияет на концентрацию иона OH^- в растворе аммиака?

Пробирку с осадком сохранить для следующего опыта.

в) Свойства гидроксида магния. В пробирку с осадком гидроксида магния, полученным в опыте б), прилить раствор хлорида аммония. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и объяснить причину растворения осадка. Можно ли растворить осадок гидроксида магния добавлением раствора хлорида натрия?

Получить осадок гидроксида магния. Разделить его на две пробирки.

Испытать отношение осадка к раствору HCl и к избытку раствора NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида магния. Написать уравнения реакций.

5. Свойства солей магния

а) Получение и свойства гидрокарбоната магния. К раствору сульфата магния прилить раствор соды до выпадения осадка. Каков его цвет? Написать уравнение реакции получения гидрокарбоната магния в молекулярной и ионной форме, учитывая участие в реакции воды.

Добавить в пробирку раствор хлорида аммония. Что наблюдается? Написать математическое выражение произведения растворимости гидрокарбоната магния и объяснить причину растворения осадка в растворе хлорида аммония. Написать уравнение реакции.

б) Получение гидрокарбоната магния. К очень сильно разбавленному раствору какой-нибудь соли магния добавить немного раствора Na_2CO_3 . Какое вещество выпадает в осадок? Раствор с осадком насытить CO_2 из аппарата Киппа. Наблюдать постепенное растворение осадка. Почему оно происходит? Написать уравнение реакции.

в) Термическая диссоциация карбоната магния. В тугоплавкую пробирку поместить немного карбоната магния и плотно закрыть пробкой с длинной газоотводной трубкой, конец которой опустить до дна высокого химического стакана. Нагреть пробирку. Испытать выделяющийся газ, опуская в стакан горящую лучинку. Нагревание закончить, когда прекратится выделение газа. Оставшееся вещество от прокаливания после охлаждения пробирки смешать с небольшим объемом воды и добавить в пробирку несколько капель раствора фенолфталеина. Написать уравнение реакции.

Щелочноземельные металлы и их соединения

6. Восстановительные свойства кальция

Взаимодействие кальция с водой. В пробирку на 1/3 объема налить дистиллированную воду и опустить маленький кусочек кальция. Какой газ выделяется? Почему происходит помутнение раствора? Внести в раствор 1–2 капли раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Будет ли аналогичная реакция протекать со стронцием и барием?

7. Получение гидроксидов щелочноземельных металлов

а) К одинаковому объему растворов CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 , взятых в отдельных пробирках, прилить разбавленный раствор NaOH , не содержащий примеси карбоната. Обратить внимание на объем выпавшего осадка в каждой пробирке. Написать уравнения реакций.

б) Повторить опыт, взяв вместо NaOH водный раствор (2 н.) аммиака, не содержащий примеси карбоната. Сравнить полученные результаты с предыдущим опытом. Дать объяснение. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

8. Получение и свойства солей щелочноземельных металлов

а) Получение и свойства карбонатов щелочноземельных металлов. К одинаковому объему растворов CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 , взятых в отдельных пробирках, добавить немного раствора Na_2CO_3 . Каков вид и цвет осадков? Нагреть содержимое пробирок. Обратить внимание на изменение вида осадков. Прилить во все пробирки разбавленный раствор HCl. Что происходит? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) Термическая диссоциация карбоната кальция. Получить CaCO_3 . Осадок отфильтровать, промыть и разделить на две порции. Одну порцию растереть с водой в кашицу и испытать ее реакцию на лакмус.

Другую порцию после высушивания положить в фарфоровый тигель и в течение 5–10 мин сильно прокалить в пламени горелки. После охлаждения тигля его содержимое смешать с водой и испытать лакмусовой бумажкой. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

в) Получение сульфатов щелочноземельных металлов. К одинаковому объему растворов CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 , взятых в отдельных пробирках, добавить немного раствора H_2SO_4 . Отметить цвет полученных осадков. Написать уравнения реакций. Испытать отношение осадков к разбавленным растворам HCl и HNO_3 . Объяснить наблюдаемые явления.

г) Сравнительная растворимость сульфатов щелочноземельных металлов. К находящимся в трех пробирках разбавленным растворам CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 добавить понемногу насыщенный раствор CaSO_4 (гипсовой воды).

Наблюдать различную скорость образования осадков. Какой сульфат выпадает в осадок наиболее медленно? В какой пробирке осадка не образуется? Написать уравнения реакций. Подобным же образом добавить в три пробирки с растворами CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 насыщенный раствор SrSO_4 . Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод о сравнительной растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Выписать из таблицы 5 ве-

личины произведения растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Соответствуют ли эти величины сделанному выводу?

9. Жесткость воды и ее устранение

а) Насыпать в колбочку (на кончике ножа) $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Налить до половины колбочки воды и взболтать в ней смесь этих двух солей. Из аппарата Киппа пропускать углекислый газ до полного растворения солей. Написать уравнения реакций.

Полученную жесткую воду оставить для следующих опытов.

б) Взять четыре пробирки: в одну налить дистиллированную воду, а в остальные три – полученную в предыдущем опыте жесткую воду.

В пробирку с дистиллированной водой приливать по каплям из бюретки мыльный раствор до получения устойчивой мыльной пены, встряхивая пробирку после каждой капли. Записать число капель, необходимых для этого. То же самое проделать с одной из пробирок, где находится жесткая вода. Обратит внимание на осадок, который получается на стенках пробирки. Объяснить, почему для образования пены в жесткой воде необходимо больше капель мыльного раствора.

в) В другую пробирку с жесткой водой приливать по каплям, все время взбалтывая, известковую воду до появления исчезающей мути. После этого опять прилить, как и в первые две пробирки, мыльный раствор и заметить число капель, требуемое для образования пены.

г) Последнюю пробирку с жесткой водой прокипятить, охладить, после чего определить, сколько капель мыльного раствора требуется для образования пены.

Результаты записать в таблицу и из сопоставления полученных данных сделать выводы:

Таблица 15

Определение жёсткости воды

Пробирки	Число капель мыльного раствора до образования пены
С дистиллированной водой	
С жесткой водой без обработки	
С жесткой водой после прибавления известковой воды	
С жесткой водой после кипячения	

10. Окрашивание пламени солями кальция, стронция и бария

Очистить платиновую или нихромовую проволоку, опуская ее в HCl и прокаливая в пламени газовой горелки. Затем опустить ее в раствор соли кальция и ввести в бесцветное пламя горелки. Наблюдать окрашивание пламени.

Проделать аналогичный опыт с солями стронция и бария. Записать цвет, в который окрашивают пламя соли щелочноземельных металлов.

Упражнения и задачи

1. Как отличить гашеную известь от измельченного в порошок известняка?

2. Прокаливая карбонат кальция на воздухе, можно практически нацело разложить его на CaO и CO₂. Каким образом при той же температуре можно остановить разложение или направить процесс в обратную сторону?

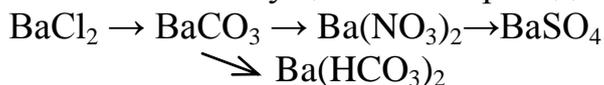
3. Написать уравнения реакций, которые произойдут при добавлении соды Na₂CO₃ к жесткой воде, содержащей Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, CaSO₄.

4. В чем лучше растворяется гипс: в воде или в растворе, содержащем хлорид кальция? Почему?

5. Какие вещества получаются в осадке при добавлении соды Na₂CO₃ к раствору, содержащему соли MgCl₂, CaCl₂, Ba(NO₃)₂ и NH₄Cl?

6. К осадку гидроксида магния отдельно прибавляли: а) избыток раствора щелочи; б) раствор сульфата аммония; в) раствор сульфата натрия; г) раствор соляной кислоты. Во всех ли случаях произошла реакция? Напишите уравнения возможных реакций.

7. Как можно осуществить переход:



Написать соответствующие уравнения реакций.

8. Какой осадок начнет выпадать в первую очередь, если к раствору, содержащему ионы Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, по каплям приливать раствор сульфата калия? Почему?

9. Сколько килограммов соды потребуется для устранения жесткости 1000 л воды, насыщенной сульфатом кальция при 20 °С, если растворимость последнего равна 2 г на литр?

10. Какой объем 1 М раствора гидроксида натрия потребуется для перевода в тетрагидрособериллат натрия хлорида бериллия, содержащегося в 600 г 6%-ного раствора?

7.3 Алюминий, соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома алюминия. Как изменяются радиусы атомов и потенциалы ионизации элементов в главной подгруппе III группы?

2. В каких природных соединениях встречается алюминий? Способы получения алюминия в промышленности и в лабораторной практике. Написать схему электрохимических процессов, протекающих у электродов при электролитическом производстве алюминия.

3. Каково отношение алюминия к кислороду, воде, щелочам? Написать соответствующие уравнения реакций.

4. Написать уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленными и концентрированными растворами HCl, H₂SO₄ и HNO₃.

5. Каковы химические свойства оксида и гидроксида алюминия? Написать соответствующие уравнения реакций. Объяснить амфотерность гидроксида алюминия с позиций протолитической теории.

6. Сравнить химические свойства алюминия, оксида и гидроксида с элементами и их соединениями всей главной подгруппы третьей группы. Объяснить, почему алюминий и его кислородные соединения по химическим свойствам отличаются от других элементов главной подгруппы III группы.

7. Как протекает гидролиз солей алюминия, образованных различными по силе кислотами? Написать соответствующие уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Штатив с кольцом. 3) Горелка. 4) Железный тигель. 5) Фарфоровый тигель. 6) Фарфоровый треугольник. 7) Фарфоровая ступка. 8) Фарфоровая чашка (большая). 9) Воронка. 10) Стеклянная палочка. 11) Стеклянная палочка с платиновой или нихромовой проволокой. 12) Стакан емкостью 100 мл. 13) Тигельные щипцы. 14) Штатив с пробирками.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента, порошок). 2) Алюминий (пластинки, стружка или опилки). 3) Сульфат алюминия Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O. 6) Сульфат калия K₂SO₄. 7) Хлорид натрия NaCl. 8) Лакмусовая бумажка. 9) Фильтровальная бумага. 10) Наждачная бумага. 11) Вата. 12) Органический краситель (например, метиловый фиолетовый).

Растворы. 1) Азотная кислота HNO₃ (конц., ρ = 1,41 г/см³ и 2 н.). 2) Серная кислота H₂SO₄ (конц., ρ = 1,84 г/см³ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl (конц., ρ = 1,18 г/см³ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (30%-ный и 2 н.). 5) Аммиак NH₃ водный (25%-ный). 6) Хлорид кобальта (II) CoCl₂ (конц.). 7) Нитрат кобальта (II) Co(NO₃)₂ (0,1 н.). 8) Хлорид ртути (II) HgCl₂ (0,5%-ный) или нитрат ртути (I) Hg₂(NO₃)₂ (0,2 н.). 9) Сульфат алюминия Al₂(SO₄)₃ (0,5 н.). 10) Ацетат натрия NaCH₃COO (0,5 н.). 11) Хлорид аммония NH₄Cl (насыщ.). 12) Сульфид аммония (NH₄)₂S (2 н.). 13) Сульфат хрома (III) Cr₂(SO₄)₃ (конц.).

1. Взаимодействие алюминия с кислородом

Пластинку алюминия очистить наждачной бумагой. На свежую поверхность металла нанести каплю раствора нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или хлорида ртути (II) HgCl_2 . (*Осторожно, эти растворы ядовиты!*) Наблюдать изменение внешнего вида пластинки под каплей раствора. Почему оно происходит? Затем каплю раствора смыть в специальный сосуд, мокрое место слегка протереть ватой или бумагой и оставить металл на воздухе. Наблюдать окисление алюминия и происходящее при этом разогревание пластинки. Каков внешний вид образующегося оксида алюминия?

Написать уравнения происходивших реакций.

2. Взаимодействие алюминия с иодом

(*Опыт проводится в вытяжном шкафу*)

Порошок алюминия (0,5 г.) смешать на железной пластинке с кристаллическим иодом (2 г), растёртым в порошок. Из стеклянной трубочки капнуть 1 каплю воды. Объяснить ход реакции, написать уравнение реакции.

3. Взаимодействие алюминия с серой

(*Опыт проводится в вытяжном шкафу*)

Смешать на железной пластинке 0,5 г порошка алюминия с 2 г порошкообразной серы, в смесь опустить подожжённую ленту магния. Объяснить ход реакции, написать уравнение реакции.

4. Взаимодействие алюминия со щелочами

Собрать прибор по рисунку 17. В пробирку прибора насыпать немного стружек алюминия и прилить 30%-ный раствор гидроксида натрия. Доказать опытным путем, что выделяющийся газ – водород. (Перед поджиганием газа провести проверку H_2 на чистоту.) Написать уравнение реакции, учитывая, что в реакции принимает участие вода. Каков механизм растворения алюминия в щелочах? Дать название образующемуся гидроксокомплексу.

5. Взаимодействие алюминия с водой

Положить в пробирку немного опилок алюминия и взболтать с 3–5 мл воды. Происходит ли реакция? Дать объяснение. Прокипятить опилки, добавив в пробирку 2–3 мл разбавленного раствора щелочи. Затем слить жидкость, несколько раз промыть опилки во-

дой для удаления, щелочи и оставить их постоять с водой. Через некоторое время наблюдать выделение пузырьков газа. Доказать опытным путем, какой газ выделяется. Написать уравнение реакции алюминия с водой. При каком условии возможна эта реакция?

6. Взаимодействие алюминия с кислотами

(Опыты б) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Ознакомиться с положением алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов и с величиной стандартного электродного потенциала алюминия. Сделать вывод о возможности взаимодействия алюминия с разбавленными растворами HCl и H_2SO_4 . Какие продукты должны получаться в результате реакций?

Проверить правильность сделанного вывода на опытах, для чего в две пробирки положить немного стружек алюминия и прилить в одну пробирку 2 н. раствора HCl , другую – 2 н. раствора H_2SO_4 . Сравнить активность взаимодействия алюминия с HCl и H_2SO_4 кислотами без нагревания. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. Что наблюдается? Какой газ выделяется в обоих случаях на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Указать окислитель и восстановитель в этих реакциях.

б) В пробирку опустить немного стружек алюминия и прилить концентрированной H_2SO_4 кислоты. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать помутнение раствора и объяснить его. Написать уравнение реакции.

в) Кусочек алюминия (предварительно очищенный наждачной бумагой) опустить в пробирку. Прилить немного концентрированной HNO_3 кислоты. Происходит ли растворение алюминия в концентрированной HNO_3 на холоду? Через несколько минут вылить кислоту из пробирки осторожно, не встряхивая металла (почему?), промыть его 2–3 раза водой. Затем прилить концентрированной HCl кислоты. Наблюдать, происходит ли взаимодействие алюминия с HCl . Дать объяснение, что происходит с поверхностью алюминия при действии на нее холодной концентрированной HNO_3 . Затем слить HCl , промыть металл водой и прилить снова концентрированную HNO_3 . Осторожно нагреть пробирку. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции алюминия с концентрированной HNO_3 при нагревании.

На основании проведенных опытов сделать вывод, в каких кислотах и при каких условиях можно растворить алюминий.

7. Получение гидроксида алюминия и исследование его свойств

а) К раствору соли алюминия в пробирке приливать по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков цвет и характер образующегося осадка? Что он собой представляет? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) Разделить осадок на две пробирки и исследовать его отношение к раствору HCl и к раствору NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида алюминия. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Изобразить схему равновесия, устанавливающегося в насыщенном растворе гидроксида алюминия, согласно протолитической теории. Как смещается это равновесие при добавлении избытка щелочи, избытка кислоты?

в) Получить осадок гидроксида алюминия и отфильтровать его. Промыть осадок на фильтре. Пропустить через фильтр с осадком слабоокрашенный раствор какого-нибудь органического красителя, например метилового фиолетового. Наблюдать изменение окраски фильтрата. На какие свойства гидроксида алюминия указывает этот опыт?

8. Гидролиз солей алюминия

а) Испытать раствор сульфата алюминия лакмусовой бумажкой. Объяснить изменение цвета лакмуса и сделать вывод о силе гидроксида алюминия как основания. Написать уравнения реакций ступенчатого гидролиза сульфата алюминия в молекулярной и ионной форме. Объяснить, почему гидролиз данной соли не идет до конца.

б) К раствору сульфата алюминия прибавить раствор сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Полученный осадок отфильтровать, промыть на фильтре водой и разделить на две части. К одной части прилить разбавленную HCl , к другой – раствор NaOH .

Что происходит? Какой вывод о составе полученного осадка можно сделать на основании этих опытов? Написать уравнения реакций, происходящих между растворами сульфата алюминия и сульфида аммония в водной среде в молекулярной и ионной

форме. Образование каких веществ в данных реакциях обуславливает течение гидролиза до конца? Почему? На основании опыта сделать вывод, можно ли получить сульфид и карбонат алюминия в результате обменных реакций в водных растворах.

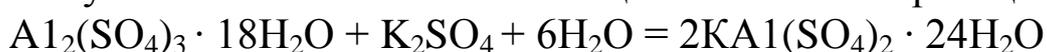
в) К раствору сульфата алюминия прилить раствор ацетата натрия. Какие внешние признаки отмечаются при протекании химической реакции?

Прокипятить раствор. Что происходит? Объяснить, какую роль в протекании реакции сыграло кипячение раствора. Написать уравнения реакций между растворами сульфата алюминия и ацетата натрия в молекулярной и ионной формах. Какое вещество выпадает в осадок?

г) Получить раствор гидроксиалюмината натрия. Затем прилить концентрированный раствор NH_4Cl и нагреть. Что наблюдается? Каков вид и состав осадка? Определить (по запаху), какой газ выделяется. Написать уравнения реакций.

9. Получение алюмокалиевых квасцов

Получение алюмокалиевых квасцов основано на реакции:



Отвесить на технoхимических весах 7,5 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и растворить в 50 мл воды, взяв для этой цели достаточно большую фарфоровую чашку. Рассчитать по уравнению реакции и отвесить необходимую для реакции массу K_2SO_4 . Приготовить горячий насыщенный раствор сульфата калия¹ и влить его при помешивании в фарфоровую чашку. Наблюдать через некоторое время выпадение кристаллов квасцов. По охлаждении и окончании кристаллизации слить маточный раствор, высушить кристаллы квасцов между листами фильтровальной бумаги и взвесить полученные кристаллы. Вычислить процент выхода.

10. Образование алюмината кобальта

Свернуть небольшой кусочек фильтровальной бумаги в жгутик, смочить его несколькими каплями концентрированного раствора какой-нибудь соли алюминия и 1–2 каплями разбавленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Захватить жгутик тигельными щипцами, высушить его, поместив высоко над пламенем горелки. После

¹ Растворимость K_2SO_4 в 100 г воды при 20 °С – 11,11 г, при 70 °С – 19,75 г, при 80 °С – 21,4 г, при 90 °С – 22,4 г.

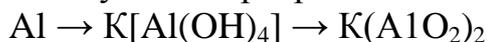
этого положить жгутик в сухой тигель, сжечь бумагу и золу сильно прокалить. В тигельке образуется при высокой температуре алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ в виде синей массы, называемой тенаровой синью. Написать уравнения реакций.

Образование тенаровой сини указывает на наличие алюминат ионов.

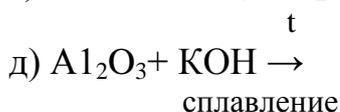
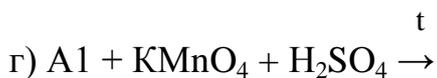
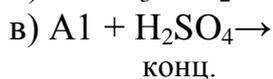
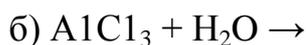
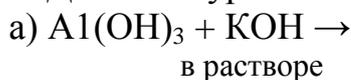
Упражнения и задачи

1. Написать молекулярные и графические формулы метаалюмината натрия, ортоалюмината кальция, гексагидроксоалюмината калия.

2. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Дописать уравнения реакций, поставить коэффициенты:



4. Почему алюминий, находясь в электрохимическом ряду напряжений металлов значительно левее водорода, не вытесняет последний из воды, но легко вытесняет его из водного раствора щелочи? Какую роль играет щелочь в этом процессе? Изобразить уравнениями отдельные стадии этого процесса.

5. Написать уравнения реакций, происходящих при взаимодействии водных растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 .

6. В производстве алюминия на каждую тонну алюминия расходуется около 2 т глинозема. Вычислить выход (в процентах) алюминия, принимая во внимание, что алюминий и исходный оксид не содержат примесей.

7.4 Олово, свинец, их соединения, получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов германия, олова и свинца.
2. Написать уравнения реакций получения олова и свинца.
3. Как взаимодействуют олово и свинец с соляной, серной и азотной кислотами? Написать уравнения реакций.
4. Отношение олова и свинца к щелочам. Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.
5. Дать характеристику кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов олова и свинца? Составьте уравнения соответствующих реакций.
6. Дать характеристику водородных соединений элементов главной подгруппы IV группы.
7. Какую степень окисления проявляют атомы олова и свинца в соединениях? Дать характеристику окислительно-восстановительных свойств этих соединений. Написать уравнения соответствующих реакций.
8. Какие качественные реакции используются для обнаружения ионов Sn^{2+} и Pb^{2+} , находящихся совместно в растворе? Составить уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа, заряженный для получения CO_2 . 3) Штатив металлический с кольцом и лапкой. 4) Паяльная горелка. 5) Паяльная трубка. 6) Горелка. 7) Паяльник. 8) Нож. 9) Тигельные щипцы. 10) Фарфоровая ступка с пестиком. 11) Фарфоровый треугольник. 12) Фарфоровый или металлический тигель. 13) Воронка. 14) Железная ложка. 15) Железный лист. 16) Штатив с пробирками. 17) Железная проволока. 18) Часовое стекло. 19) Асбестовая сетка. 20) Деревянная или металлическая форма. 21) Железная палочка. 22) Фарфоровая чашка. 23) Молоток.

Реактивы и материалы. 1) Олово. 2) Цинк (гранул.). 3) Свинец (кусочки). 4) Древесный уголь (порошок и кусочки). 5) Оксид олова (IV) SnO_2 . 6) Оксид свинца (IV) PbO_2 . 7) Оксид свинца (II) PbO . 8) Сурик Pb_3O_4 . 9) Хлорид олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 10) Хлорид аммония NH_4Cl или канифоль. 11) Хлорид цинка ZnCl_2 . 12) Наждачная бумага. 13) Медные (или латунные) пластинки. 14) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 5) Гидроксид калия KOH (40%-ный и 2 н.). 6) Водный раствор аммиака NH_3 (2 М). 7) Хлорид олова (II) SnCl_2 (0,5 н.). 8) Хлорид олова (IV) SnCl_4 (0,5 н.). 9) Хлорид ртути (II) HgCl_2 (0,5 н.). 10) Хлорид висмута (III) BiCl_3 (0,5 н.). 11) Нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 12) Нитрат свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 13) Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (0,5 н.). 14) Иодид калия KI (0,1 п.). 15) Хромат калия K_2CrO_4 (0,5 н.). 16) Сероводородная вода. 17) Хлорид натрия NaCl (0,5 н.). 18) Сульфат натрия Na_2SO_4 (0,5 н.). 19) Паяльная жидкость (55 г воды, 30 г ZnCl_2 и 15 г NH_4Cl).

Олово и его соединения

1. Получение олова

а) Небольшую порцию оксида олова (IV) растереть с порошком древесного угля. Полученную смесь положить в предварительно подготовленное углубление в кусочке древесного угля. Взять тигельными щипцами кусочек угля и, держа его в наклонном положении к осевой части пламени горящей горелки, с помощью паяльной трубки направить восстановительное пламя на смесь в углублении угля (рис. 44). Наблюдать за процессом образования металла. Написать уравнение реакции.

б) Пользуясь данными таблицы стандартных электродных потенциалов, подобрать металл, способный восстановить ионы Sn^{2+} из раствора его соли. Прodelать соответствующий опыт, используя один из имеющихся в лаборатории металлов и растворимую соль олова. Написать уравнение реакции.

2. Окисление олова кислородом воздуха

Нагреть кусочек олова в железной ложечке на паяльной горелке. Наблюдать образование SnO_2 . Написать уравнение реакции.

3. Взаимодействие олова с кислотами

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по 2 кусочка олова и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Наблюдать происходящие процессы. Составить уравнения реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной HNO_3 (на холоде) в растворе образуется соль аммония, а при взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 продукт реакции – оксид серы (IV).

4. Взаимодействие олова со щелочами

Поместить в пробирку 2–3 кусочка олова и прилить концентрированный раствор щелочи. Наблюдать происходящие изменения. Как доказать, что выделяющийся газ – водород? Написать уравнение реакции, имея в виду, что образуется гидроксоостаннат (II).

5. Образование гидрида олова

Налить в фарфоровую чашку немного раствора SnCl_4 , добавить концентрированную HCl и бросить туда же кусочек метал-

лического цинка. Перемешать содержимое чашки пробиркой, наполненной наполовину водой, после чего ввести пробирку в пламя горелки. Наблюдать на поверхности пробирки бегающие огоньки васильково-синего цвета, образующиеся при сгорании SnH_4 . Написать уравнение реакции образования SnH_4 . Сравнить восстановительные свойства олововодорода и метана.

6. Получение и свойства гидроксида олова (II)

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид олова (II). Избегать избытка щелочи. Почему? Отметить цвет и характер осадка. Испытать действие на гидроксид олова (II) кислоты и щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Дать объяснение.

7. Оловянные кислоты и их свойства

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) К раствору хлорида олова (IV) добавлять по каплям водный раствор аммиака до образования белого объемистого осадка α -оловянной кислоты. Определить опытным путем отношение ее к кислотам и щелочам. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) Кусочек олова облить в фарфоровой чашке концентрированным раствором HNO_3 и нагреть до кипения. Наблюдать образование белого осадка β -оловянной кислоты. После охлаждения содержимое чашки разбавить водой и промыть осадок декантацией. Испытать отношение β -оловянной кислоты к концентрированным растворам HCl и KOH . Наблюдения записать. Каково отличие в свойствах α - и β -оловянных кислот?

8. Гидролиз хлорида олова (II)

Несколько кристалликов $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворить в возможно малом объеме воды, прибавляя ее по каплям. Определить с помощью лакмусовой бумажки, подвергается ли соль гидролизу. Полученный концентрированный раствор разбавить водой. Что происходит? Как влияет разбавление на степень гидролиза соли? Написать уравнение реакции гидролиза. Доказать опытным путем, что реакция гидролиза является обратимой. Объяснить механизм происходящих процессов.

9. Восстановительные свойства Sn^{2+}

а) К небольшому объему раствора сулемы HgCl_2 (*сильный яд!*) добавить несколько капель раствора хлорида олова (II), а затем избыток его. Образующийся сначала белый осадок каломели Hg_2Cl_2 восстанавливается затем до металлической ртути. Поэтому наблюдается потемнение осадка. Составить уравнение окислительно-восстановительного процесса, принимая во внимание, что в молекуле Hg_2Cl_2 степень окисления атомов ртути +1.

б) Получить раствор гидроксостанната натрия (II) и добавить к нему небольшой объем растворимой соли висмута. Что наблюдается? Составить уравнения реакций, имея в виду, что сначала образуется осадок гидроксида висмута (III), а затем мелко раздробленный металлический висмут. Какие свойства проявляет гидроксостаннат (II)?

10. Получение сульфидов олова

а) Налить в две пробирки небольшой объем раствора хлорида олова (II). Получить сульфид олова, используя в качестве осадителя в одной пробирке сульфид аммония, а в другой – сероводородную воду. Отметить цвет и характер полученного сульфида. Оценить полноту осаждения в том и другом случае. Объяснить наблюдаемые явления. Испытать отношение сульфида олова (II) к раствору HCl . Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) Повторить опыт 10 а), взяв в качестве исходного вещества хлорид олова (IV). Отметить цвет и характер осадка.

Свинец, свойства его соединений

Правила работы со свинцом

Соединения свинца ядовиты, поэтому после проведения опытов с соединениями свинца необходимо тщательно вымыть руки водой с мылом.

11. Получение свинца

а) Смешать на листе бумаги равные объемы измельченных порошков древесного угля и оксида свинца (II). Приготовленную смесь положить в углубление в плотном кусочке древесного угля. Направить на смесь с помощью паяльной трубки восстановительное пламя газовой горелки. Восстановление вести до тех пор, пока не образуется капелька расплавленного свинца. Составить уравнение реакции.

При застывании капельки свинца получается «королек», рассмотреть его и испытать на ковкость, для чего положить «королек» на чугунную (стальную) пластинку и расплющить молотком.

б) Ознакомившись с положением свинца в электрохимическом ряду напряжений и с величиной его стандартного электродного потенциала, подобрать металл, способный восстановить ионы Pb^{2+} из растворов его соли.

Проделать соответствующий опыт, используя один из имеющихся в лаборатории металлов и растворимую соль свинца. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этой реакции.

12. Окисление свинца кислородом воздуха

а) Кусочек свинца разрезать ножом. Что происходит на месте разреза с поверхностью металла? Написать уравнение реакции.

б) Расплавить кусочек свинца в железной ложке на пламени паяльной горелки. Наблюдать за изменением цвета поверхности свинца. Написать уравнение реакции, учитывая, что образуется оксид свинца (II).

13. Взаимодействие свинца с кислотами

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по 2 кусочка свинца и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 сначала при комнатной темпера-

туре, а затем при нагревании. Наблюдать происходящие явления. Написать уравнения реакций.

При объяснении результатов опытов воспользоваться данными таблиц растворимости солей и электрохимического ряда напряжений.

14. Получение и свойства гидроксида свинца (II)

Из имеющейся в лаборатории растворимой соли свинца (II) получить его гидроксид. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции. Разделить осадок на две пробирки. В одну из них прибавить раствор HNO_3 , в другую – избыток щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какими свойствами обладает гидроксид свинца (II)?

15. Обнаружение ионов Pb^{2+} в растворе

С помощью реакций обмена получить хлорид, сульфат, иодид, сульфид и хромат свинца (II). Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

16. Степень окисления свинца в сурике

Ознакомьтесь с соединением Pb_3O_4 – свинцовым суриком. Отметить его цвет, отношение к воде.

К небольшой массе сурика прилить разбавленный раствор HNO_3 и нагреть до изменения цвета осадка (образуется PbO_2). Слить раствор с осадка в другую пробирку и одной из вышеприведенных реакций доказать наличие в растворе ионов Pb^{2+} . Написать уравнение реакции взаимодействия Pb_3O_4 и HNO_3 . Указать степень окисления атомов свинца в сурике.

17. Свойства оксида свинца (IV)

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Внести в фарфоровую чашку немного PbO_2 , облить концентрированным раствором KOH и нагревать 3–4 мин. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, имея в виду, что координационное число Pb^{+4} в гидроксокомплексе равно 6.

б) Прокипятить в пробирке небольшую порцию PbO_2 с избытком концентрированной HCl . Что происходит? Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции. Что является окислителем и что восстановителем в данной реакции?

18. Получение гидрокарбоната свинца

К раствору ацетата свинца (II) добавить немного оксида свинца (II) и кипятить смесь в течение нескольких минут. Остывший раствор слить с осадка и пропустить через него ток CO_2 . Что наблюдается? Осадок отфильтровать и высушить между листочками фильтровальной бумаги. Отметить цвет и характер полученного осадка гидрокарбоната свинца. Написать уравнения реакций. Составить графическую формулу полученной соли.

19. Паяние

а) Приготовить сплав (37% свинца и 63% олова), употребляемый в качестве мягкого припоя. Свинец и олово отвешивают на теххимических весах. Свинец расплавляют в железном или фарфоровом тигле, а затем добавляют олово. Сплав тщательно перемешивают железной палочкой, а затем отливают в форму деревянную или железную.

б) Перед паянием тщательно очистить поверхность металла при помощи напильника или наждачной бумаги и подготовить паяльник. Очищать паяльник прислонением натертого его «жала» к хлориду аммония или канифоли. Если поверхность «жала» чиста, припой пристает к нему ровным слоем, т. е., как говорят, легко «залуживает» паяльник.

в) Приготовить «паяльный» раствор. Его готовят растворением 30 г хлорида цинка и 15 г хлорида аммония в 55 г воды.

Паяние. Смочить спаиваемые поверхности (шов) «паяльным» раствором. Паяльник нагреть до температуры более высокой, чем температура плавления припоя. Нагретый паяльник прижать «жалом» к хлориду аммония, канифоли или погрузить на мгновение в «паяльный» раствор. Прикоснуться паяльником к куску припоя, набрать немного его и, касаясь спаиваемых поверхностей (шва), водить, слегка нажимая, до равномерного распределения припоя. Избыточные количества припоя могут быть удалены напильником.

Упражнения и задачи

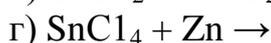
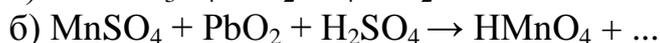
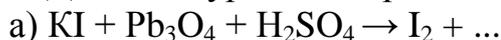
1. Почему растворы солей олова готовят на подкисленной воде?
2. У какого из оксидов более выражены основные свойства: а) PbO или SnO ; б) PbO или PbO_2 ? Чем это объясняется?
3. Написать графические формулы Pb_2O_3 и Pb_3O_4 . К какому классу соединений можно отнести эти вещества?

4. Как доказать опытным путем амфотерность гидроксида олова (II)? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

5. Произойдут ли реакции между следующими веществами в растворе:

а) SnCl_2 и FeCl_3 ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Cd ; в) FeCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; г) SnCl_2 и Cu (табл. 12)?

6. Дописать уравнения реакций:



7. Какая из солей больше подвержена гидролизу: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; б) SnCl_2 или SnCl_4 ? Дать объяснение.

8. Какой объем 2 н. раствора NaOH требуется прибавить к 200 г 5%-ного раствора SnCl_2 , чтобы перевести его полностью в тетрагидрохсокомплекс?

9. К 5 г сурика добавили 20 мл 60%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$), раствор с осадком нагрели, а затем разбавили водой до 2000 мл. Определить массу осадка и нормальную концентрацию соли в растворе.

10. Какой объем (при н. у.) оксида азота (IV) выделится, если 50 г сплава, содержащего 70% меди и 30% олова, обработать избытком концентрированного раствора азотной кислоты?

7.5 Медь, серебро, их соединения, получение и свойства

Контрольные вопросы

1. Какие валентные возможности могут проявлять медь, серебро и золото в химических реакциях? Написать электронные формулы атомов меди, серебра и золота.

2. Какую степень окисления проявляют атомы меди, серебра и золота в соединениях? Привести примеры.

3. В чем заключается сходство и отличие электронных структур и химических свойств металлов подгруппы меди и щелочных металлов?

4. Как взаимодействуют медь и серебро с соляной, серной и азотной кислотами различной концентрации на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.

5. Описать свойства гидроксидов меди, серебра и золота. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

6. Какие координационные числа характерны для меди, серебра и золота в комплексных соединениях? Привести примеры. Написать уравнения реакций получения комплексных соединений меди и серебра.

Приборы и посуда. 1) Аккумулятор (4–6 В) или выпрямитель. 2) U-образная трубка. 3) Графитовые электроды. 4) Водяная баня. 5) Песчаная баня. 6) Круглодонная колба. 7) Колба Бунзена. 8) Воронка Бюхнера.

Реактивы и материалы. 1) Медные стружки. 2) Медная проволока. 3) Цинк (гранул.). 4) Железо восстановленное. 5) Оксид меди (II) CuO . 6) Хлорид меди (II) CuCl_2 . 7) Лакмусовая бумажка. 8) Фильтровальная бумага. 9) Наждачная бумага.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 5) Аммиак NH_3 водный (25%-ный и 2 н.). 6) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.). 7) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Глюкоза (10%-ный). 10) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (2 н.). 11) Роданид калия KSCN (0,5 н.). 12) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 13) Сернистая кислота H_2SO_3 (свежеприготовленная). 14) Крахмальный клейстер. 15) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 16) Хлорид олова (II) SnCl_2 (0,5 н.). 17) Бромид натрия NaBr (0,5 н.). 18) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 19) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н.).

1. Получение меди

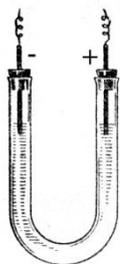


Рис. 51. Прибор для электролиза

а) Электролиз раствора сульфата меди.

Составить схему электролиза раствора сульфата меди (II). Указать, какие процессы происходят на инертных электродах. Собрать прибор по рисунку 51. В U-образную трубку налить раствор сульфата меди (II), опустить в него графитовые электроды и пропустить электрический ток от аккумулятора. Наблюдать на одном из электродов выделение пузырьков газа. С каким полюсом источника тока соединен этот электрод? Через несколько минут выключить ток и вынуть электроды из раствора. На каком электроде выделилась медь?

б) Восстановление ионов меди из растворов ее солей более активным металлом. Налить в пробирку раствор соли меди (II), опустить в него несколько кусочков металла, способного восстанавливать ионы меди. Наблюдать за изменением окраски раствора и поверхности металла. Объяснить происходящие явления, используя данные таблицы нормальных электродных потенциалов. Написать уравнение реакции.

2. Свойства меди

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие меди с кислотами. К небольшому количеству медных стружек прилить в отдельных пробирках разбавленные и концентрированные растворы кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 .

Наблюдать происходящие явления. Те пробирки, в которых реакция не началась, нагреть (*осторожно!*). Со всеми ли кислотами взаимодействует медь? Обратит внимание на окраску раствора. Присутствие какого иона обуславливает эту окраску? Определить по характерному запаху и окраске выделяющиеся в результате реакции газы.

Написать уравнения реакций, объяснить подбор коэффициентов.

Сделать вывод о восстановительных свойствах меди.

б) Взаимодействие меди с ионами менее активных металлов. Пользуясь электрохимическим рядом напряжений металлов, определить, ионы каких металлов в растворах их солей способны окислять медь.

В раствор нитрата ртути (II) опустить конец медной проволоки, предварительно зачищенной наждачной бумагой. Какие наблюдаются признаки протекания химической реакции? Написать уравнение реакции.

Соединения меди (II)

3. Получение и свойства гидроксида меди (II)

а) К раствору соли меди прилить раствора гидроксида натрия. Получается осадок гидроксида меди (II). Отметить цвет и характер осадка. Жидкость с осадком взболтать и нагреть до кипения. Почему изменился цвет осадка? Написать уравнение реакции. Какой вывод можно сделать о термической стойкости гидроксида меди (II)?

б) Доказать экспериментально, что гидроксид меди (II) проявляет амфотерные свойства. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

4. Гидролиз солей меди (II)

а) Испытать лакмусовой бумажкой раствор соли меди (II). Какова реакция среды? Написать уравнение реакции гидролиза.

б) К раствору сульфата меди (II) прилить раствор карбоната натрия. Какие признаки протекания химической реакции наблюдаются? Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с карбонатом натрия при участии воды.

5. Получение и свойства комплексной соли меди (II)

К раствору сульфата меди (II) добавлять по каплям раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли. Написать уравнения реакций. В состав какого иона входят атомы меди? Каков цвет образовавшегося иона? Составить уравнение электролитической диссоциации образовавшейся комплексной соли и написать выражение константы нестойкости комплексного иона. Доказать опытным путем, что в растворе этой соли имеются сульфат-ионы.

Пользуясь таблицей произведения растворимости, подобрать реактив, с помощью которого можно обнаружить ионы меди (II) в растворе комплексной соли.

6. Получение медного купороса

Рассчитать массу CuO и объем 20%-ного раствора H_2SO_4 , необходимых для получения 10 г медного купороса. Вычисленные количества CuO и раствора H_2SO_4 поместить в стакан. Когда реакция закончится, раствор отфильтровать, перенести в фарфоровую чашку и упарить на водяной бане до появления на поверхности жидкости пленки, состоящей из кристаллов соли.

Фильтрат охладить, выделившиеся кристаллы отсосать на фарфоровой воронке и просушить при комнатной температуре. Вычислить выход медного купороса.

Соединения меди (I)

7. Получение гидроксида и оксида меди (I)

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить осадок гидроксида меди (II). К образовавшемуся осадку добавить избыток раствора щелочи и раствор глюкозы. Смесь хорошо перемешать и нагреть. Образуется сначала осадок гидроксида меди (I), который при более сильном нагревании переходит в оксид меди (I). Отметить окраску гидроксида меди (I) и оксида меди (I). Написать уравнения реакций.

Какова роль глюкозы в этой реакции? Какие выводы можно сделать о термической стойкости гидроксида меди (I)?

8. Получение иодида меди (I)

К раствору CuSO_4 прилить раствор KI . Дать осадку осесть. Отлить часть раствора, разбавить его водой и добавить немного крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции. Реактивом на какое вещество является крахмал?

К оставшемуся раствору с осадком добавить раствор сернистой кислоты до исчезновения бурой окраски. Написать уравнение реакции. Отметить окраску иодида меди (I).

9. Получение хлорида меди (II)

Приготовить 25 мл 8%-ного раствора хлорида меди (II). Полученный раствор поместить в фарфоровую чашку, прилить 10 мл концентрированной HCl и внести 2 г медных стружек. Реакционную смесь нагревать на песчаной бане (под тягой) до полного восстановления ионов Cu^{2+} . Реакцию можно считать законченной тогда, когда проба раствора, внесенная в пробирку с чистой водой, перестает окрашивать раствор в голубой цвет.

Когда реакция закончится, перелить раствор в стакан с 50 мл свежеприготовленной дистиллированной воды. Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции.

Серебро, его получение, свойства соединений

Правила работы с серебром

При работе следует помнить о ценности серебра и его соединений, поэтому необходимо применять минимальные порции реактивов, и все остатки после реакций сливать в специальную посуду, находящуюся у лаборанта.

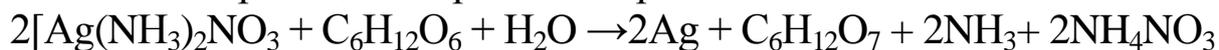
10. Получение серебра

а) Восстановление ионов серебра из растворов его солей более активными металлами. Подобрать (из имеющихся в лаборатории) металлы различной активности, которыми можно восстановить ионы серебра из растворов его солей, налить в пробирки раствор соли серебра и опустить металлы. Сравнить скорости происходящих реакций.

Дать объяснения, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов. Написать уравнения реакций.

б) Восстановление ионов серебра солями олова (II). Получить из имеющихся в лаборатории реактивов тетрагидроксостаннат (II) натрия. К полученному раствору добавить 1–2 капли раствора соли серебра. Что представляет собой выпавший черный осадок? В какой среде протекает данная реакция? Написать уравнения реакций и объяснить подбор коэффициентов.

в) Получение серебряного зеркала. В хорошо вымытую сухую пробирку налить раствор AgNO_3 , добавить к нему по каплям раствора NH_3 до растворения выпавшего вначале осадка Ag_2O (избегать избытка раствора NH_3). К полученному раствору прилить 10%-ный раствор глюкозы в объеме, равном объему раствора, находящегося в пробирке. Раствор перемешать и поставить на водяную баню при 50–60 °С на 2–3 мин. Какое вещество образовалось на стенках пробирки? Какова роль глюкозы в этой реакции? Уравнение реакции:



На основании опытов а), б) и в) охарактеризовать свойства ионов серебра.

11. Получение оксида серебра

Из нитрата серебра взаимодействием со щелочью (гидроксидом натрия) получить осадок оксида серебра, отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции.

Какой вывод можно сделать о прочности гидроксида серебра? Экспериментально доказать основной характер полученного соединения. Какую кислоту следует брать для доказательства основного характера оксида серебра? Почему?

12. Галогениды серебра

а) К растворам хлорида, бромида и иодида натрия по каплям прибавлять нитрат серебра. Обратит внимание на характер и цвет полученных соединений. Написать уравнения реакций. Испытать отношение осадков к HNO_3 . Почему галогениды серебра не растворяются в HNO_3 ?

б) Получить осадки галогенидов серебра, отфильтровать и промыть водой. Испытать действие на них света (лучше прямого солнечного). Написать уравнения реакций.

13. Реакция раствора нитрата серебра на лакмус

Определить на лакмус реакцию раствора нитрата серебра. Сделать вывод о силе гидроксида серебра как основания.

14. Комплексные соединения серебра

а) Получить осадок оксида серебра (как в опыте 11), слить с него жидкость и добавить раствор аммиака до полного растворения осадка. Объяснить причину растворения осадка. Написать уравнение реакции. Дать название полученному соединению.

б) Получить осадок хлорида серебра приливая к раствору хлорида натрия по каплям нитрата серебра. Слить с полученного осадка жидкость и добавить раствор аммиака до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций.

в) Получить осадки галогенидов серебра, путём смешения хлоридов, бромидов и иодидов с нитратом серебра. Испытать отношение галогенидов серебра к раствору тиосульфата натрия. Объяснить причину растворения осадков. Написать уравнения происходящих реакций, учитывая, что получающийся комплексный ион является анионом. Дать названия полученным соединениям.

Упражнения и задачи

1. Чем объяснить образование в атмосферных условиях зеленого налета на поверхности изделий из меди? Какое соединение образуется на поверхности меди? Написать уравнение реакции.

2. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакции взаимодействия гидроксида меди (II) с раствором аммиака.

3. Какую реакцию на лакмус должны иметь растворы нитрата меди (II) и хлорида золота (III)? Написать уравнения реакций.

4. Для комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{CuF}_4]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ указать: а) комплексообразователь; б) координационное число комплексообразователя; в) степень окисления комплексообразователя; г) название соединений.

5. Составить формулы комплексных ионов для Cu^{2+} и Au^{2+} , в которых и координационное число равно четырем, а лигандами являются следующие нейтральные молекулы и ионы: NH_3 , S_2O_3^- , H_2O , Cl^- , CN^- , CNS^- .

б) Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



7. Сколько литров 92%-ного раствора H_2SO_4 потребуется для получения 20 кг медного купороса при действии серной кислоты на медь?

8. Какова нормальность раствора сульфата меди (II), если при взаимодействии 20 мл его с иодидом калия выделяется 0,63 г иода?

9. Вычислить, сколько миллилитров 2 н. раствора HNO_3 потребуется для растворения 20 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

10. Для определения содержания серебра в серебряной монете кусочек ее массой 0,3 г растворили в HNO_3 и осадили из полученного раствора серебро при помощи HCl . Масса осадка после промывания и высушивания оказалась равной 0,199 г. Рассчитать, сколько процентов серебра содержала монета?

11. Вычислить нормальность раствора соляной кислоты, если в 40 мл раствора после прибавления AgNO_3 образовалось 0,574 AgCl .

7.6 Цинк, кадмий, ртуть, их соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Сколько валентных электронов участвует в образовании химических связей у атомов цинка, кадмия и ртути?

2. Цинк и кадмий в электрохимическом ряду напряжений металлов расположены левее водорода. Почему при комнатной температуре они не вытесняют водород из воды?

3. Как взаимодействует цинк с кислотами-окислителями. Написать уравнения реакций.

4. Охарактеризовать ионы Zn^{+2} , Cd^{2+} , Hg^{2+} как комплексообразователи.

5. Описать свойства гидроксидов цинка, кадмия и ртути. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Приборы и посуда. 1) Аппарат Киппа. 2) Технохимические весы с разновесом. 3) Мерные цилиндры емкостью 10 мл (3 шт.). 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Фарфоровая ступка с пестиком. 7) Фарфоровый тигель. 8) Фарфоровая чашка. 9) Воронка. 10) Асбестовая сетка. 11) Штатив с пробирками. 12) Нож. 13) Пинцет. 14) Стеклянная палочка. 15) Пипетка.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранул., стружки). 2) Цинковая пыль. 3) Железо (порошок). 4) Ртуть. 5) Натрий. 6) Олово (фольга). 7) Медь (пластинка). 8) Сера (порошок). 9) Иод. 10) Сульфид железа (II) FeS . 11) Оксид ртути (II) HgO . 12) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. 13) Сульфат ртути (II) HgSO_4 . 14) Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. 15) Сульфид ртути (II) HgS . 16) Фильтровальная бумага. 17) Лакмусовая бумажка. 18) Лучинка.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (2 н., 1:1 и $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н. и $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$). 3) Соляная кислота HCl (2 н., 1:1 и $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 6) Аммиак водный (2 н.) NH_4OH . 7) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ.). 8) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (0,5 н.). 9) Нитрат калия KNO_3 (0,5 н.). 10) Сульфат кадмия CdSO_4 (0,5 н.). 11) Сульфат цинка ZnSO_4

(0,5 н.). 12) Хлорид цинка $ZnCl_2$ (0,5 н.). 13) Нитрат кобальта (II) $Co(NO_3)_2$ (0,5 н.). 14) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 15) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н.). 16) Сульфат меди (II) $CuSO_4$ (2 н.). 17) Иодид калия KI (0,1 н.). 18) Хлорид ртути (II) $HgCl_2$ (0,2 н.). 19) Нитрат ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ (0,2 н.). 20) Нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ (0,2 н.). 21) Сероводородная вода. 22) Нейтральный раствор лакмуса.

Цинк и его соединения

1. Взаимодействие цинка с кислотами

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по кусочку гранулированного цинка и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . Наблюдать происходящие явления. Нагреть те пробирки, в которых на холоде не началась реакция. После растворения цинка в разбавленной HNO_3 доказать присутствие ионов аммония в полученном растворе. Написать уравнения реакций. Составить схему перехода электронов. Подобрать коэффициенты.

2. Взаимодействие цинка со щелочами

Поместить в пробирку немного цинковых стружек и прилить концентрированный раствор щелочи. Нагреть. Наблюдать выделение газа. Доказать опытным путем, что выделяющийся газ – водород. Объяснить механизм происходящих реакций. Написать уравнения реакций.

3. Получение и свойства гидроксида цинка

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид цинка. Отметить цвет и характер осадка. Доказать опытным путем, что гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

4. Получение сульфида цинка

Получить в двух пробирках осадок сульфида цинка. В одной пробирке использовать в качестве осадителя сероводородную воду, во второй – сульфид аммония. Сравнить объемы образовавшихся осадков. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

Отстоявшийся осадок сульфида цинка, образовавшийся при действии сероводорода, отфильтровать и к фильтру прилить раствор ацетата натрия. Объяснить наблюдаемое явление, написать уравнение реакции. На основании проделанных опытов сделать вывод о том, в какой среде можно добиться полного осаждения ионов Zn^{2+} в виде ZnS .

5. Комплексные соединения цинка

К раствору соли цинка добавлять по каплям раствор гидроксида аммония до образования осадка, а затем до полного его растворения. Написать уравнения реакций, учитывая, что координационное число цинка в полученном комплексном соединении равно четырем.

6. Гидролиз солей цинка

а) Испытать раствором нейтрального лакмуса реакцию среды растворов сульфата цинка и хлорида цинка. Написать уравнения реакций гидролиза.

б) В горячий раствор хлорида цинка опустить кусочек цинка, предварительно очистив его поверхность наждачной бумагой. Наблюдать выделение водорода. Объяснить механизм происходящих процессов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Кадмий и его соединения

7. Получение кадмия восстановлением его ионов из раствора

Пользуясь данными таблицы нормальных электродных потенциалов, подобрать металлы, способные восстанавливать ионы кадмия из растворов его солей. Прodelать соответствующий опыт, используя один из имеющихся в лаборатории металлов. Написать уравнение реакции.

8. Получение и свойства гидроксида кадмия

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид кадмия, отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции. Испытать отношение гидроксида кадмия к разбав-

ленной соляной кислоте и избытку щелочи. Какие свойства проявляет этот гидроксид? Отметить различие в свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

9. Получение и свойства сульфида кадмия

Получить сульфид кадмия, используя в качестве осадителя сероводородную воду. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции. Слить с осадка жидкость и добавить к нему разбавленный раствор HCl. Наблюдается ли растворение осадка? Пользуясь справочными данными по величинам произведения растворимости объяснить, почему сульфид цинка и сульфид кадмия различно относятся к HCl.

10. Комплексные соединения кадмия

К раствору сульфата кадмия добавлять по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка. Написать уравнение реакции, учитывая, что координационное число кадмия в полученном комплексном соединении равно четырем. Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения и выражение константы нестойкости комплексного иона.

11. Гидролиз солей кадмия

а) Испытать раствором нейтрального лакмуса реакцию среды раствора сульфата кадмия. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной форме.

б) К раствору сульфата кадмия прилить раствор карбоната натрия. Наблюдать образование осадка. Продуктом какой ступени гидролиза является образовавшееся вещество? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза карбоната кадмия по ступеням.

12. Разделение ионов Zn^{2+} и Cd^{2+}

Для разделения ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} можно использовать различную растворимость их сульфидов в разбавленной HCl.

Составить план отделения Zn^{2+} и Cd^{2+} друг от друга, используя сероводород или сероводородную воду, и показать план преподавателю. Приготовить смесь растворов солей цинка и кадмия и провести разделение смеси по разработанному плану. Опыт кратко описать.

Ртуть и ее соединения

Правила работы с ртутью

Пары ртути и все ее соединения ядовиты, поэтому при работе с ртутью и ее соединениями необходимо придерживаться следующих правил:

1. Приборы и посуду с ртутью нужно ставить на особую подставку, например поднос с высокими бортами.
2. Все опыты с ртутью необходимо проводить в вытяжном шкафу.
3. Если по каким-либо причинам ртуть окажется разлитой, то все капельки ее необходимо сейчас же собрать и поместить в специальную склянку.
4. Все остатки ртути и растворов ее солей не выливать в раковину, а сливать в специальную посуду, находящуюся у лаборанта.

13. Получение ртути

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Небольшое количество красной модификации оксида ртути (II) нагреть в пробирке, укрепленной горизонтально в штативе. Доказать разложение оксида ртути (II), обнаружив продукты реакции.

Написать уравнение реакции.

б) В раствор соли ртути (II) опустить конец медной пластинки, предварительно зачищенной наждачной бумагой, через несколько минут вынуть пластинку из раствора, промыть водой и протереть фильтровальной бумагой. Наблюдать изменение вида поверхности пластинки.

Написать уравнение реакции.

14. Получение амальгамы натрия

(Работу проводить за стеклом вытяжного шкафа)

В фарфоровую ступку внести несколько капель ртути. Обработанный кусочек натрия величиной с горошину внести пинцетом в ртуть, прижав пестиком ко дну ступки. При этом происходит взаимодействие натрия с ртутью, которое сопровождается вспышкой. Часть полученной амальгамы опустить в фарфоровую чашку с водой. Испытать фенолфталеином реакцию среды полученного раствора. Написать уравнение реакции. Объяснить наблюдаемые явления.

15. Получение оксида ртути (II) и его свойства

К раствору нитрата ртути (II) добавить раствор гидроксида натрия. Отметить цвет осадка. Испытать его отношение к разбавленным растворам кислот и щелочей. Написать уравнения реакций.

16. Гидролиз солей ртути (II)

а) В небольшом количестве воды растворить несколько кристаллов сульфата или нитрата ртути (II). Наблюдать образование осадка основной соли. Испытать реакцию раствора лакмусом. Написать уравнение реакции.

б) Прodelать такой же опыт, подкислив предварительно воду разбавленным раствором HNO_3 . Сравнить полученные результаты. Объяснить наблюдаемое явление.

17. Получение оксида ртути (I)

К раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прилить раствор щелочи. Что происходит? Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции и структурную формулу Hg_2O .

18. Получение каломели

а) Из растворимой соли ртути (I) получить каломель. Написать уравнение реакции.

б) Налить в пробирку 2–3 мл раствора сулемы и добавлять туда по каплям раствор SnCl_2 . Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Упражнения и задачи

1. Как из нитрата цинка получить гидроксоцинкат калия? Написать уравнение реакций в молекулярной и ионной форме.

2. Написать уравнение реакции взаимодействия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с NH_4Cl , имея в виду, что в результате реакции получается комплексное соединение.

3. Какими реактивами нужно пользоваться и какие условия создавать, чтобы возможно полнее осадить ионы Zn^{2+} из раствора в виде ZnS ?

4. Почему растворы нитратов ртути готовят на воде, подкисленной HNO_3 ?

5. Как получить из сулемы оксид ртути (II)? Написать уравнение реакции.

6. Написать уравнение реакции гидролиза HgCl_2 .

7. Какую массу цинкового купороса $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно получить при взаимодействии цинка с 500 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$)?

8. Цинковая обманка содержит 30% ZnS. Сколько теоретически можно получить цинка и 92%-ного раствора H_2SO_4 из 1 т этой руды?

9. 0,1405 г металла вытесняет из кислоты 28 мл водорода (при н. у.). Определить эквивалентную массу металла.

10. Какой объем 0,1 М раствора $ZnCl_2$ нужно прилить к 200 мл 0,15 М раствора сулемы, чтобы восстановить ионы ртути до металлической ртути?

11. Сколько граммов сульфида ртути содержится в 1 л его насыщенного раствора? (Произведение растворимости в таблице 5.)

7.7 Хром, его соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Сколько валентных электронов может участвовать при образовании связей у атомов хрома, молибдена, вольфрама?

2. В чем заключается отличие электронных структур и свойств элементов главной и побочной подгрупп VI группы периодической системы?

3. Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов хрома в ряду Cr (II), Cr (III), Cr (VI)? Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотами и со щелочами в молекулярной и ионной форме.

4. Какая степень окисления и какие координационные числа характерны для соединений хрома? Привести примеры комплексных соединений хрома.

5. Каковы условия существования в растворе хроматов и дихроматов? Объяснить и написать уравнения реакций перехода хроматов в дихроматы и обратно.

6. Какие свойства проявляют соединения Cr (III) и Cr (VI) в окислительно-восстановительных реакциях? В какой среде осуществляются эти процессы? Привести примеры. Написать соответствующие уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Технохимические весы с разновесом. 2) Термометр. 3) Лупа. 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Мерные цилиндры емкостью 10 мл, 25 мл и 100 мл. 7) Фарфоровая ступка с пестиком. 8) Фарфоровые тигли (2 шт.). 9) Фарфоровая чашка. 10) Воронка Бюхнера. 11) Воронка со стеклянным фильтром. 12) Воронка. 13) Кристаллизатор. 14) Колба Бунзена. 15) Предохранительная склянка. 16) Пипетка. 17) Стаканы емкостью 100 мл (2 шт.). 18) Штатив с пробирками. 19) Фарфоровый треугольник. 20) Асбестовая сетка. 21) Пробка с трубкой для пробирки. 22) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранул.). 2) Оксид хрома (III) Cr_2O_3 . 3) Дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$. 4) Нитрат калия KNO_3 . 5) Карбонат калия K_2CO_3 . 6) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. 7) Хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. 8) Бензин. 9) Этиловый спирт C_2H_5OH . 10) Фильтровальная бумага. 11) Лед. 12) Лакмусовая бумажка. 13) Стеклянная вата (или асбест). 14) Железная проволока.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц. и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц. и 2 н.). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 4) Пероксид водорода H_2O_2 (3%-ный). 5) Сульфид аммония $(NH_4)_2S$. 6) Хлорид бария $BaCl_2$ (1 н.). 7) Иодид калия KI (0,1 н.). 8) Хромат калия K_2CrO_4 (2 н.). 9) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (насыщ. и 1 н.). 10) Нитрит натрия $NaNO_2$ (1 н.). 11) Сульфит натрия Na_2SO_3 (1 н.). 12) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 13) Сульфат хрома $Cr_2(SO_4)_3$ (0,5 н.). 14) Хлорид хрома (III) $CrCl_3$ (зеленый, 0,5 н.). 15) Бромная вода. 16) Нейтральный раствор лакмуса.

1. Получение и свойства оксида хрома (III)

а) Насыпать в пробирку немного измельченного $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и закрепить ее наклонно в штативе. Отверстие пробирки направить в сторону от себя и от других работающих. Под пробирку положить лист бумаги. Нагреть верхний слой соли до начала реакции и затем нагревание прекратить. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этом процессе.

б) На полученный порошок оксида хрома (III) подействовать водой и разбавленной H_2SO_4 или HNO_3 . Растворяется ли оксид хрома (III) в воде и в разбавленных растворах кислот?

2. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

а) В пробирку с раствором соли хрома (III) прибавлять по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида хрома (III). Отметить цвет осадка. Написать уравнение реакции.

б) Разделить осадок на две пробирки. В одну из них добавить разбавленную кислоту, в другую – избыток щелочи. Написать уравнения реакций. Какими свойствами обладает гидроксид хрома (III)? Продукт взаимодействия гидроксида хрома (III) со щелочью оставить для опыта 3 в). Отметить окраску полученных растворов.

3. Гидролиз солей хрома

а) К раствору соли хрома (III) добавить нейтральный раствор лакмуса. Объяснить изменение цвета лакмуса. Написать уравнение реакции.

б) К раствору соли хрома (III) добавить раствор сульфида аммония до образования осадка. Полученный осадок отфильтровать и хорошо промыть на фильтре водой. К одной половине осадка в пробирке добавить разбавленную HCl , к другой – рас-

твор щелочи. На основании проделанных реакций сделать вывод, каков состав осадка. Написать уравнения реакций.

в) Раствор гидроксохромата (III), полученный в опыте 2, прокипятить. Объяснить образование осадка гидроксида хрома (III). Написать уравнение реакции. Указать, что сильнее гидролизуеться, – растворимая соль хрома (III) или гидроксохромат (III). Какое значение имело нагревание?

4. Окисление и восстановление соединений хрома (III)

а) К раствору соли Cr (III) добавлять раствор NaOH до растворения первоначально появившегося осадка. Полученный раствор разделить на две пробирки. В одну из них добавить 2–3 мл раствора NaOH и 2–3 мл бромной воды. В другую пробирку добавить 2–3 мл раствора NaOH и 2–3 мл 3%-раствора H_2O_2 . Проследить за изменением окраски в обеих пробирках. Записать сопутствующие уравнения реакций.

б) Раствор хлорида хрома (III) подкислить HCl и разделить на две пробирки. (*Можно брать и другую соль хрома, но результат опыта будет менее нагляден.*) Одну оставить для контроля, в другую поместить 2–3 кусочка цинка, прилить немного бензина и закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в воду. Через несколько минут наблюдать изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции. Указать, зачем наливается тонкий слой бензина и отводная трубка опускается в воду. Какую роль играет хлорид хрома (III) в этой реакции?

На основании проведенных опытов сделать вывод, какую роль могут играть соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях и какова при этом роль среды.

5. Получение хромо-калиевых квасцов

1 г мелко измельченного $K_2Cr_2O_7$ растворить в маленьком стаканчике в 10 мл воды. К раствору прилить полуторное, по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции, количество концентрированной H_2SO_4 . Затем поставить стаканчик в воду со льдом и добавлять по каплям при помешивании 1 мл спирта. Отметить изменение окраски. Полученный раствор слегка упарить и оставить кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы хромо-калиевых квасцов отделить от жидкости, высушить фильтроваль-

ной бумагой и рассмотреть форму кристаллов. Написать уравнение реакции. Полученные кристаллы сдать лаборанту.

6. Получение оксида хрома (VI) и его свойства

а) Налить в стакан (или пробирку) 3–5 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и приливать понемногу 5–8 мл концентрированной H_2SO_4 , охлаждая стакан холодной водой. Отметить цвет выпадающих кристаллов оксида хрома (VI). После охлаждения раствора отфильтровать полученные кристаллы на воронке со стеклянным фильтром или асбесте (стеклянной вате). Написать уравнение реакции. Объяснить, почему берется большой избыток H_2SO_4 .

б) Часть полученных кристаллов поместить в фарфоровую чашку и облить осторожно из пипетки несколькими каплями спирта. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции, учитывая, что образуется оксид хрома (III) и уксусный альдегид (определяется по запаху). Какие свойства проявляет в этой реакции оксид хрома (VI)?

в) Несколько полученных в опыте а) кристаллов оксида хрома (VI) растворить в 2–3 мл воды и добавить раствор KI. Наблюдать изменение цвета раствора. Доказать присутствие иода в растворе. Написать уравнение реакции. Сделать вывод о свойствах оксида хрома (VI).

7. Условия существования в растворе хроматов и дихроматов

К 3–4 мл раствора хромата калия прилить раствор H_2SO_4 . Наблюдать изменение окраски. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции.

К полученному раствору прилить раствор щелочи. Наблюдать изменение цвета раствора. Объяснить это изменение. Написать уравнение реакции. Наличием каких ионов обусловлены переходы окраски раствора? Какое равновесие устанавливается в водных растворах хроматов и дихроматов? Как влияет среда на сдвиг этого равновесия?

8. Получение солей хромовых кислот

а) В фарфоровом тигле сплавить, нагревая на газовой горелке, 2 г карбоната калия и 1 г нитрата калия. Затем внести в расплав 1 г Cr_2O_3 . Смесь хорошо перемешать железной проволокой и прокалить в течение 5–10 мин на сильном пламени горелки. По охлаждении полученный желтый плав (хромат калия) растворить

в воде. Раствор подкислить H_2SO_4 для перевода K_2CrO_4 в менее растворимый $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, упарить и оставить кристаллизоваться. Написать уравнения реакций.

б). Налить в одну пробирку раствор K_2CrO_4 , а в другую $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и прилить в обе пробирки раствор AgNO_3 . Отметить цвет. В обоих случаях образуется осадок Ag_2CrO_4 . Объяснить это явление, принимая во внимание вывод из опыта 7 и произведение растворимости хромата и дихромата серебра. Написать уравнения реакций.

Проделать аналогичные опыты с хлоридом бария (и нитратом свинца). Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций.

9. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

(Опыт 2) проводить под тягой)

а) К 2–3 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавить немного разбавленной H_2SO_4 и 2–3 мл раствора NaNO_2 . Смесь слабо нагреть. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) К раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленному H_2SO_4 , прилить раствор Na_2SO_3 . Наблюдать изменение окраски раствора и дать объяснение. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

в) К концентрированному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавить концентрированную HCl . Нагреть до изменения окраски раствора. Какой газ выделяется?

г) К 2–3 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прилить раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Доказать, что полученный осадок – гидроксид хрома (III). Написать уравнение реакции. Что является окислителем и восстановителем в данной реакции?

Упражнения и задачи

1. Для получения феррохрома восстановили смесь, состоящую из 200 кг Fe_2O_3 и 300 кг Cr_2O_3 . Сколько нужно для этого алюминия и каков теоретически процентный состав полученного сплава?

2. При сплавлении 6,08 г Cr_2O_3 с окислителем в присутствии NaOH получено 12,74 г хромата натрия. Определить выход продукта в процентах.

3. Что образуется при сливании водных растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 ? Написать уравнение реакции.

4. Разобрать на примерах, как влияет реакция среды на окисление соединений хрома (III) и на восстановление соединений хрома (VI).

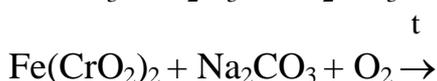
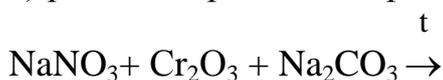
5. Что такое хромовая смесь и почему она применяется в лаборатории для мытья посуды?

6. Почему раствор $K_2Cr_2O_7$ дает кислую реакцию на лакмус?

7. Какой объем 0,1 М раствора $K_2Cr_2O_7$ потребуется для окисления 10 г KI в кислой среде?

8. Дописать уравнения реакций и расставить в них коэффициенты:

а) реакции протекают при прокаливании:



б) реакции протекают в растворах:



Для расстановки коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах, использовать метод полуреакций.

7.8 Марганец, его соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома марганца. За счет каких орбиталей атом марганца образует химические связи?

2. Какова максимальная ковалентность марганца? Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Какие из них для него наиболее характерны? Привести примеры соединений марганца в различных степенях окисления.

3. Как действуют на марганец разбавленные и концентрированные растворы HCl, H_2SO_4 и HNO_3 на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.

4. Как получают оксиды и гидроксиды марганца? Написать уравнения реакций. Отметить, какие из них выделены в свободном состоянии.

5. Указать, как с ростом степени окисления марганца изменяется химический характер его оксидов и гидроксидов.

6. Какие из соединений марганца в химических реакциях являются: а) только восстановителем; б) только окислителем и в) окислителем и восстановителем? Привести примеры.

7. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения марганца (II)? Написать уравнения реакций. В какой среде наиболее устойчивы эти соединения? Привести примеры.

8. Какие вещества образуются при взаимодействии MnO_2 с концентрированными HCl и H_2SO_4 и при сплавлении его со щелочами? Какие свойства в этих реакциях проявляет MnO_2 ? Написать уравнения реакций.

9. Как получают соединения марганца (VI)? Написать уравнения реакций. Какова устойчивость этих соединений?

10. От каких факторов зависит состав продуктов восстановления перманганата калия, если реакция протекает в растворе? Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Штатив с лапкой. 2) Горелка. 3) Штатив с пробирками.

Реактивы и материалы. 1) Оксид свинца (IV) PbO_2 (или сурик Pb_3O_4). 2) Оксид марганца (IV) MnO_2 (зерненный). 3) Гидроксид калия KOH . 4) Перманганат калия $KMnO_4$. 5) Хлорат калия $KClO_3$. 6) Сульфат марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. 7) Лакмусовая бумажка. 8) Лучинка.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Сернистая кислота H_2SO_3 . 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ (1 н.). 6) Гидроксид натрия $NaOH$ (40%-ный и 2 н.). 7) Сульфид аммония $(NH_4)_2S$. 8) Сульфат железа (II) $FeSO_4$ (0,5 н.). 9) Бромид калия KBr (0,5 н.). 10) Перманганат калия $KMnO_4$, (0,1 н.). 11) Сульфат марганца (II) $MnSO_4$ (0,5 н.). 12) Сульфит натрия Na_2SO_3 (1 н.). 13) Хлорная вода. 14) Бромная вода.

1. Получение гидроксида марганца (II) и его свойства

а) К раствору соли марганца приливать по каплям раствора гидроксида натрия. Отметить цвет полученного гидроксида марганца (II). Написать уравнение реакции.

б) Часть жидкости с осадком отлить в другую пробирку и оставить стоять на воздухе. Объяснить изменение цвета осадка. Написать уравнение реакции.

в) Испытать отношение полученного в начале опыта осадка к разбавленной кислоте и избытку раствора щелочи. Что происходит? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида марганца (II)? Написать уравнение реакции.

г) К небольшому количеству осадка гидроксида марганца (II) прилить бромной воды. Что образуется? Какие свойства проявляет гидроксид марганца (II) в этой реакции? Написать уравнение реакции.

2. Свойства солей марганца (II)

а) К раствору соли марганца (II) прибавить раствор сульфида аммония. Что выпадает в осадок? Каков его цвет? Что происходит с осадком при стоянии на воздухе? Объяснить его изменение. Написать уравнения реакций.

б) Насыпать в пробирку немного оксида свинца (IV) или сурика Pb_3O_4 , прибавить 2–3 мл концентрированной HNO_3 и 1–2 капли раствора сульфата марганца (II). Смесь нагреть до кипения. После отстаивания отметить цвет раствора. Написать уравнение реакции. Эта реакция используется в аналитической химии для качественного определения соединений марганца.

Какие свойства в опытах а) и б) проявляют соли марганца (II)?

3. Взаимодействие оксида марганца (IV) с серной кислотой

К нескольким крупинкам зерненого MnO_2 прилить немного концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагревать пробирку со смесью до интенсивного выделения газа. Доказать, какой выделяется газ. Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет MnO_2 ?

4. Получение манганата калия

Сплавить в пробирке немного бертолетовой соли с кусочком гидроксида калия и несколькими крупинками оксида марганца (IV) или сульфата марганца (II). Каков цвет полученного сплава? По охлаждению растворить сплав в небольшом объеме воды. Какой ион придает раствору окраску? Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет MnO_2 (или $MnSO_4$)? Какова роль гидроксида калия? Раствор сохранить для следующего опыта.

5. Свойства соединений марганца (VI)

а) Образование и распад марганцовистой кислоты. К небольшому объему раствора манганата калия, полученного в опыте 4, прилить разбавленную уксусную кислоту. Наблюдать изменение цвета раствора и образование осадка. Объяснить происходящее явление. Написать уравнения реакций.

б) Восстановительные и окислительные свойства манганата калия. К части полученного в опыте 4 зеленого раствора добавлять понемногу хлорной воды до изменения его цвета. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции.

К раствору манганата калия, полученному в опыте 4, добавить раствор Na_2SO_3 и нагреть. Что происходит? Написать уравнение реакции.

К небольшому объему раствора манганата калия прилить раствор сернистой кислоты до кислой реакции (проба лакмусовой бумажкой). Что происходит? Написать уравнение реакции.

Какие свойства в опыте б) проявляет манганат калия? Как влияет реакция среды на процесс восстановления манганата калия?

6. Свойства перманганата калия

а) Разложение перманганата калия при нагревании. Нагреть в пробирке несколько кристаллов перманганата калия. Доказать, какой выделяется газ. Продолжать нагревание до прекращения его выделения. После охлаждения растворить содержимое пробирки в небольшом объеме воды. Какой цвет имеют полученный раствор и осадок? Написать уравнение реакции.

б) Окислительные свойства перманганата калия. В три пробирки налить по 1–2 мл раствора перманганата калия и немного разбавленной H_2SO_4 . В первую пробирку добавить раствор Na_2SO_3 , во вторую – раствор FeSO_4 , в третью – раствор щавелевой кислоты (третью пробирку нагреть). Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

К 1–2 мл раствора KMnO_4 добавить воду и затем раствор сульфита натрия. Что происходит? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Налить в пробирку немного раствора KMnO_4 , добавить к нему концентрированный раствор щелочи, затем раствор сульфита натрия и взболтать. Отметить, как изменился цвет раствора. Через некоторое время наблюдать образование осадка. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

К раствору сульфата марганца (II) в пробирке добавлять по каплям раствор перманганата калия. Что происходит? Испытать реакцию раствора лакмусовой бумажкой. Написать уравнение реакции.

Объяснить явления, наблюдаемые в опытах. Как влияет реакция среды на восстановление перманганата калия?

в) Влияние кислотности среды на скорость окисления. Налить в две пробирки по 2–3 мл раствора KBr и добавить поровну в первую пробирку разбавленной H_2SO_4 , во вторую – разбавленной CH_3COOH . Добавить в каждую пробирку по 10–15 капель раствора KMnO_4 . Отметить, одновременно ли наблюдается исчезновение окраски в обеих пробирках. Как влияет кислот-

ность среды на скорость окисления перманганатом калия? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Упражнения и задачи

1. Написать графическую формулу Mn_3O_4 и указать, к какому классу соединений относится это вещество.

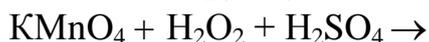
2. Объяснить, почему гидроксид марганца (II) растворяется в присутствии хлорида аммония, принимая во внимание, что $Mn(OH)_2$ немного растворим в воде, а NH_4OH малодиссоциирован.

3. Какие соединения марганца можно применить для получения хлора из хлоридов? Написать уравнения реакций.

4. Составить уравнения реакций, дописав формулы восстановителя или окислителя и, если нужно, вещества для создания реакции среды: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$; $MnO_4^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$; $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-}$; $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$.

5. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций взаимодействия $KMnO_4$ и $NaNO_2$ в кислой, нейтральной и щелочной среде.

6. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



7. Как из пиролюзита получить $KMnO_4$? Написать уравнения реакций.

8. Какая масса $KMnO_4$ потребуется при взаимодействии с концентрированной HCl для получения 10 л хлора при 18 °С и давлении 100 кПа?

9. Какой объем SO_2 при 17 °С и давлении 101 кПа нужно пропустить через 250 мл 0,1 М раствора $KMnO_4$, чтобы последний обесцветился?

10. Образец железной проволоки массой 0,21 г растворен в H_2SO_4 без доступа воздуха. На окисление полученного сульфата железа (II) израсходовано 33,6 мл 0,1103 н, раствора $KMnO_4$. Определить процентное содержание железа в проволоке.

7.9 Железо, кобальт, никель, их соединения, получение, свойства

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля.
2. Какие степени окисления известны для железа, кобальта и никеля? Какие из них наиболее характерны для каждого из этих элементов?
3. Как в промышленности и в лабораторных условиях получают железо? Какие для этого применяют восстановители? Написать уравнения реакций.
4. Объяснить, в каком случае будет быстрее разрушаться железный образец: а) он не соприкасается с медной пластинкой; б) находится с ней в контакте.

Написать уравнения реакций. Дать схему коррозии железа в контакте с медью, учитывая положение Fe, H₂ и Cu в электрохимическом ряду напряжений металлов.

5. Как относятся железо, кобальт и никель к разбавленным и концентрированным растворам HCl, H₂SO₄, HNO₃ на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.

6. Как можно получить оксиды и гидроксиды Fe (II), Co (II) и Ni (II)? Написать уравнения реакций. Сравнить отношение гидроксидов этих металлов к кислороду воздуха. Написать уравнения реакций.

7. Как получают оксиды и гидроксиды Fe (III), Co (III) и Ni (III)? Написать уравнения реакций. Сравнить химические свойства гидроксидов этих металлов, написать уравнения реакций.

8. Охарактеризовать свойства солей железа, кобальта и никеля (цвет, растворимость в воде, гидролиз, отношение к кислороду воздуха).

9. Какие свойства проявляют соединения Fe (II), Fe (III) и Fe (VI) в окислительно-восстановительных реакциях? Как от солей Fe (III) перейти к соединениям Fe (II) и Fe (VI)? Написать уравнения реакций.

10. Охарактеризовать железо, кобальт и никель как комплексообразователи (указать координационное число, лиганды, устойчивость). Написать уравнения реакций образования наиболее устойчивых комплексных соединений для каждого металла.

Приборы и посуда. 1) Прибор по рисунку 52: аппарат Киппа, промывные склянки (3 шт.), штатив с лапкой, тугоплавкая трубка, пробки с трубками (2 шт.), резиновые трубки (4 шт.). 2) Магнит. 3) Аппарат Киппа, заряженный на CO₂. 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Фарфоровый тигель с крышкой. 7) Воронка. 8) Стакан емкостью 200 мл. 9) Штатив с пробирками. 10) Широкая пробирка. 11) Фарфоровый треугольник. 12) Толстая стеклянная палочка. 13) Банка с притертой пробкой.

Реактивы и материалы. 1) Железо (опилки, проволока или гвоздь, пластинки). 2) Олово. 3) Цинк (гранул.). 4) Стальные перья (2 шт.) или скрепки (2 шт.), 5) Бром. 6) Оксид железа (III) Fe₂O₃. 7) Гидроксид калия KOH. 8) Сульфат железа (II) FeSO₄. 9) Хлорид железа (III) FeCl₃. 10) Нит-

рат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 11) Мрамор. 12) Фильтровальная бумага. 13) Лакмусовая бумажка, 14) Лучинка.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (дымящая, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$; 1:1; 2 н.; 5%-ный). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 6) Аммиак водный (2 н.). 7) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 8) Хлорид аммония NH_4Cl (2 н.). 9) Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 н., свежеприготовленный). 10) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.). 11) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 12) Нитрит калия KNO_2 (2 н.). 13) Гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.). 14) Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.). 15) Иодид калия KI (0,1 н.). 16) Перманганат калия KMnO_4 (0, 1 н.). 17) Роданид калия KSCN (0,5 н.). 18) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (0,5 н.). 19) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (0,5 н.). 20) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 21) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 22) Сульфат никеля (II) NiSO_4 (0,5 н.). 23) Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (0,5 н.). 24) Бромная вода. 25) Сероводородная вода. 26) Раствор для окислирования, содержащий в 1 л воды 600 г гидроксида натрия и 60 г нитрита натрия.

1. Получение восстановленного железа

Собрать прибор по рисунку 52. Зарядить аппарат Киппа для получения водорода и проверить выделяющийся водород на чистоту. В промывные склянки налить: в 1 – раствор соли свинца, во 2 – подкисленный раствор KMnO_4 и в 3 – концентрированную H_2SO_4 . Для какой цели налиты эти растворы в промывные склянки? В тугоплавкую стеклянную трубку 4 положить тонким слоем немного Fe_2O_3 и закрепить ее слегка наклонно в штативе. Проверить прибор на герметичность. Пропускать водород и через 1–2 мин проверить его на чистоту у выходной трубки прибора. Убедившись в чистоте водорода, нагревать то место трубки, где лежит Fe_2O_3 . Нагревать трубку нужно до темно-красного каления ($500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$), так как при более низкой температуре получается пирофорное железо, легко окисляющееся на воздухе. Когда весь оксид железа (III) восстановится (как убедиться в этом?), нагревание прекратить и охладить трубку в токе водорода.

После охлаждения трубки часть полученного железа насыпать на лист бумаги и испытать отношение его и Fe_2O_3 к магниту. Оставшееся восстановленное железо поместить в банку с хорошо притертой пробкой. Написать уравнение реакции.

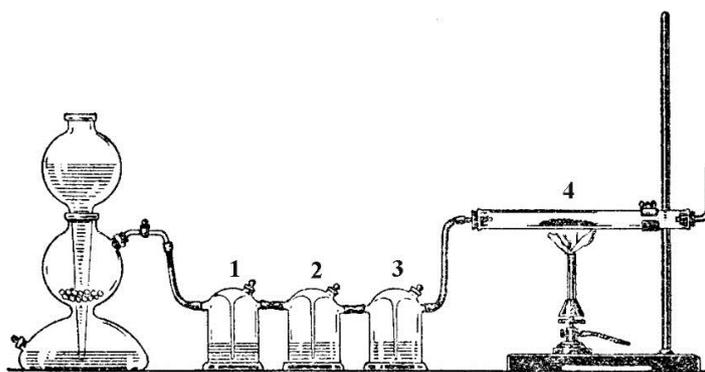


Рис. 52. Получение восстановленного железа:
1, 2, 3 – промывные склянки Тищенко; 4 – тугоплавкая стеклянная трубка

2. Коррозия железа при контакте его с цинком и оловом

В место расщепления стального пера или в скрепку для бумаги вставить тоненький кусочек металлического цинка, а в другое перо (или скрепку) – такой же кусочек олова. В две пробирки налить воды и добавить по 2–3 капли разбавленной H_2SO_4 и раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – вещества, которое является реактивом на ионы Fe^{2+} , образуя с ним соединение синего цвета. Оба пера (или скрепки) опустить в приготовленные растворы. Какую окраску приобретает жидкость, в которую опущено перо с оловом, через несколько минут? Какие ионы появились в растворе? На что это указывает?

В другой пробирке окрашивание можно наблюдать только после растворения всего цинка. Разобрать все протекающие реакции, принимая во внимание величины стандартных электродных потенциалов Fe, Zn и Sn. Записать схемы коррозии оцинкованного и луженого железа.

3. Взаимодействие железа с кислотами (Работу проводить в вытяжном шкафу)

К небольшому количеству железных опилок в отдельных пробирках добавить разбавленные и концентрированные растворы HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Те пробирки, в которых реакция на холоде не идет, нагреть. Наблюдать происходящие явления. Объяснить, почему в некоторых опытах реакция идет лишь при нагревании. Написать уравнения реакций.

4. Пассивирование и оксидирование железа

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) В широкую пробирку налить дымящую HNO_3 и внести в нее хорошо очищенную железную проволоку (или гвоздь). Через 1–2 мин осторожно, не касаясь стенок пробирки, вынуть железо из кислоты, промыть его в стакане с водой и внести на несколько секунд в раствор медного купороса. Выделяется ли на нем медь?

Затем сильно ударить толстой стеклянной палочкой по проволоке (или гвоздю) и снова погрузить металл в раствор медного купороса. Что наблюдаете?

Объяснить, почему после обработки концентрированной HNO_3 на железе не выделяется медь. Какое значение имеет удар палочкой по железу?

б) Два железных образца очистить тонкой наждачной бумагой. Один из них оставить для контроля, а ко второму прикрепить проволоку и опустить на 1–2 мин в 5%-ный раствор HCl , затем промыть его водой под краном и осушить фильтровальной бумагой. В стаканчике нагреть до кипения раствор, содержащий в 100 мл воды 60 г NaOH и 6 г NaNO_2 , опустить в него протравленный образец. Через 20–30 мин вынуть его из раствора, промыть водой и осушить фильтровальной бумагой. Объяснить, почему поверхность образца изменила свою окраску.

На поверхность испытуемого и контрольного образца нанести по капле раствор сульфата меди. Наблюдать, через какое время на поверхности образцов под каплей произойдет выделение меди. Дать объяснение.

5. Получение гидроксида железа (II) и его свойства

а) Приготовить раствор сульфата железа (II) из опилок железа, взятых в избытке, и разбавленного раствора H_2SO_4 . 3–4 мл полученного раствора отлить в пробирку и прилить к нему раствор NaOH . Наблюдать образование осадка гидроксида железа (II) белого цвета. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему на воздухе осадок меняет цвет (*как?*). Написать уравнения реакций.

б) Испытать отношение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ к разбавленному раствору HCl и избытку раствора едкой щелочи. Написать уравнение реакции. Какими свойствами обладает гидроксид железа (II)?

6. Гидролиз солей железа

Раствор соли железа (II) испытать лакмусовой бумажкой. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции гидролиза.

7. Получение солей железа (II)

а) Образование карбоната и гидрокарбоната железа (II). Немного дистиллированной воды, подкисленной одной каплей разбавленной H_2SO_4 , прокипятить в пробирке в течение 1–2 мин. Затем бросить в нее несколько крупинок соли железа (II) (*не взбалтывать!*) и снова прокипятить. Полученный раствор охладить под краном водой и прилить к нему около 1 мл раствора соды. Образуется белый осадок. Объяснить, почему на воздухе постепенно изменяется его цвет. Написать уравнения реакций.

Через жидкость с осадком пропустить ток CO_2 из аппарата Киппа. Что происходит? Затем содержимое пробирки нагреть до кипения. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций.

Опыт проходит удачно только в том случае, если все операции проводить быстро и соединения железа не успеют окислиться.

б) Получение сульфида железа (II). К раствору сульфата железа (II) прилить сульфида аммония. Что происходит? Написать уравнение реакции. Прилить к содержимому пробирки разбавленный раствор HCl . Что наблюдаете? Как действует сероводород на раствор сульфата железа (II)? Объяснить различие в действии сульфида аммония и сероводорода на раствор сульфата железа (II), используя справочные данные.

8. Реакция на ион Fe^{3+}

К раствору сульфата железа (II) прилить раствор гексацианоферрата (III) калия – красной кровяной соли. Что наблюдаете? Полученное вещество носит название турнбулевой сини $\text{KFe}^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$.

Написать уравнение реакции.

9. Получение и свойства гидроксида железа (III)

а) К соли железа (III) добавлять по каплям раствора щёлочи. Отметить цвет полученного гидроксида железа (III). Испытать отношение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к разбавленным растворам кислот. Написать уравнения реакций.

Свежеосажденный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется частично в горячих концентрированных растворах щелочей. Написать уравнение реакции.

б) Снова получить осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отфильтровать его и промыть на фильтре водой. Затем перенести в фарфоровый тигель и прокалить. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Какими свойствами обладает гидроксид железа (III)?

10. Гидролиз солей железа (III)

а) Растворить в воде немного хлорида железа (III). Определить реакцию раствора лакмусовой бумажкой. Написать уравнение реакции гидролиза.

б) В две пробирки налить по 2–3 мл раствора хлорида железа(III). В одну из них добавить несколько капель концентрированной HCl . Отметить изменение цвета раствора. Раствор хлорида железа(III) во второй пробирке разбавить водой и нагреть до кипения. Как изменится цвет раствора? Объяснить результаты этих опытов.

в) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор соды. Что происходит? Написать уравнение реакции. Как можно доказать, что полученный осадок не является солью угольной кислоты? Указать, какие соли – $\text{Fe}(\text{II})$ или $\text{Fe}(\text{III})$ – сильнее подвергаются гидролизу, и объяснить почему.

11. Получение сульфида железа (III)

К раствору хлорида железа (III) прилить раствор сульфида аммония. Что происходит? Написать уравнение реакции.

12. Реакция на ион Fe^{3+}

а) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор гексацианоферрата(II) калия – желтой кровяной соли. Что происходит? Полученное вещество называют берлинской лазурью. Его формула $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакции.

б) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор роданида калия. Отметить цвет полученного раствора роданида железа (III).

Написать уравнение реакции.

13. Окисление соединений железа (II)

Налить в три пробирки по 2–3 мл раствора сульфата железа (II), в каждую из них прилить разбавленный раствор H_2SO_4 , затем добавить в первую пробирку немного концентрированной HNO_3 и нагреть до кипения, во вторую – бромную воду и в третью – раствор KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Какое свойство в этих реакциях проявляет FeSO_4 ? Доказать, что в результате всех трех опытов ион Fe^{2+} окислился в ион Fe^{3+} .

14. Восстановление соединений железа (III)

а) К раствору FeCl_3 прилить сероводородную воду. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции. Доказать присутствие в растворе ионов Fe^{2+} .

б) К раствору FeCl_3 прилить раствор KI . Объяснить изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции.

Какую роль играет FeCl_3 в этих реакциях?

15. Получение ферратов и их свойства

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в пробирку немного измельченного гидроксида калия (не содержащего карбоната), добавить к нему 3–5 капель раствора FeCl_3 и 2–3 капли брома и нагреть. Отметить цвет образовавшегося феррата калия.

Написать уравнение реакции. К полученной смеси прилить воду и разделить раствор на две пробирки.

б) К раствору феррата калия прибавить раствор BaCl_2 . Что происходит? Отметить цвет образовавшегося вещества. Написать уравнение реакции.

в) К раствору феррата калия добавить 2 н. раствор H_2SO_4 . Что происходит? Какой выделяется газ и какое соединение железа находится в растворе? Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции.

16. Получение гидроксида кобальта (II) и его свойства

а) К раствору CoCl_2 прилить раствор NaOH . Отметить цвет образовавшейся основной соли кобальта. Раствор с осадком нагреть. Как изменился цвет и состав осадка? Написать уравнения реакций. Что происходит с осадком гидроксида кобальта (II) при стоянии на воздухе? Написать уравнение реакции.

б) Испытать, растворяется ли гидроксид кобальта (II) в разбавленных растворах кислот и в избытке концентрированного раствора щелочи. Написать уравнения реакций, Какими свойствами обладает гидроксид кобальта (II)?

17. Получение оксида кобальта (III) и его свойства

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Несколько кристаллов нитрата кобальта (II) нагреть осторожно на крышке от тигля до прекращения выделения газов (каких?). Что остается на крышке? Написать уравнение реакции.

б) Небольшую порцию полученного оксида кобальта (III) положить в пробирку, добавить немного концентрированной HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Отметить его цвет и запах (*осторожно!*). Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет оксид кобальта (III) в этой реакции?

18. Получение гидроксида кобальта (III) и его свойства

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) К 1–2 мл раствора хлорида кобальта (II) добавить 4–5 мл бромной воды, а затем раствор гидроксида натрия. Что получается? Написать уравнение реакции.

б) С полученного осадка по возможности полно слить жидкость, затем к осадку прилить концентрированную HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет в этой реакции гидроксид кобальта (III)? К полученному раствору прилить немного воды. Объяснить изменение цвета раствора.

19. Получение комплексных соединений кобальта

а) Получение аммиакатов кобальта. К раствору хлорида кобальта (II) прилить раствор NH_4Cl и раствор аммиака в избытке. Отметить цвет раствора образовавшегося аммиаката кобальта (II). Написать уравнение реакции. Объяснить, почему при стоянии на воздухе раствор постепенно изменяет свой цвет. Написать уравнение реакции.

б) Получение гексанитритокобальтата (III) калия. К раствору CoCl_2 прибавить избыток KNO_2 , затем немного CH_3COOH и нагреть. Наблюдать выделение газа (какого?) и выпадение

осадка. Отметить его цвет. Написать уравнение реакции. Какие свойства в реакции проявляет KNO_2 ?

20. Получение гидроксида никеля (II) и его свойства

Получить гидроксид никеля (II). Отметить его характер и цвет. Написать уравнение реакции. Испытать отношение осадка к разбавленным кислотам и к избытку щелочи. Написать уравнение реакции. Какими свойствами обладает гидроксид никеля (II)?

21. Получение гидроксида никеля (III) и его свойства

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) К 1–2 мл раствора NiCl_2 прилить 4–5 мл бромной воды, а затем раствор NaOH . Что получается? Написать уравнение реакции.

б) С полученного осадка по возможности полно слить жидкость, затем добавить к нему концентрированной HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Отметить его цвет, запах (*осторожно!*). Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет гидроксид никеля (III).

22. Получение аммиаката никеля (II)

К раствору сульфата никеля (II) прилить раствор аммиака до растворения образующегося вначале гидросульфата никеля (II) (цвет?). Отметить цвет полученного раствора аммиаката никеля (II). Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

1. Написать графическую формулу Fe_3O_4 . Солью какой кислоты можно считать это соединение?

2. Как влияет реакция среды на окисление соединений двухвалентного железа в растворе? Показать на примерах.

3. На какие ионы диссоциируют в водном растворе железоаммонийные квасцы? Как доказать это на опыте?

4. Написать уравнения реакций образования феррата калия при сплавлении Fe_2O_3 , KNO_3 и KOH .

5. Написать уравнение реакции окисления аммиака ферратом калия, имея в виду, что аммиак окисляется до свободного азота.

6. Показать на примере, что аммиачные комплексные соединения Co (III) более устойчивы, чем аналогичные соединения Co (II).

7. Написать уравнения реакций взаимодействия Ni_2O_3 с концентрированными HCl и H_2SO_4 .

8. Дать схемы строения комплексных солей $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.

9. Какую массу железа можно получить из 1 т красного железняка, содержащего 55% железа? Производственные потери составляют 5%.

10. Рассчитать теоретически возможную массу чугуна, содержащего 3% углерода и 3% других элементов, которую можно получить из 1 т железной руды, содержащей 80% железа?

11. Какой объем воздуха при $t = 18\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 100\text{ кПа}$ потребуется для окисления 4,6 г гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)?

8. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (семинарское занятие)

8.1 Простые вещества

Вопрос: Назовите отличительные характеристики в строении и свойствах металлов.

Материал для обсуждения.

Металлы подразделяются по электронному семейству на: s, p, d, f. На внешнем уровне металлов s, d, f-семейств находится по 2 электрона (исключением являются щелочные металлы – 1 электрон). Отличительной особенностью металлов являются:

- тип кристаллической решетки (гексагональная, кубическая объемноцентрированная, кубическая гранецентрированная, ромбическая и др.);
- температура плавления (самый легкоплавкий металл – Hg, $t_{\text{пл}} = -39\text{ }^{\circ}\text{C}$, самый тугоплавкий металл – W, $t_{\text{пл}} = 3380\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- плотность (самый легкий металл – Li, $\rho = 0,53\text{ г/см}^3$, самый тяжелый металл – Os, $\rho = 21,9\text{ г/см}^3$);
- электропроводность (высокая электропроводность характерна для Au, Ag, Cu, значительно ниже электропроводность Pb, Hg, и др.).

Наиболее химически активными металлами являются металлы s-семейства, затем – f, p, d.

Вопрос: Какие элементы периодической системы Д. И. Менделеева относятся к неметаллам?

К неметаллам в периодической системе относятся:

- элементы s-семейства – водород и гелий;
- элементы p-семейства – бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен, теллур, фтор, хлор, бром, йод, астат и все благородные газы.

8.2 Бинарные соединения

Вопрос: Какие соединения относятся к оксидам? Как различаются оксиды по свойствам, типу связи, по составу и степени окисления, растворимости, кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам?

Оксиды различаются по:

1. По агрегатному состоянию (газообразные – NO, жидкие – N₂O₃, твердые – CaO).
2. По кислотно-основным свойствам (кислотные – SO₂, амфотерные – Al₂O₃, основные – BaO).
3. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители – CrO₃, восстановители – CO, окислители-восстановители – MnO₂).
4. По составу (обычные – ZnO, двойные – KAlO₂, смешанные – Fe₃O₄).
5. По степени окисления (оксиды высшие – Mn₂O₇, низшие – MnO, промежуточные – MnO₂).
6. По растворимости (растворимые – Na₂O, нерастворимые – CdO, малорастворимые – MgO).
7. По типу связи (ионные – K₂O, ковалентные – SO₂).
8. Мономерные – CoO, полимерные – (Al₂O₃)_n.
9. Оксиды металлов – FeO, оксиды неметаллов – P₂O₅.
10. Оксиды солеобразующие – CaO, ZnO и несолеобразующие – NO, CO.

Бескислородосодержащие кислоты и соли:

Вопрос: Какие соединения относятся к бескислородосодержащим кислотам и солям? Напишите их формулы и дайте названия.

Кислоты:

1. Хлороводородная (соляная) – HCl.
2. Сероводородная – H₂S.
3. Иодоводородная – HI.
4. Бромоводородная – HBr.
5. Селеноводородная – H₂Se.
6. Теллуридоводородная – H₂Te.
7. Фтороводородная (плавиковая) – HF.
8. Азидоводородная – HN₃.

Соли:

Хлориды, бромиды, йодиды, фториды, сульфиды, селениды, гидриды, фосфиды, силициды, бориды, теллуриды, нитриды.

8.3 Сложные соединения

Вопрос: Какие соединения относятся к кислотам? Назовите отличительные свойства кислот.

Кислоты различаются:

1. По составу (кислородосодержащие – H_2SO_4 , бескислородосодержащие – H_2S , смешанные – H_2CS_3)
2. По силе (сильные – HNO_3 , средние – H_3PO_4 , слабые – H_2CO_3).
3. По растворимости (растворимые – H_2SO_4 , нерастворимые – H_2SiO_3 , малорастворимые – H_3BO_3).
4. По основности (одноосновные – HCl , двухосновные – H_2SO_4 , многоосновные – H_3PO_4).
5. По агрегатному состоянию (жидкие – H_2SO_3 , твердые – H_2SiO_3 , газообразные – $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).
6. По полимерности (мономеры – H_2SO_4 , полимеры – $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_9$).
7. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители – HClO_4 , восстановители – HI , окислители-восстановители – H_2SO_3).

Вопрос: Какие соединения относятся к основаниям, назовите их отличительные свойства?

Основания различаются:

1. По основно-кислотным свойствам (основные – NaOH , амфотерные – $\text{Zn}(\text{OH})_2$).
2. По растворимости (растворимые – KOH , нерастворимые – $\text{Mn}(\text{OH})_2$, плохорастворимые – $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
3. По агрегатному состоянию (жидкие – NH_4OH , твердые – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, газообразные – NH_3).
4. По типу связи (ионные – KOH , ковалентные – NH_3).
5. По основности (одно-, дву-, многоосновные – NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$).
6. По окислительно-восстановительным свойствам (окислители – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, восстановители – $\text{Mn}(\text{OH})_2$, окислители-восстановители – $\text{Mn}(\text{OH})_4$).

Вопрос: Как классифицируются соли, приведите примеры разных по составу солей?

Соли классифицируются по составу на:

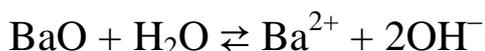
1. Средние – Na_2SO_4 .
2. Кислые – NaHCO_3 .
3. Смешанные – CaOCl_2 .
4. Основные – $(\text{CuOH})\text{Cl}$.
5. Двойные – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
6. Комплексные – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Химические свойства и получение сложных соединений

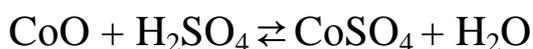
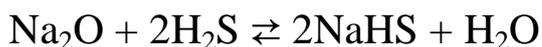
Вопрос: Какими свойствами обладают основные оксиды?

Материал для обсуждения:

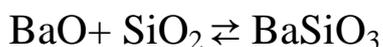
1. С водой взаимодействуют только основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, образуя растворимые основания – щелочи:



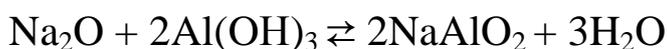
2. Основной оксид взаимодействует с кислотами, образуя кислую или среднюю соль и воду:



3. Основной оксид взаимодействует с кислотными и амфотерными оксидами образуя соль:



4. Основной оксид взаимодействует с амфотерными гидроксидами образуя соль и воду:



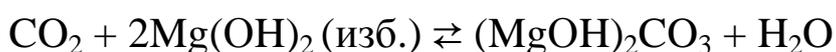
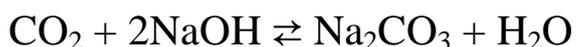
Вопрос: Какими свойствами обладают кислотные оксиды?

Материал для обсуждения:

1. Кислотные оксиды взаимодействуют с водой, образуя кислоты:



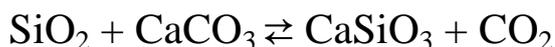
2. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, образуя соль и воду:



3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами, образуя соль:



4. Кислотные оксиды (*нелетучие*) взаимодействуют с солями, образуя соль и кислотный оксид (*летучий*):



NO, N₂O, CO – несолеобразующие оксиды инертны к воде.

Инертность по отношению к воде отмечается и у ряда оксидов металлов:

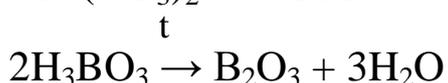
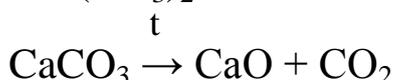


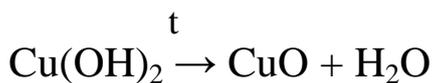
Амфотерные оксиды принадлежат, как правило, элементам – металлам, обладающим относительно высокой электроотрицательностью. Это оксиды: Al₂O₃, TiO₂, ZnO, Cr₂O₃, BeO.

Вопрос: Какими способами получают оксиды? Напишите уравнения реакций.

Материал для обсуждения:

Реакции разложения солей, кислот, оснований:





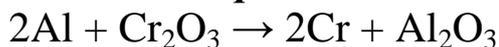
Реакции окисления:



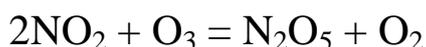
Разложение высших оксидов:



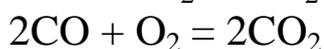
Металлотермия:



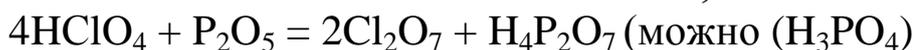
Окисление низших оксидов до высших:



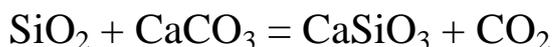
Доокисление оксидов:



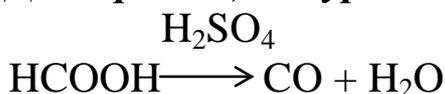
Взаимодействие кислот с оксидами, солями:



Вытеснение из соли более летучего оксида менее летучим:



Дегидратация муравьиной кислоты:

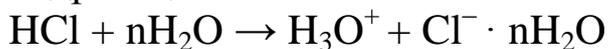


Вопрос: Какими свойствами обладают кислоты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Материал для обсуждения:

1. Диссоциация (ионизация)

гидратация



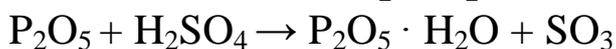
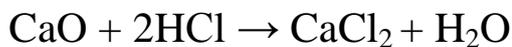
2. Растворимость:

– хорошо растворимые и неограниченно растворимые H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 ;

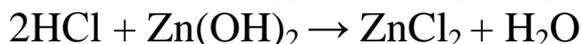
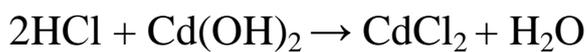
– плохо растворимые: H_3BO_3 ;

– нерастворимые: H_2SiO_3 .

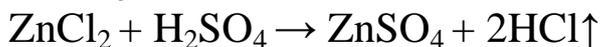
3. Взаимодействие с оксидами:



4. Взаимодействие с гидроксидами:



5. Взаимодействие с солями:



6. Взаимодействие с металлами:

концентрированной HCl

разбавленной H₂SO₄

HNO₃

HCl · HNO₃

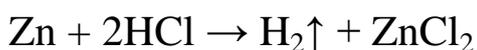
HNO₃ · HF

7. Взаимодействие с неметаллами:



Окислитель-
но-восста-
новительные
реакции

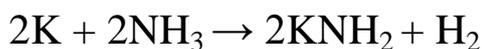
8. Окислительно-восстановительные свойства кислот:



Red Ox



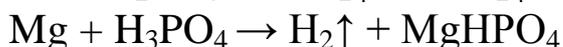
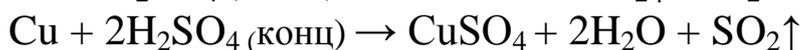
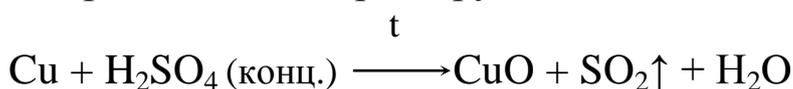
Ox Red



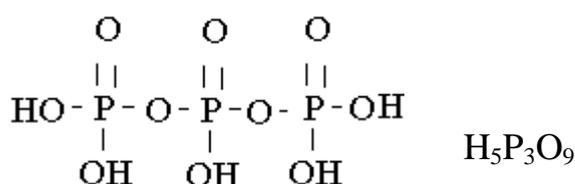
H₂⁺¹S⁺⁶O₄⁻² окислителем являются H⁺ и S⁺⁶, а O²⁻ – восстано-
вителем Zn + H₂SO₄ → H₂↑ + ZnSO₄/

В разбавленной серной кислоте окисление цинка протекает под воздействием иона H⁺, а с концентрированной серной кислотой металлы окисляются сульфат ионом, за счёт S⁺⁶ более сильного окислителя, чем ион водорода.

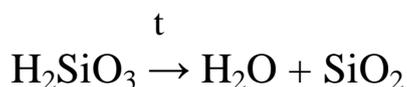
С серной кислотой реагируют: Re, Cu, Ge, Hg, Ag, C, S, B, Sb.



9. Конденсация кислот:



10. При нагревании некоторые кислоты разлагаются:



11. Действуют на индикаторы:

лакмус – красный

фенолфталеин – бесцветный

метилловый оранжевый – розовый

Вопрос: Как изменяются свойства галогеносодержащих кислот? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Материал для обсуждения:

НЭ	↓	сила кислот возрастает	↓	устойчивость уменьшается	↓	возрастают восстанови- тельные свой- ства
HF						
HCl						
HBr						
HI						
НЭО	↓	сила кислот уменьшается	↓	устойчивость уменьшается	↓	уменьшаются окислительные свойства
ClOH						
BrOH (слабее						
угольной)						
IOH						
НЭО ₂	↓	сила кислот уменьшается	↓	устойчивость уменьшается	↓	уменьшаются окислительные свойства
ClO(OH)						
BrO(OH)						
неизв.						
IO(OH) неизв.						

НЭО ₃	↓ сила кислот уменьшается ↓	устойчивость увеличивается ↓	↓ уменьшаются окислительные свойства ↓
ClO ₂ (OH)			
BrO ₂ (OH)			
IO ₂ (OH)			
НЭО ₄	↓ сила кислот уменьшается ↓	устойчивость увеличивается ↓	↓ уменьшаются окислительные свойства ↓
ClO ₃ (OH)			
BrO ₃ (OH)			
IO ₃ (OH)			

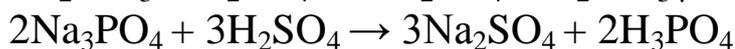
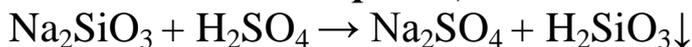
Вопрос: Назовите способы получения кислот. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Материал для обсуждения:

1. Из кислотных оксидов с водой:



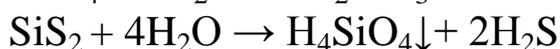
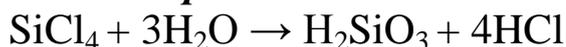
2. Обменными реакциями:



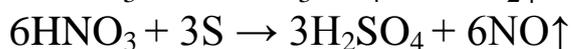
3. Реакции диспропорционирования:



4. Гидролиз:



5. Взаимодействие неметаллов с кислотами:

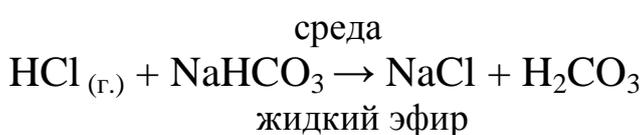


6. Взаимодействие водорода с неметаллом:

$h\nu$



Угольную кислоту удалось выделить в чистом виде при $t = -30^\circ\text{C}$ проводя реакцию обмена:



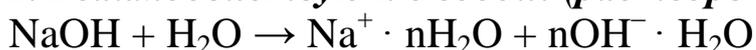
Кристаллы угольной кислоты при -30°C устойчивы, но как только t° поднимается, они быстро переходят в CO_2 и H_2O , при t°

комнатных условий от них остается лишь слабый водный раствор, содержащий $\approx 0,002\%$ неразложившейся угольной кислоты. Такой раствор знаком каждому из нас в виде газированной воды, только получают его насыщением воды углекислым газом.

Вопрос: Какими свойствами обладают основания? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

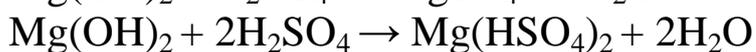
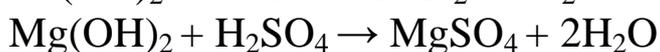
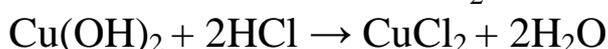
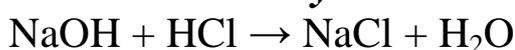
Материал для обсуждения:

1. Взаимодействуют с водой: (растворение и диссоциация)

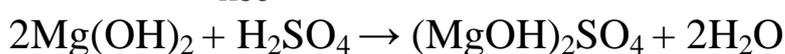


тв.

2. Взаимодействуют с кислотами: (реакция нейтрализации)

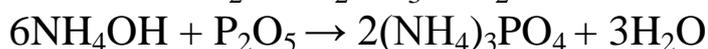
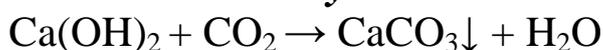


изб



изб

3. Взаимодействуют с оксидами:

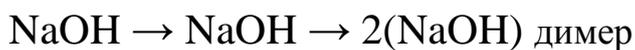


Щелочи очень агрессивны. Они разрушают стекло и фарфор за счет взаимодействия с диоксидом кремния:



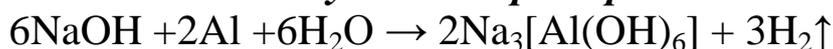
4. При нагревании термически стойки при высоких t^0 испаряются, димеризуются:

t

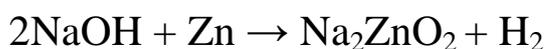


расплав

5. Взаимодействуют с амфотерными металлами:

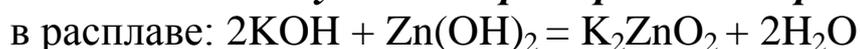


t



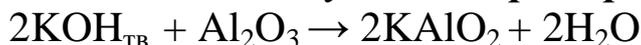
расплав

6. Взаимодействуют с амфотерными гидроксидами:

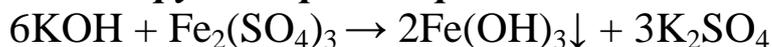




7. Взаимодействуют с амфотерными оксидами:



8. Реагируют с растворами солей:



9. Действуют на индикаторы

лакмус – синий

фенолфталеин – малиновый

метил.оранж – желтый

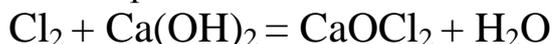
10. Взаимодействуют с неметаллами:



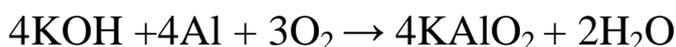
конц.



разб.



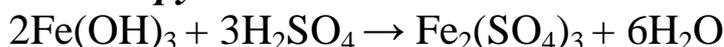
11. Взаимодействуют в присутствии кислорода почти со всеми металлами, кроме серебра, никеля, железа. Поэтому их обычно хранят в ёмкостях из пластмасс.



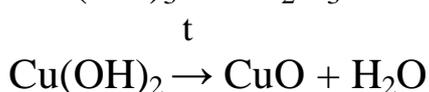
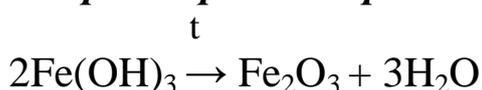
12. Реагируют с жирами с образованием мыла.

Вопрос: Назовите отличительные особенности нерастворимых оснований. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

1. Реагируют с кислотами:



2. При нагревании разлагаются:



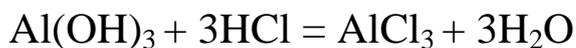
3. Реакции с растворами солей и кислотных оксидов не характерны.

4. Амфотерные гидроксиды не реагируют с неметаллами и металлами.

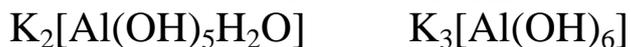
5. Амфотерные гидроксиды не реагируют с нерастворимыми основаниями.

Вопрос: Какими свойствами обладают амфотерные гидроксиды? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

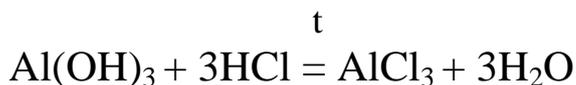
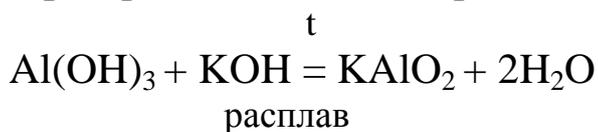
Материал для обсуждения:



комплекс $\text{K[Al(OH)}_4\text{(H}_2\text{O)}_2\text{]}$, в избытке щелочи могут быть:

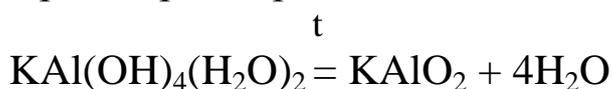


Амфотерные свойства твердых гидроксидов.



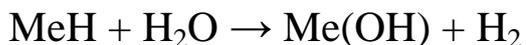
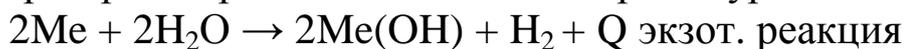
Твердофазные алюминаты типа KAlO_2

в растворе гидроксоалюминаты $\text{K[Al(OH)}_4\text{(H}_2\text{O)}_2\text{]}$

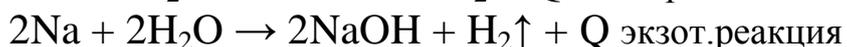
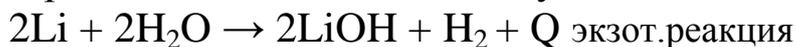


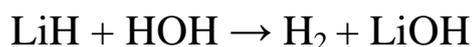
Амфотерные гидроксиды: Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Be(OH)_2 , Ge(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Mn(OH)_4

Вопрос: Какие способы получения оснований используют в лабораторной практике? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

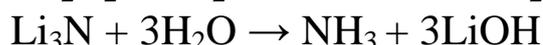
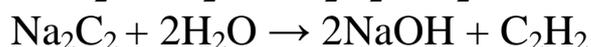
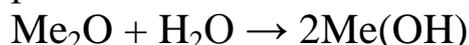


В лаборатории при изучении свойств металлов и их гидроксидов проводят реакции, в которых индикатором фенолфталеином или лакмусом определяют среду и отмечают, что наряду с водородом образуется щелочь, но синтезировать таким методом гидроксиды щелочных металлов нельзя, с точки зрения техники безопасности и дороговизны процесса. Так как сначала надо будет получить сам металл или гидрид, а это очень дорогой процесс, а затем их растворять в воде (быть не рачительным технологом). Эти реакции лишь подтверждающие образование щелочи, но на практике щелочи так не получают:

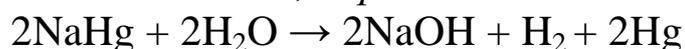




То же самое и относится к оксидам, пероксидам, карбидам и нитридам:



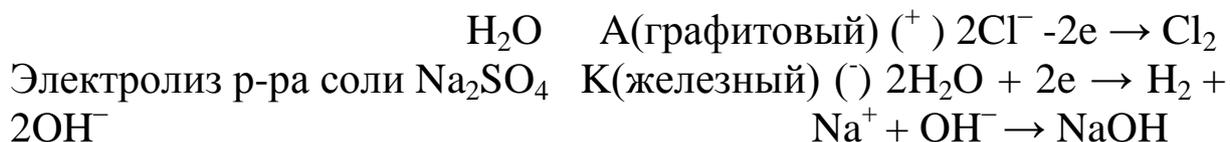
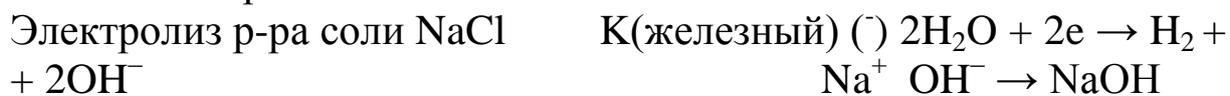
Амальгамный метод, это лабораторный приём возможного получения оснований, дорогой и не выгодный:



Вопрос: Какие способы получения оснований используются в промышленности.

Материал для обсуждения:

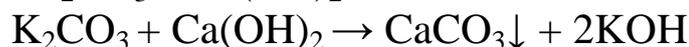
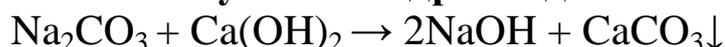
Электролизом соли можно получить гидроксиды щелочных металлов в промышленности:



Диафрагменный метод:



Самый дешёвый и широко применяемый промышленный способ получения гидроксидов калия и натрия:



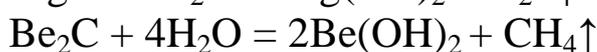
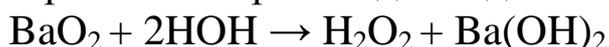
При хранении на воздухе твердые гидроксиды щелочных металлов поглощают воду и диоксид углерода, поэтому они содержат примесь карбонатов. Для очистки щелочи от карбонатов используют перекристаллизацию из этанола, в котором карбонаты щелочных металлов нерастворимы. От примеси воды избав-

ляются, высушивая щелочи при повышенной температуре в отсутствии диоксида углерода.

Вопрос: Назовите отличительные свойства в получении гидроксидов щелочноземельных металлов, бериллия и магния.

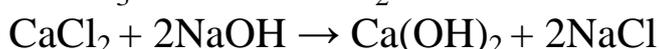
Материал для обсуждения:

В лабораторных условиях можно получить гидроксиды, но на практике в производстве данные методы не используются:



Получение гидроксида кальция – Ca(OH)₂

$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$ (дорогой метод, его не осуществляют)

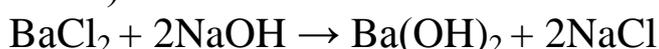


$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + Q$ экзот. реакция (гашение извести) применяют в строительстве.

Получение гидроксида бария – Ba(OH)₂:

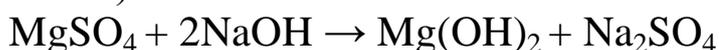
$\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2$ (дорогой метод, его не осуществляют в производстве)

$\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 8$ (дорогой метод, его не осуществляют)

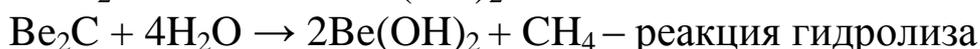
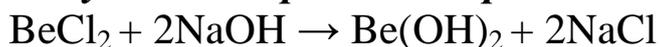


Получение гидроксида магния – Mg(OH)₂

$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2$ (дорогой метод, его не осуществляют)



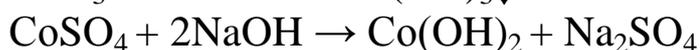
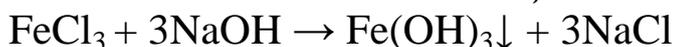
Получение гидроксида бериллия – Be(OH)₂

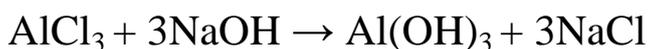


Получение нерастворимых гидроксидов:

Получение гидроксидов "d и "p" – переходных металлов:

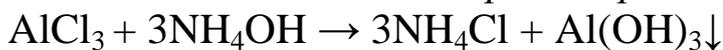
1. Взаимодействие соли со щелочью:



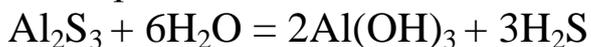


$\text{Cu(NH}_3)_4\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3$ (лабораторный)

2. *Взаимодействие соли с раствором аммиака:*



3. *Гидролиз соли:*



4. *Взаимодействие карбидов с водой:*



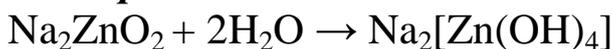
5. *Взаимодействие металла с раствором щелочи*

$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na[Al(OH)}_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ (для получения комплексного соединения)

Вопрос: Какие свойства характерны для солей? **Ответ** подтвердите уравнениями реакций.

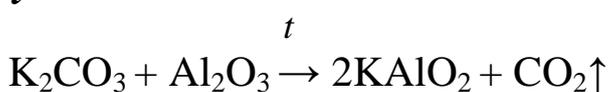
Материал для обсуждения:

1. *Гидролиз солей:*

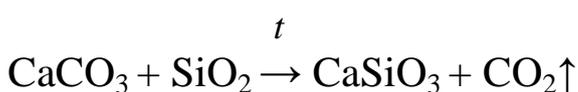


2. *Соли не взаимодействуют с основными оксидами*

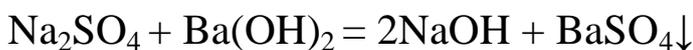
3. *При взаимодействии соли с амфотерными оксидами образуется соль и кислотный оксид*



4. *Соли взаимодействуют с кислотными оксидами нелетучими:*

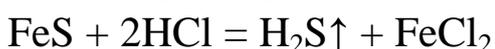


5. *Соли взаимодействуют с основаниями с образованием новой соли и основания:*

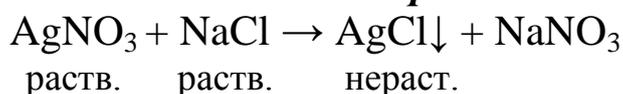


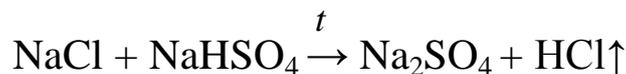
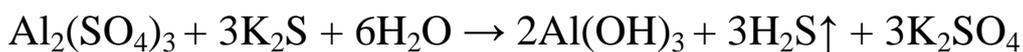
6. *Соли не взаимодействуют с амфотерными гидроксидами*

7. *При взаимодействии соли с кислотами образуется новая соль и кислота:*

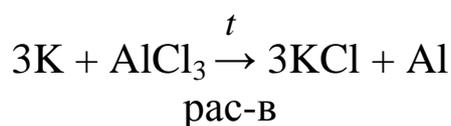
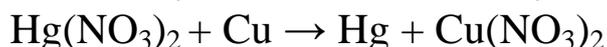
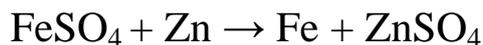


8. *Соль взаимодействует с растворимой солью с образованием нерастворимой соли, в результате реакции образуется осадок или слабый электролит*

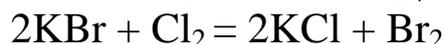
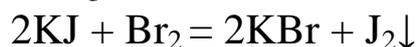
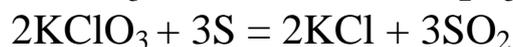
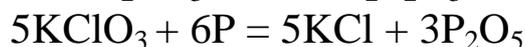




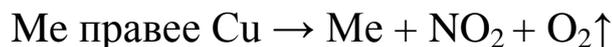
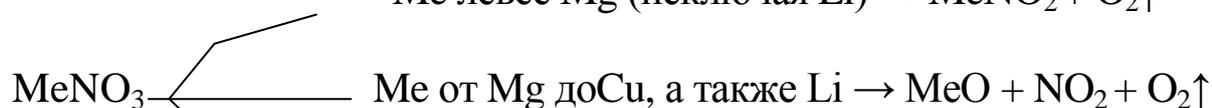
9. Соли взаимодействуют с металлами (реакция замещения активным металлом менее активного)



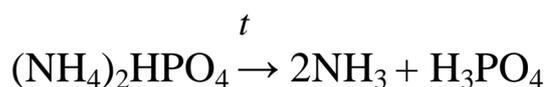
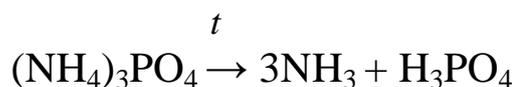
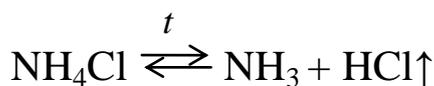
10. Соли взаимодействуют с неметаллами; это, как правило, окислительно-восстановительные реакции:

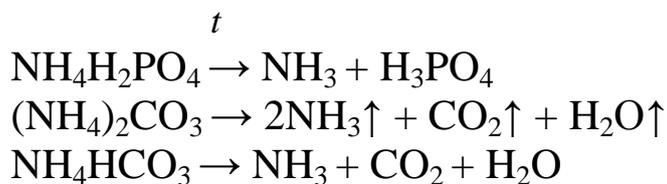


11. Соли подвергаются термическому разложению:

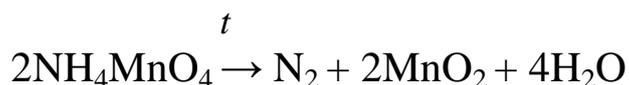
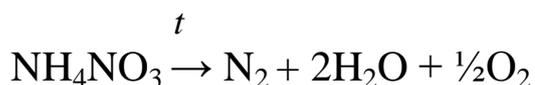
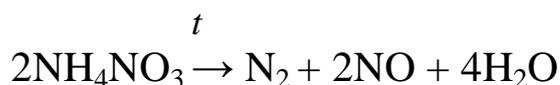
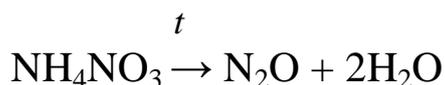
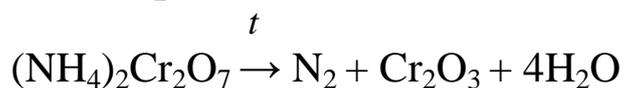


Многие аммонийные соли разлагаются с выделением аммиака и образованием соответствующей кислоты:



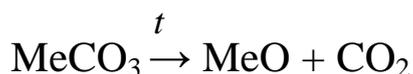


Некоторые соли аммония содержащие анионы-окислители разлагаются с выделением N₂, NO, NO₂:



Карбонаты щелочных металлов кроме карбоната лития не разлагаются при нагревании.

Карбонаты переходных металлов разлагаются при нагревании с образованием оксида металла и диоксида углерода:



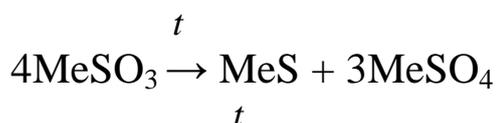
Карбонаты серебра и ртути разлагаются с образованием металла, диоксида углерода и кислорода:

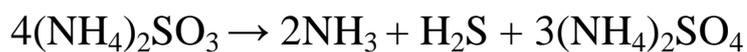


Все гидрокарбонаты разлагаются с образованием соответствующего карбоната:

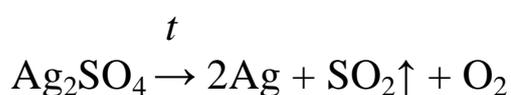
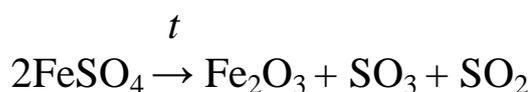


Соли могут участвовать в реакциях диспропорционирования:





Сульфаты могут термически разлагаться, однако, большинство реакций проходит с затруднением, при высоких температурах и длительно:



Гидросульфаты разлагаются с образованием дисульфатов:



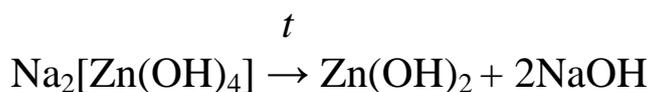
Дисульфаты разлагаются до сульфатов и оксида серы (VI):



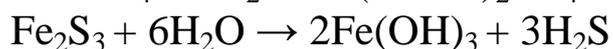
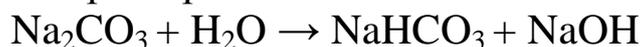
Разложение гидроксолей р-металлов происходит с образованием оксолей и воды:



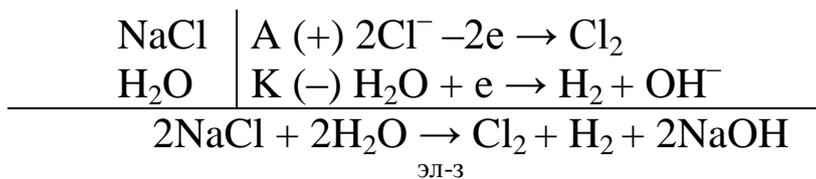
Разложение гидроксолей d-металлов происходит с образованием соответствующих гидроксидов:



К характерным свойствам солей относятся реакции гидролиза:



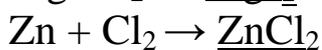
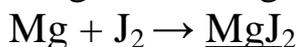
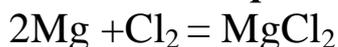
Соли подвергаются электролитической диссоциации под действием электрического тока. Электролиз солей:



Вопрос: Какие применяются способы получения солей? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Материал для обсуждения:

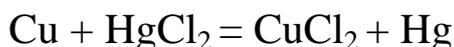
1. Действием металлов на неметаллы (теоретически, так как метод дорогой на практике):



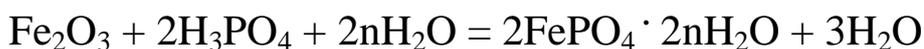
2. Действием кислот на металлы:

$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ в электрохимическом ряду до H₂. Таким путем получают разнообразные сульфаты и нитраты (Fe, Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag).

3. Действием металлов на соли: активный металл вытесняет из соли менее активный металл



4. Действием оксидов на кислоты, основания и кислотные оксиды:



$\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ – темно-сиреневые кристаллы;

$\text{FeH}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ – светло-розовые кристаллы;

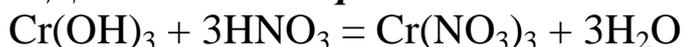
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ – ярко-розовые кристаллы;

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ – светло-розовые кристаллы

– кислотные оксиды с основаниями $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

– кислотные оксиды с основными оксидами $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

5. Действием гидроксидов на кислоты:



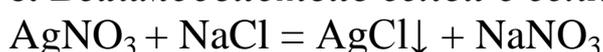
6. Реакцией нейтрализации:

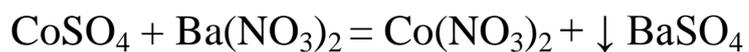


7. Взаимодействие солей с кислотами:

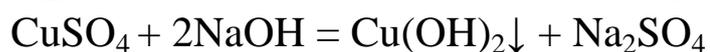


8. Взаимодействие солей с солями:

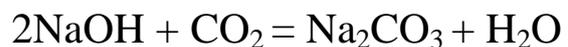




9. Взаимодействием солей с основаниями:



10. Кислые соли получают такими же способами, что и средние, но при других молярных соотношениях реагентов



2:1 – средняя соль



1:1 – кислая соль

Избыток кислоты, взаимодействуя со средней солью, переводит ее в кислую соль:



9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (семинарское и практическое занятие)

Вопрос: Назовите учёных, внёсших большой вклад в развитие координационной химии.

Материал для собеседования: Большой вклад в развитие координационной химии комплексных соединений внесли русские и советские ученые: Л. А. Чугаев, Н. С. Курнаков, И. И. Черняев, А. А. Гринберг, В. В. Лебединский, И. В. Тананавев, К. Б. Яцимирский, А. С. Карнаухов и др.

Лев Александрович Чугаев занимался проблемой замещения внутрисферных лигандов NO_2 и NH_3 в платиновых комплексах. Организовал лабораторию физической химии.

Илья Ильич Черняев изучал термическое превращение платиновых комплексов, установил ряд трансвлияния лигандов в комплексных соединениях платины (II).



А. А. Гринберг занимался проблемой цис- и трансизомерии лигандов в платиновых комплексах.

Вопрос: Назовите комплексные соединения живой и неживой природы.

Материал для собеседования: В настоящее время, как в живой, так и в неживой природе насчитывается гораздо больше комплексных, чем других соединений. Преобладающее большинство химических элементов содержится в органах и тканях животных и человека в виде комплексных соединений с белками и другими биополимерами. В организме человека в качестве лигандов в биологические комплексы входят органические соединения, которые называются биолигандами. Это: белки, аминокислоты, нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, нуклеопротеиды, азотистые основания, пептиды, жирные кислоты, углеводы, витамины, ферменты, гормоны, вода, желчные кислоты, кето- и оксикислоты и другие соединения.

Из большого числа комплексных соединений можно назвать биологические комплексы металлов с порфириновой системой: железопорфириновый комплекс – в гемоглобине крови, кобальто-

порфириновый комплекс – в витамине В₁₂, магниевопорфириновый комплекс – в молекуле хлорофилла.

Значительную часть природных минералов, в том числе многих силикатов и полиметаллических руд, также составляют координационные соединения.

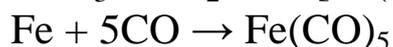
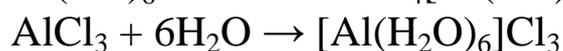
Вопрос: В чём сущность координационной теории комплексных соединений?

Материал для обсуждения: Понятие о комплексных соединениях, как о соединениях, где комплексообразователь присоединяет больше атомов (или групп атомов), чем это соответствует его валентности в простых соединениях, было введено в химию швейцарским ученым **Альфредом Вернером** в **1893** году.

Вернер говорил о координации некоторого числа заместителей около центрального атома, такие комплексные соединения называли **координационными соединениями**.

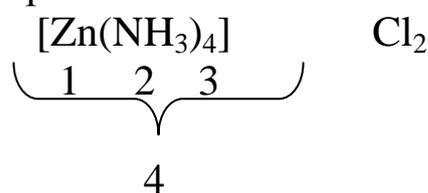
В настоящее время **комплексными соединениями** называются соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

Очень многие комплексные соединения получают из двух или трех веществ, часто из солей:



Комплексные соединения имеют совершенно отличные свойства от свойств исходных веществ.

Согласно теории Вернера, в большинстве комплексных соединений различают внутреннюю и внешнюю сферу.



5

1 – центральный атом

2 – лиганд

3 – координационное число

4 – внутренняя сфера

5 – внешняя сфера

Центральный ион или атом – называется **комплексобразователем**, а координируемые вокруг него молекулы или ионы противоположного знака – **лигандами** (или аддендами). Внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют внешнюю координационную сферу.

Число лигандов окружающих центральный ион, называется **координационным числом**.

Заряд центрального иона является основным фактором, влияющим на координационное число.

Наиболее распространенные координационные числа 6, 4, 8, 2.

Таблица 16

Зависимость координационного числа от заряда центрального иона

	Заряд центрального иона	Координационное число
+1	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$	2
+2	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$	4
	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	6
	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	8
+3	Au^{3+}	4
	$\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$	6
+4	$\text{Pt}^{4+}, \text{Pb}^{4+}$	6, 8

Если в комплексных соединениях степень окисления равна +1, +2, +3, +4, то такие соединения будут более устойчивы с координационными числами в 2 раза больше, например :

Степень окисления	Координационное число
+1	2
+2	4,6
+3	6,4,8
+4	8,6

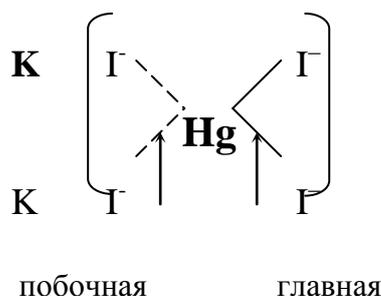
Способность к образованию комплексных соединений обусловлена положением элемента в периодической системе, то есть электронной структурой атомов.

Наибольшей комплексобразующей способностью обладают металлы d-, f- семейств. В направлении: d-, f-, p-, s- семейств происходит снижение комплексобразующей способности атомов, т. е. типичными комплексобразователями являются d-элементы.

Катионы этих металлов имеют переходные от 8 до 18 электронов на энергетическом уровне, легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя комплексные ионы.

Вопрос: Какова природа химической связи в координационных соединениях?

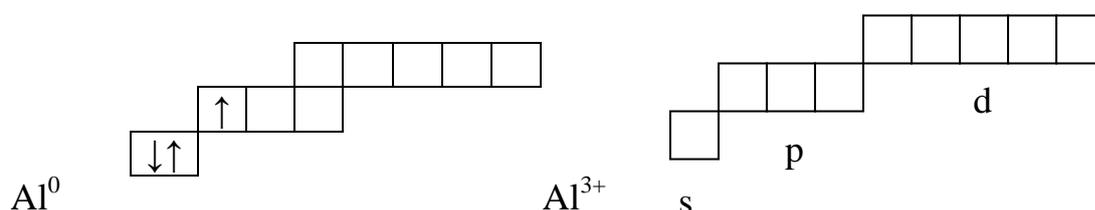
Материал для обсуждения: Химическую связь в ком-



плексных соединениях в свое время А. Вернер объяснял с помощью понятий о главной и побочной валентности (т.е. дополнительной, за счет d-перекрывания электронных облаков).

Более глубокое изучение строения атома позволяет объяснить природу химической связи в комплексных соединениях на основе теории координационной связи: в рамках метода валентных схем, теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

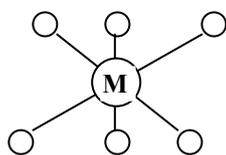
Согласно методу валентных связей (Полинг), координационные связи между комплексообразователем и лигандом образуются по донорно-акцепторному механизму, например: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$
 $\downarrow Al^0 \xrightarrow{-3e} Al^{+3}$



За счёт незаполненных электронами s-, p-, d-подуровней ион алюминия играет роль акцептора, молекулы воды играют роль донора электронных пар. При взаимодействии катиона Al^{3+} с молекулами воды происходит гибридизация одной s-, трех p- и двух d-орбиталей. В результате гибридизации в катионе Al^{3+} появляются шесть равных по энергии и одинаковых по форме sp^3d^2 ги-

бридных орбиталей, которые перекрываются с орбиталями шести молекул – лигандов, в результате обобществления электронных пар молекул воды образуется шесть σ -связей.

Теория валентных связей не дает ответы на многие вопросы, например, не объясняет:



- 1) существование искажённых октаэдрических структур;
- 2) чем определяется энергия и полярность связи;
- 3) как заряд иона и его электронное строение связаны с термодинамической устойчивостью комплексов;
- 4) чем обусловлена окрашенность многих комплексных соединений;
- 5) какие факторы определяют способность координационных сфер к быстрому и медленному обмену лигандов.

Вопрос: В чём сущность теории кристаллического поля?

Материал для обсуждения: Данная теория исходит из предположения о чисто ионной природе связи между комплексообразователем и лигандами.

Притяжение между комплексообразователем и лигандами обусловлено либо электростатическим взаимодействием положительно заряженного центрального иона с отрицательно заряженными лигандами, либо ион–дипольным взаимодействием центрального иона с полярными молекулами – лигандами.

Одновременно идет отталкивание лигандов друг от друга.

Наиболее устойчив комплекс при таком распределении лигандов вокруг центрального иона, при котором силы притяжения максимальны, а силы отталкивания минимальны.

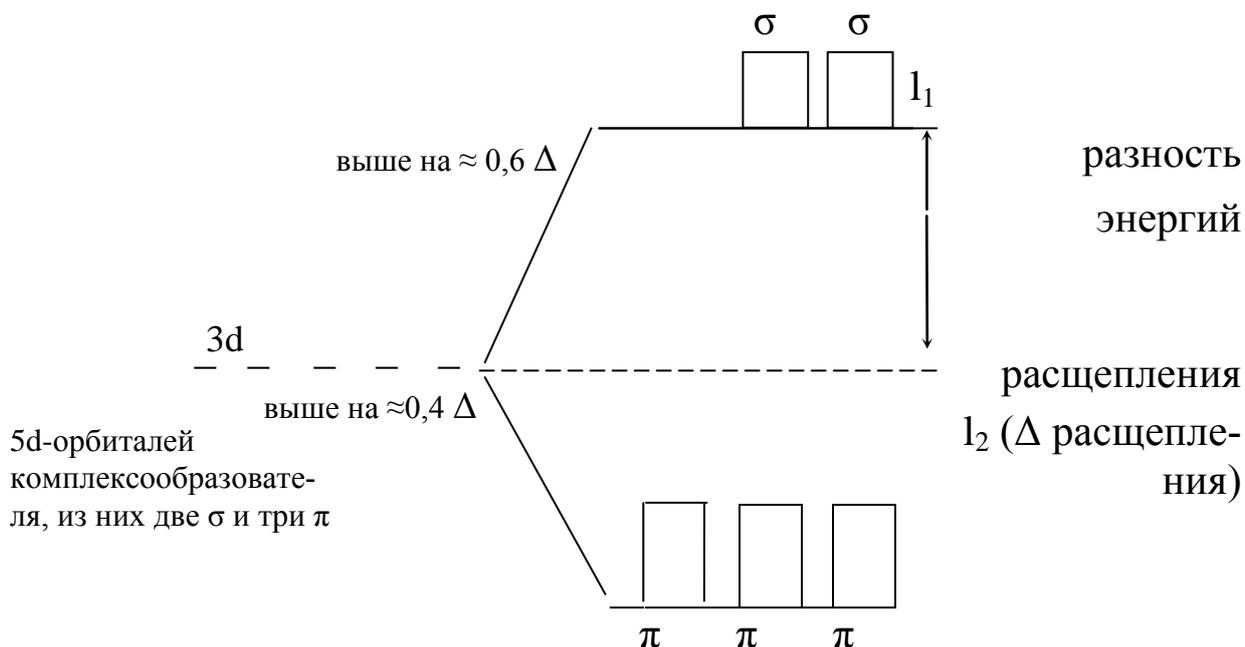
Теория кристаллического поля показывает, что устойчивость комплекса повышается, если происходит изменение электронной структуры комплексообразователя, у которого обычно внешние d-орбитали расщепляются.

Авторы теории кристаллического поля или теории поля лигандов: ученые Илзе, Хартман, Иергенсен, Коттон.

Теория кристаллического поля исходит из предположения о чисто ионной природе связи между комплексообразователем и лигандами, т.е. когда лиганд попадает в поле иона комплексообразователя, то происходит:

- притяжение лигандов к центральному иону без учета взаимодействия с d-электронами (эта энергия притяжения – E_1);
- притяжение лигандов с учетом их взаимодействия с d-электронами (E_2).

Таким образом, появление лигандов вызывает увеличение энергии d-подуровня со значения E_1 до E_2 , а это вызывает расщепление d-подуровня ещё на два подуровня:

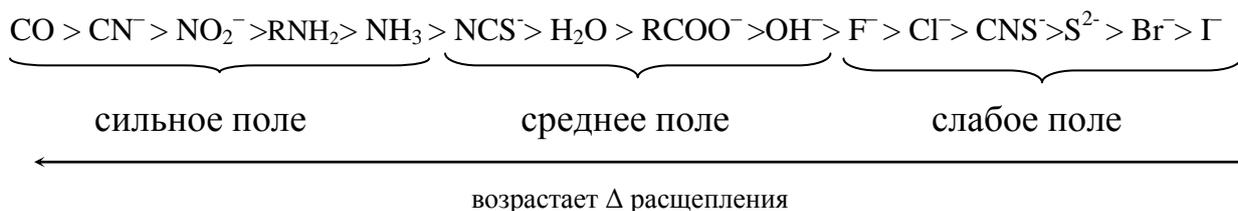


Разность энергий расщепления зависит от заряда иона металла и лиганда, а стабилизация комплекса зависит от $E_{\text{спарив. (p)}}$ и E_{Δ} , возможны следующие ситуации:

- 1) если $E_{(p)} < E_{\Delta}$, то
- 2) если $E_{(p)} > E_{\Delta}$, то и только шестой электрон идёт вниз на спаривание

Между подуровнями I_1 и I_2 в результате расщепления возникает разность энергий, Δ расщепления (энергия расщепления). Величина энергии расщепления колеблется в значительных пределах и определяется зарядом иона и природой лиганда.

Порядок уменьшения энергии расщепления в зависимости от природы лиганда образует спектрохимический ряд лигандов:



$$E_p < E_\Delta$$

$$E_p > E_\Delta$$

Важнейшим проявлением E_Δ расщепления является энергетическая стабилизация комплексов, их термодинамическое упрочнение, которое определяется:

- 1) положением лиганда в спектрохимическом ряду;
- 2) числом электронов на d-подуровне у иона комплексообразователя;
- 3) энергией спаривания электронов (p), т. е. энергией их взаимного отталкивания, если два электрона оказываются на одной орбитали.

В начале ряда находятся лиганды, создающие наиболее сильное поле, в конце лиганды, создающие слабое кристаллическое поле.

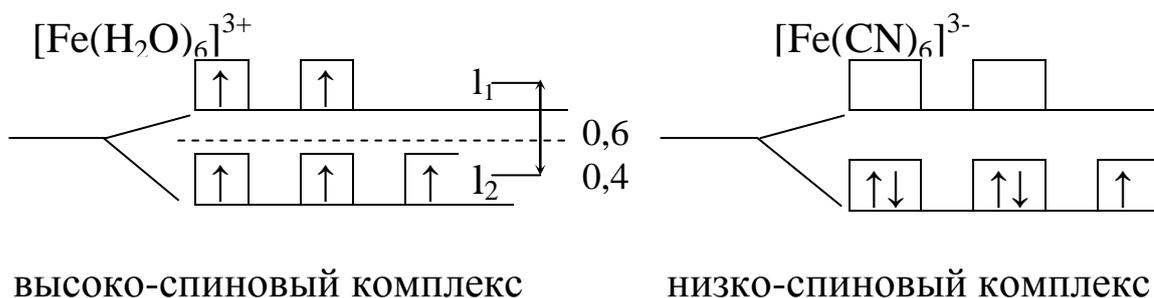
Величина энергии расщепления у катионов 3d-металлов колеблется от 418 кДж/моль для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, до 30 кДж/моль $[\text{CoI}_4]^{2-}$. У катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 163$ кДж/моль; у аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 418$ кДж/моль.

Заполнение d-подуровня может происходить по-разному, в зависимости от $E_{\text{спарив. (p)}}$ и E_Δ . Эта картина наглядно проявляется у катиона Fe^{3+} имеющего 5 электронов на d-подуровне. У этого катиона энергия спаривания электронов P равна ~ 360 кДж/моль, а энергия расщепления:

Δ расщ. для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 163$ кДж/моль т.е. $E_p > E_\Delta$ расщ.

Δ расщ. для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 418$ кДж/моль т.е. $E_p < E_\Delta$ расщ.

поэтому заполнение d-подуровня пойдет по-разному:



Как видно из приведенного примера, комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет высокий спин, обусловленный пятью неспаренными электронами, а спин у комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ низкий, так как у него неспарен единственный электрон. Если учесть, что верхний подуровень – 1_1 лежит, как правило, выше нерасщепленного $3d$ -подуровня на $\sim 0,6\Delta$ расщепления, а нижний – 1_2 ниже на $\sim 0,4\Delta$ расщ., то оказывается, что в аквакомплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия стабилизации равна 0, так как разность их $1_1 - 1_2 = 2 \times 0,6\Delta - 3 \cdot 0,4\Delta = 0$.

Напротив, у $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ энергия стабилизируется весьма сильно: в результате выигрыша от попадания пяти электронов на подуровень 1_2 и потерь в результате образования двух электронных пар она равна $5 \cdot 0,4 \cdot 418 - 2 \cdot 360 = 836 - 720 = 116$ кДж/моль. Эта энергия вносит значительный вклад в константу устойчивости $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Вопрос: Назовите какие факторы влияют на устойчивость комплексов.

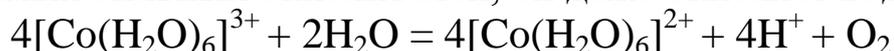
Материал для обсуждения:

1. Устойчивость комплексов одного и того же элемента – комплексообразователя, как правило, повышается с увеличением валентности (его степени окисления) и силы поля лиганда:

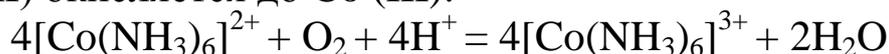


2. Образование комплекса стабилизирует более высокую степень окисления комплексообразователя, причем эта стабилизация тем существеннее, чем сильнее лиганд.

Например: кобальт (III) в аквакомплексе является одним из самых сильных окислителей, он даже окисляет воду:



В комплексе с более сильным лигандом – NH_3 – наоборот Co (II) окисляется до Co (III):



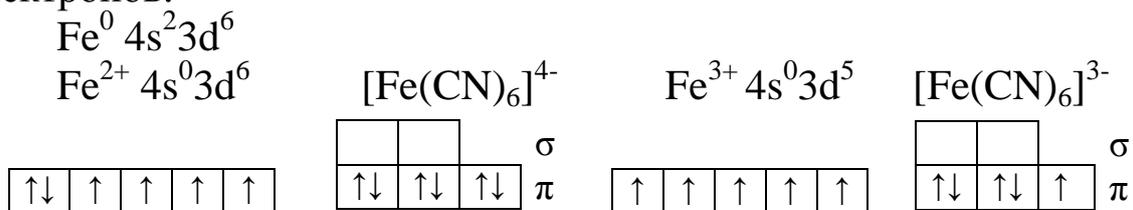
3. При образовании комплекса изменяются свойства лигандов. Как правило, повышается их реакционная способность вследствие ослабления их внутримолекулярных связей.

4. Скорость реакций, в которых участвуют комплексы переходных металлов, зависит от их электронного строения.

– Вступая в реакцию, сопровождающуюся хотя бы временным разрушением структуры комплекса электроны с МО должны вернуться на АО, это потребует затраты энергии. Чем больше эта затрата, тем больше энергия активации, тем реакция протекает медленнее.

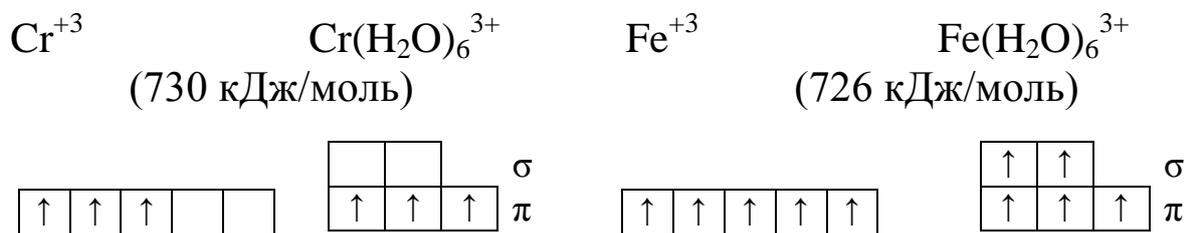
Энергия активации всегда больше в низкоспиновых комплексах.

– Если два низкоспиновых комплекса различаются числом электронов:



хотя ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ более стабилен, он значительно быстрее вступает в реакцию, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Если заряд и лиганды одинаковы у разных комплексообразователей, то эти комплексы одинаково прочны:



Эта схема показывает, что энергия активации реакций с участием хрома (III) должна быть значительно больше и реакция протекает медленнее. Действительно, для реакции замещения молекул воды на роданид-ион SCN^- в случае $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия активации реакции $E_a = 54 \text{ кДж/моль}$ и константа скорости при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ $k = 10^2$, в случае $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $E_a = 110 \text{ кДж/моль}$ и $k = 10^{-6}$.

– С пониженными скоростями реакций обмена лигандами связана возможность изомерии, так как термодинамическая стабильность разных изомеров различна, то возможность их одновременного существования связана с малыми скоростями взаимопревращений. Поэтому, например, существуют и цис- и транс-изомеры $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ у медленно реагирующих комплексов хрома (III) и отсутствуют у быстро обменивающихся лигандами высокоспиновых комплексов железа (III).

В отличие от простой электростатической теории эта теория оперирует с понятиями орбиталей и электронов локализованных только на центральном атоме. Эти орбитали теория кристаллического поля рассматривает отдельно от орбиталей лигандов, которые она полностью игнорирует. Согласно этой теории лиганды выступают как точечные заряды или как точечные диполи.

Вопрос: Разработана ли классификация комплексных соединений? Приведите примеры различных комплексных соединений.

Материал для обсуждения: Классификация комплексных соединений не разработана. По составу координационной сферы выделяют несколько распространенных классов комплексных соединений:

1. Аквакомплексы: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
2. Аммиакаты: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
3. Ацидокомплексы: $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$
4. Гидроксосоли: $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$
5. Полигалогениды: KI_3 , $\text{Sb}[\text{ICl}_4]$
6. Изо- и гетерополикислоты: $\text{H}_2[\text{CrO}_4 \cdot (\text{CrO}_3)]$, $(\text{NH}_4)_3^+ \text{H}_4^+ [\text{P}^{+5}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6^{-2}] \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и соли
7. Внутрикомплексные соединения.

Вопрос: Какие отличительные особенности номенклатуры комплексных соединений?

Материал для обсуждения: В катионных комплексах сначала, называют анион в именительном падеже, а затем комплексный катион, начиная перечислять лиганды в порядке увеличения их сложности: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диаммин серебро (I).

В анионных комплексах название начинают с комплексного аниона, сначала называют в нем лиганды с суффиксом «о». Затем называют ион-комплексообразователь с суффиксом «ат» и в конце дают название внешнесферному катиону в родительном падеже.

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ дицианоаргентат (I) калия

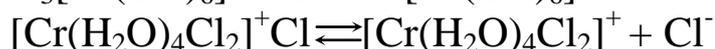
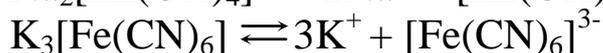
Нейтральные комплексы, внутрикомплексные соединения начинают называть с конца, называя лиганды и ион-комплексообразователь в именительном падеже:

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ тетрахлордиаммин платина (IV)

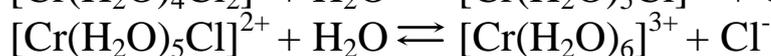
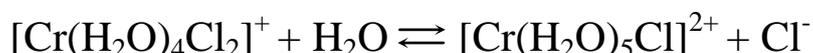
Вопрос: К какой силе электролитов относятся комплексные соединения, как диссоциируют комплексные соединения и их ионы?

Материал для обсуждения: Комплексные соединения относятся к сильным электролитам, а комплексные ионы слабо диссоциируют на ионы.

1. Диссоциация на ионы внешней и внутренней сферы:



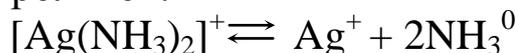
2. Диссоциация комплексного иона в водном растворе, как реакция замещения лигандов молекулами воды:



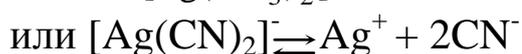
} Сольватационное
равновесие
(замена лигандов)

3. Устойчивость комплексных ионов в растворах:

Диссоциация комплексных соединений протекает по типу сильных электролитов, а комплексных ионов – по типу слабых электролитов:



$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 4 \cdot 10^{-7}$$



$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Величина констант диссоциации характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе, то есть является константой нестойкости комплексов. Чем менее устойчив комплекс в растворе, тем больше его константа нестойкости (диссоциации).

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}$$

Чем больше константа устойчивости, тем более устойчив комплексный ион.

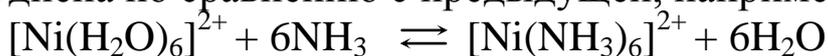
1. Образованию устойчивого комплекса способствует наибольший беспорядок в структуре продуктов относительно исходных веществ (т.е. комплексный ион тем более устойчив,

чем больше тепла выделяется при его образовании $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ (а энтропия – мера беспорядка)).

2. Наиболее устойчивы те комплексы, которые состоят из противоположно заряженных частиц, причем, чем больше заряд и меньше размер иона, тем устойчивее комплекс: (Fe^{+3}) и (Fe^{+2}).

3. Устойчивость комплексного иона зависит от природы лиганда:

Замена каждой последующей молекулы H_2O на лиганд затруднена по сравнению с предыдущей, например:

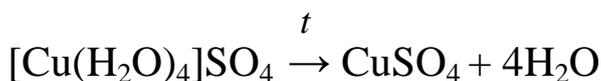
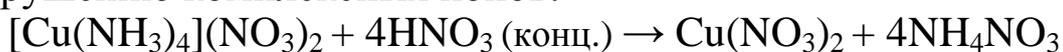


Ступенчатые константы равновесия равны:

$$K_1 = 5 \cdot 10^2; K_2 = 1,3 \cdot 10^2; K_3 = 4 \cdot 10^1; K_4 = 1,2 \cdot 10^1; K_5 = 4; K_6 = 0,8$$

Чем меньше молекул H_2O остается в комплексном ионе, тем меньше вероятность замены их молекулами NH_3 и больше вероятность обратного процесса. Комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ более стабилен, чем $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

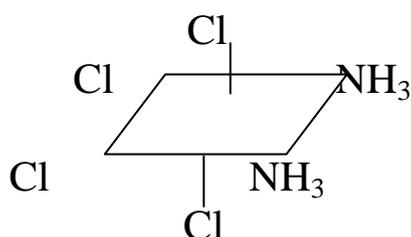
4. Нагревание, разбавление и добавление концентрированных кислот H_2SO_4 , HNO_3 и др. приводит к разрушению комплексных ионов:



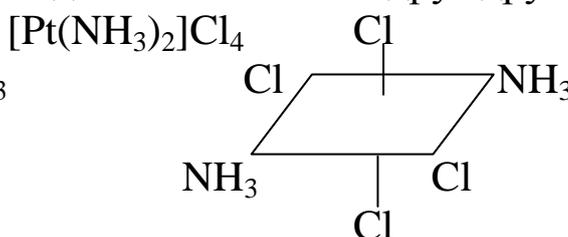
Вопрос: Какие виды изомерии характерны для комплексных соединений?

Материал для обсуждения:

1. Геометрическая (цис-транс) изомерия обусловлена различным положением лигандов относительно друг друга:



цис-изомер (оранжевый)



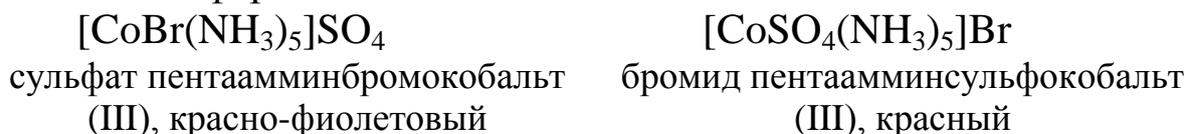
транс-изомер (желтый)

2. Гидратная изомерия обусловлена неодинаковым распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами комплексного соединения:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
хлорид гексааквохром (III),
фиолетовый

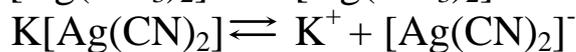
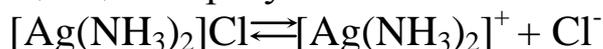
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
хлорид дихлоротетрааквохром (III),
темно-зеленый

3. Ионизационная изомерия обусловлена неодинаковым распределением кислотных остатков между внутренней и внешней сферами комплексного соединения:

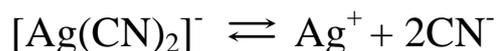


Вопрос: Как различаются комплексные соединения по устойчивости?

Материал для обсуждения: Комплексные соединения при диссоциации образуют комплексные ионы:

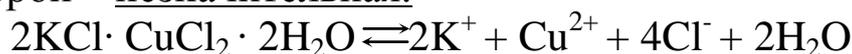


Комплексные ионы подвергаются последующей диссоциации:



Соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют двойными солями: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Принципиальной разницы между двойными и комплексными соединениями нет. В растворе двойной соли имеется некоторое количество комплексных ионов

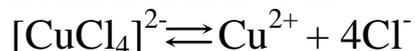
Двойная соль отличается от комплексной лишь тем, что диссоциация комплексного иона у первой – практически полная, у второй – незначительная.



двойная соль



комплексная соль



Диссоциация комплексных ионов зависит от концентрации: чем меньше концентрация продуктов распада, т. е. устойчивее комплекс, тем меньше его константа нестойкости.

Циклические комплексные соединения более устойчивы, чем нециклические, их еще называют хелатные координационные соединения.

Комплексы с высоким значением координационного числа неустойчивы, из-за увеличения размера иона комплексообразователя прочность связи ослабляется:

Ион	Радиус иона, нм	Энтальпия, кДж/моль
Cu^{+2}	0,08	2120
Fe^{+2}	0,08	1910
Mn^{+2}	0,091	1830
Sr^{+2}	0,120	1430

Устойчивость комплексов с ионной связью возрастает с увеличением заряда иона:

Энтальпия гидратации, кДж/моль:

Li^{+}	515
Mg^{+2}	1910
Al^{+3}	4640

Устойчивость комплексных ионов возрастает с увеличением степени окисления металла: Fe^{2+} и Fe^{3+} (более устойчив).

Прочность комплексных ионов, образованных металлами побочных подгрупп, выше прочности ионов, образованных металлами главных подгрупп.

Константа нестойкости уменьшается с увеличением силы лиганда.

Биологические комплексы являются непрочными соединениями: в присутствии растворителя, действия ферментов химические связи разрываются и образуются комплексные ионы, активность которых значительно выше, чем комплексных соединений.

Вопрос: Большинство комплексных соединений окрашено; от чего зависит окраска комплексных соединений?

Материал для обсуждения: Подавляющее большинство комплексных соединений окрашено – так распорядилась природа в процессе эволюции. От чего зависит окраска? Оказывается, окраска зависит от воспроизводящего.

Цвет комплексного соединения зависит от лиганда:

$[\text{CrCl}_6]^{3-}$ – зелёный

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – фиолетовый

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – желтый

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ – бесцветный

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – синий

Какого цвета ион Cu^{2+} некорректно спрашивать, т. к. цвет зависит от лиганда.



У аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ водные растворы солей Fe^{3+} практически бесцветные, растворы, содержащие гексааноферрат (III) – ионы, окрашены в желтый цвет с оранжевым оттенком, т. е. вещество поглощает какую-то часть видимого света, а оставшая часть отраженного или пропущенного спектра образует так называемый дополнительный цвет, создающий окраску вещества в кристаллическом состоянии или в растворе.

Вопрос: Какие факторы влияют на свойства комплексного иона?

Материал для обсуждения: Время жизни комплексного иона зависит от свойств иона комплексообразователя и свойств лиганда:

Влияние лиганда:

1. Электронодонорные свойства лиганда.
2. Сила поля лиганда. Константа нестойкости уменьшается с увеличением силы лиганда.
3. Влияние лигандов друг на друга внутри комплексного иона.
4. Влияние растворителя (водная, спиртовая, кислотная, щелочная среда).
5. Структура лиганда (циклические, ациклические)
6. Концентрация и температура, при которой идет комплексообразование.

Влияние иона-комплексообразователя:

1. Электроноакцепторные свойства иона.
2. Заряд иона. Устойчивость комплексов с ионной связью возрастает с увеличением заряда иона.
3. Размер радиуса.
4. Координационное число иона комплексообразователя. Комплексы с высоким значением Кч. неустойчивы, из-за

увеличения размера иона комплексообразователя прочность связи ослабляется.

Вопрос: Приведите примеры наиболее распространённых лигандов.

Материал для обсуждения приведён в таблице:

нейтральные молекулы	CO – карбонил NH ₃ – аммин H ₂ O – аква NO – нитрозил
положительные ионы	NH ₂ NH ₃ ⁺ – гидразиниум NO ⁺
отрицательные ионы	F ⁻ – фторо Cl ⁻ – хлоро OH ⁻ – гидроксо CN ⁻ – циано NO ₂ ⁻ – нитро, NO ⁻ – нитрозо O ²⁻ – оксо
хелатообраз. лиганды	CO ₃ ²⁻ – карбонато C ₂ O ₄ ²⁻ – оксалато NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ ⁻ – этилендиамин

Вопрос: Назовите общие способы получения комплексных соединений, приведите примеры.

Материал для обсуждения: Комплексные соединения можно получать всеми известными методами получения сложных соединений.

1. Основание с кислотой



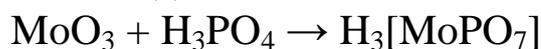
2. Основание с основанием



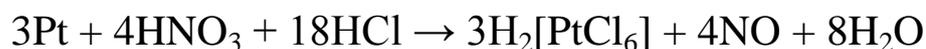
3. Кислота с кислотой



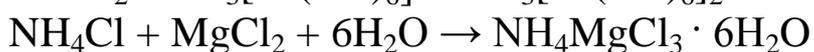
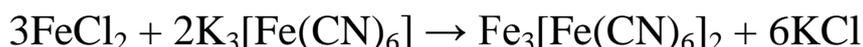
4. Оксид с кислотой



5. Металл с кислотами



7. Соль с солью

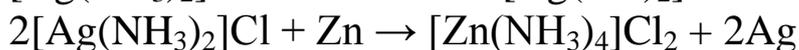


8. Соль с водой

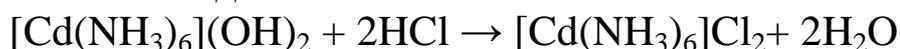


кислота с водой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

9. Разрушением одного комплекса можно получить другой

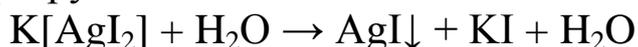


10. Взаимодействие с кислотой

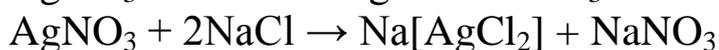
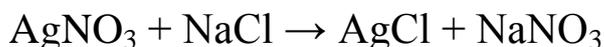


Некоторые особенности при получении комплексных соединений:

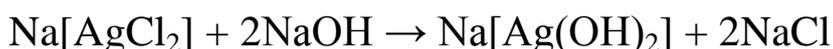
– при разбавлении водой некоторые комплексные соединения разрушаются:



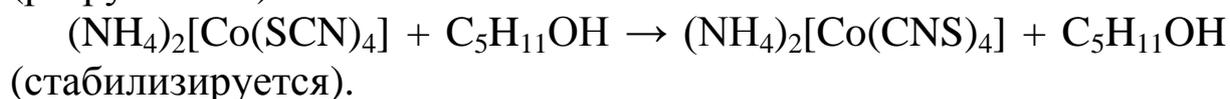
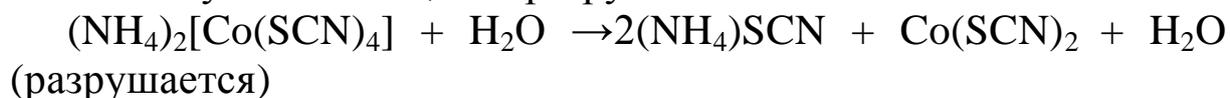
– при синтезе надо учитывать концентрацию исходных солей и их соотношение:



– более активный лиганд с сильным полем вытесняет менее активные со слабым полем



– в присутствии других соединений комплекс становится или более устойчивым, или разрушается:

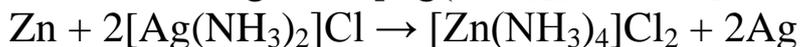
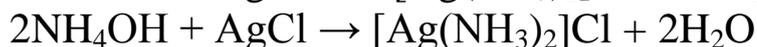


Способы синтеза комплексных соединений:

I. Аквакомплексы характерны для соединений прочно удерживающих кристаллизационную воду в первичной зоне гидратации, чаще всего это кристаллогидраты. Получают их приготовлением насыщенного раствора соли с последующей перекристаллизацией и высушиванием в эксикаторе до постоянной массы (в случае получения другого цвета возможна гидратная

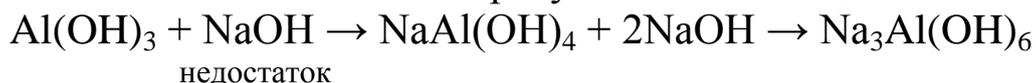
изомерия). Если нет исходной соли, то получают ее из оксида, карбоната, нитрата или другого вещества действием кислоты, полученный раствор отфильтровывают, перекристаллизовывают и осадок подсушивают.

II. Аммиакаты: синтез ведут с участием аммиака или его гидроксида с кислотами, солями, основаниями:



Более устойчивы аммиакаты платины, кобальта и других платиновых металлов.

III. Гидроксоли: синтез ведут действуя щелочью на соль или гидроксид металла, при меньшем избытке щелочи ведут синтез гидроксолей типичных амфотерных гидроксидов, для гидроксидов с более основными свойствами требуется избыток щелочи.



избыток

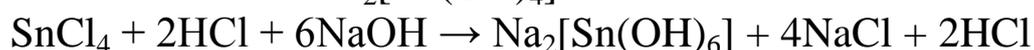
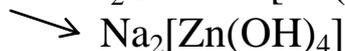
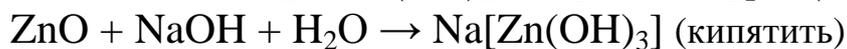
Выделение гидроксолей из раствора представляет значительные трудности. Применение различных органических осадителей, спиртов, малоэффективно, т.к. обычно происходит частичное гидролитическое расщепление продуктов реакции.

Для выделения гидроксолей часто применяют охлаждение из горячих концентрированных растворов с последующим фильтрованием. Многие анионы гидроксолей дают с ионами щелочноземельных металлов плохо растворимые соли, поэтому соли этих металлов часто применяют для выделения гидроксолей из растворов.

Подавляющее большинство гидроксолей от действия карбонатов щелочных металлов разлагается и образуются карбонаты соответствующего металла, поэтому для работы нужно использовать очень чистые щелочи, не содержащие карбонат-ионы.

Гидроксоли обычно удерживают некоторое количество щелочи и отмыть ее без разложения продукта удается только в отдельных случаях.

Для высушивания отфильтрованных продуктов наиболее удобны пористые пластинки из обожженной глины. Продукт раскладывают на пластинке тонким слоем, избыточная щелочь постепенно впитывается пластинкой.



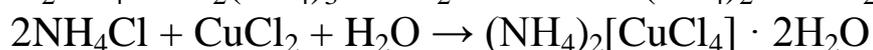
IV. Ацидокомплексы: в их состав входят катионы двух различных металлов и анионов одной кислоты, иногда их называют двойными солями, хотя это зачастую не соответствует действительности. Так как, например, в соединении $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, если синтез вести при низких температурах и в неводном растворителе, то квасцы могут не уступить по устойчивости многим истинным комплексным соединениям.

Получают комплексы такого типа соединением двух простых солей, при этом нужно учитывать растворимость солей, термодинамику процесса. При получении малоустойчивых комплексов иногда изменяют условия или вводят другой внешнесферный катион, так как чем больше ионность связи внешнесферный катион – комплексный анион, тем устойчивее анионный комплекс и тем легче получается комплексное соединение. Известно, что в ряду одновалентных металлов вероятность образования более ионной связи изменяется в последовательности:

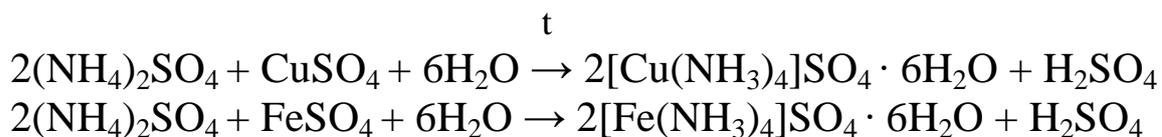


Поэтому наиболее устойчивыми являются цезиевые и рубидиевые ацидокомплексы, чем натриевые или литиевые. В водных растворах неизвестны квасцы с литием, натрием.

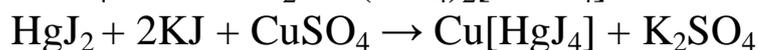
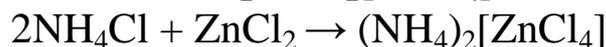
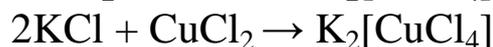
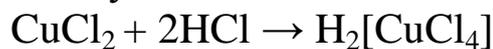
Если же упрочняется внутренняя связь лиганда с центральным катионом, то природа внешнесферного катиона начинает играть меньшую роль, тогда в качестве внешнего катиона может выступать Na^+ и Li^+



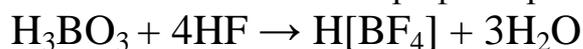
– получение комплексных солей с участием сульфат-ионов SO_4^{2-} :



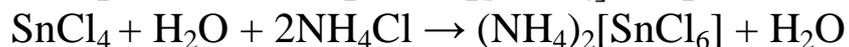
– получение галогенокислот и солей:



профильтровать



Тетрафторо-
борная к-та



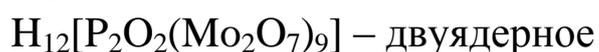
V. Гетерополикислоты и их соединения. Гетерополиисоединения составляют большую группу многоосновных кислот и их солей с комплексными анионами сложного состава. Анионы гетерополиисоединений могут содержать в качестве комплексообразователей элементы побочных подгрупп периодической системы или большинство кислотообразующих элементов главных подгрупп, за исключением: N, O, F, Cl. Особенно много гетерополиисоединений образуют элементы IV и V групп, а именно кремний и фосфор, например: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Устойчивость гетерополиисоединений зависит от радиуса центрального атома. С увеличением размера центрального атома устойчивость комплекса уменьшается.

Часто в состав гетерополиисоединений входят молекулы оксидов лишь одного металла, хотя получены гетерополиисоединения, содержащие оксиды различных металлов.

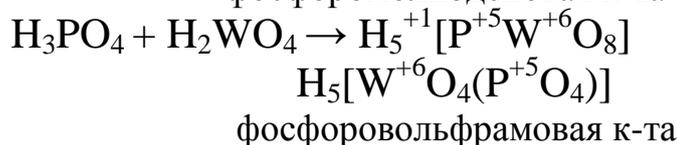
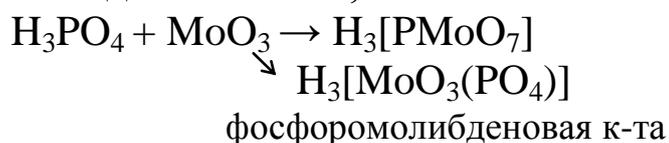


В зависимости от числа комплексообразующих атомов гетерополиисоединения подразделяют на одно-, дву- и многоядерные соединения:

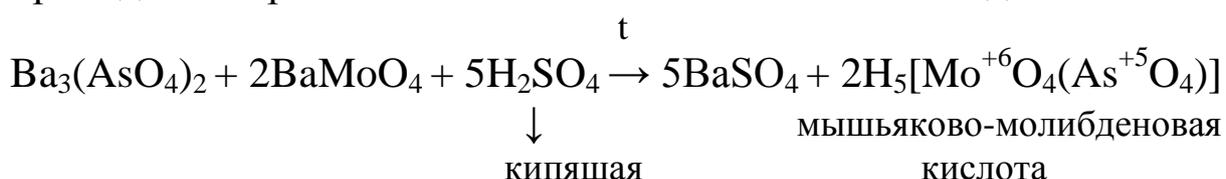


Несмотря на сложность в составе, способы получения их просты:

1. Прямой синтез из свободных кислородосодержащих кислот и оксидов металлов, а также из свободных кислот:

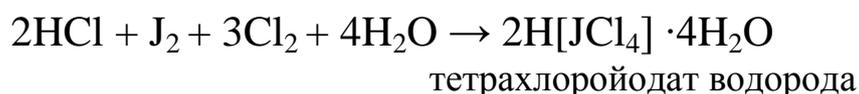


2. Соединение солей мышьяковой и молибденовой кислот приводит к образованию сложного комплексного соединения:



VI. Полигалогениды. В состав полигалогенидов входят несколько галогенидов или галогенид один, но в разной форме: в виде Cl^- или Cl_2 .

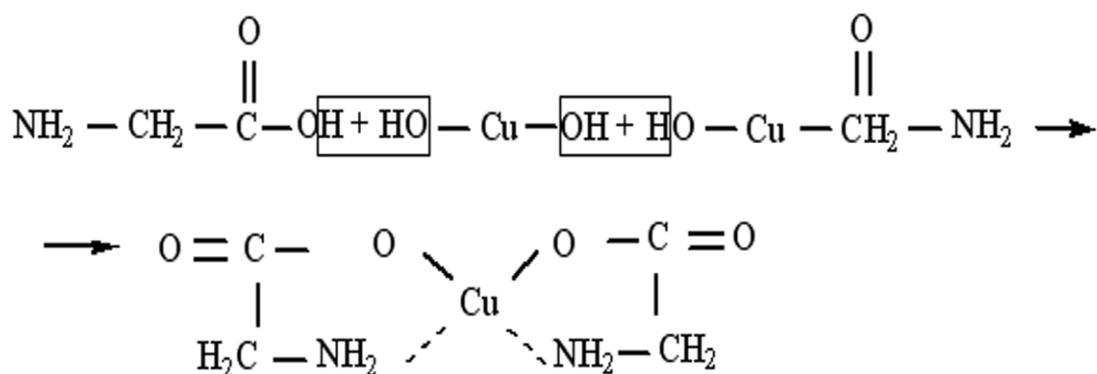
Получают их прямым синтезом:



Через концентрированный раствор HCl пропускают (ток Cl_2) до растворения суспензии, затем раствор охлаждают.

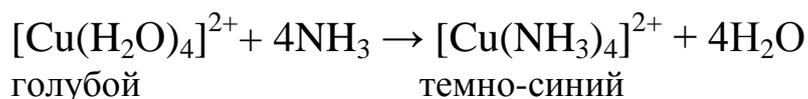
VII. Внутрикислотные органические соединения.

При взаимодействии аминокислоты (глицина) с гидроксидом меди получается комплексное соединение глицерат меди:

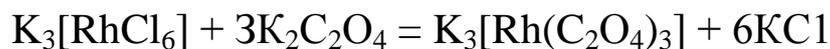


Витамин В₁₂ (C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo) образуется за счёт иона-комплексообразователя Co²⁺. В состав растительного пигмента хлорофилла входит ион-комплексообразователь Mg²⁺, а гемоглобина крови – ион-комплексообразователь Fe²⁺.

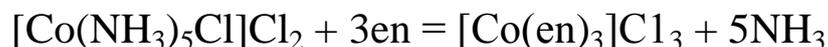
Реакции замещения лиганда во внутренней сфере комплексного иона в водных растворах. Это самый распространенный метод получения комплексных соединений, основанный на замещении одного лиганда другим. Например, при замещении молекул воды в тетрааквакомплексах меди (II) аммиаком получают тетрааммиакаты указанного металла:



Реакции замещения обычно идут медленно, поэтому часто приходится ужесточать условия получения. Так, чтобы получить триоксалат родия, раствор гексахлорида этого металла с избытком оксалата калия следует нагревать в течение 2–3 ч примерно при 100 °С:



Нагревание необходимо и при получении этилендиаминных (en) комплексов кобальта (III):



Расположив лиганды в порядке увеличения константы реакции образования комплекса, получим ряд активности реакции вытеснения лигандов, в котором каждый предыдущий лиганд вытесняет последующий. Такие ряды – разные для каждого иона-комплексообразователя. Например, для Pt²⁺ и Pt⁴⁺ ряд активности лигандов имеет вид

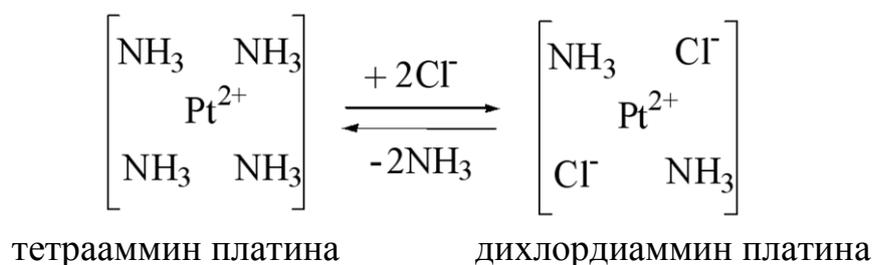


При вытеснении лигандов необходимо создавать избыток реагента. Систематическое исследование процессов замещения лигандов в комплексе показало, что в зависимости от порядка прибавления различных лигандов можно получить комплексы разной изомерии (*транс*- или *цис*-изомеры).

Например, если прибавлять амины к комплексным соединениям типа [PtX₄]²⁻ (где X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, CN⁻, NO₂⁻), образуются *цис*-изомеры (правило Пейроне). Получают *цис*-

изомеры дихлородиамминплатины (II) при действии аммиака на тетрахлорид платины (II):

Если галогеноводороды прибавлять к аммиакатам, образуются, наоборот, транс-изомеры (правило Йергенсена). Так, при замещении аминных групп в комплексных соединениях платины (II) хлорид-ионами образуются транс-комплексы:



Реакции ионного обмена для получения нерастворимых комплексных соединений. В аналитической химии накоплен большой опыт осаждения катионов и анионов соответствующими комплексными ионами. Очень часто, когда в процессе синтеза возникают комплексные ионы, являющиеся катионами или анионами, производными от одного и того же иона металла, они взаимно осаждаются. Комплекс осаждается в том случае, когда комплексный ион и ион-осадитель имеют близкие радиусы. Кроме того, растворимость осаждаемого комплексного соединения будет тем выше, чем больше заряды ионов. Эти закономерности подтверждаются теоретическим рассмотрением причин, приводящих к изменению растворимости комплексных соединений.

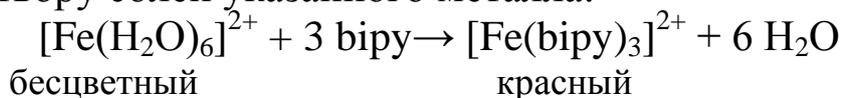
Осаждение ионных соединений из водного раствора легче всего осуществляется при комбинациях маленький катион-маленький анион и крупный катион-крупный анион. В первом случае наблюдается большая энергия кристаллической решетки, во втором – малая энергия гидратации. Для осаждения комплексных соединений требуется, чтобы энергия решетки была больше, чем энергия гидратации. Таким образом, комплексные ионы, которые имеют крупные размеры, легче всего осаждаются из водного раствора большими противоионами.

Реакции присоединения и замещения в неводных средах. Если лиганды нерастворимы в воде, для синтеза комплексов используют неводные среды (эфир, спирт, диметилформамид и другие органические растворители). Так, при получении амминных комплексов хрома (III) применяют, в частности, эфирно-спиртовые растворы

аминов, которые смешивают с безводными солями хрома, приготовленными в том же растворителе. В водных растворах амминные комплексы хрома (III) не образуются. Некоторые *цис*-амминные комплексы хрома (III) получаются при использовании в качестве растворителя диметилформаида (ДМФ):

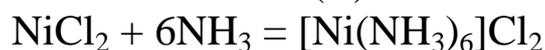


Иногда синтез ведут в смешанной водно-неводной среде. Так, для получения комплексов железа (II) с *о*-фенантролином или дипиридином (bipy) их спиртовой раствор добавляют к водному раствору солей указанного металла:



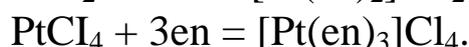
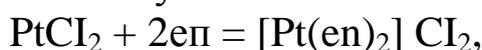
От примесей маточного раствора выделяющиеся осадки чаще всего отмывают не водой, а спирто-эфирной смесью. Это позволяет уменьшить потери при промывании и быстро высушить осадок.

Для синтеза комплексов можно использовать безводные соли и жидкий лиганд, взятый в избытке. Метод применим для синтеза аммиакатов и аминов металлов и основан на том, что жидкий аммиак добавляется к соли и проводится затем последующее выпаривание этого неводного растворителя при невысоких температурах (<100 °C). Таким способом получают фиолетовые кристаллы гексааммиаката никеля (II):



Жидкий аммиак используют для того, чтобы избежать осаждения гидроксидов.

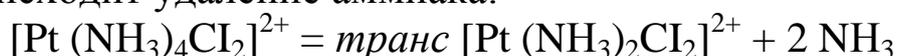
Аналогично можно получать комплексы с этилендиаммином:



Получение комплексных соединений путём термической диссоциации твердых комплексов. Обнаружено, что при нагревании твердых комплексов из внутренней координационной сферы часто удаляются вода или другие лиганды.

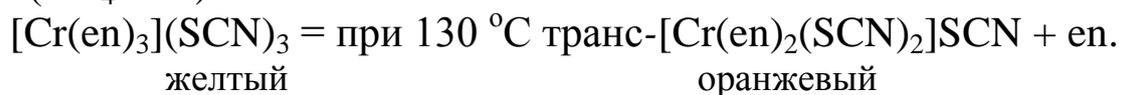


При нагревании комплекса дихлоротетрааммин платины (IV) происходит удаление аммиака:

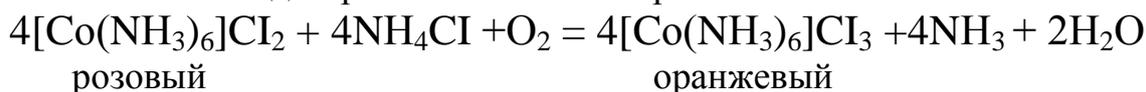
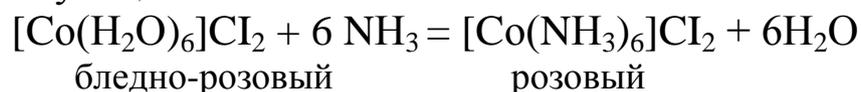


Термическое разложение – наилучший метод получения *транс*-изомеров $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2] \text{SCN}$; основан на удалении этилендиамина

из твердого $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ при небольшой добавке роданида аммония (NH_4SCN):



Реакции окисления – восстановления при комплексообразовании. Получение многих комплексов часто сопровождается реакцией окисления – восстановления. Так, исходным реагентом для приготовления сотен комплексов кобальта (III) всегда служит соответствующая соль двухвалентного металла. Синтез соединений кобальта (III) осуществляется через быстро идущие реакции между Co^{+2} , который затем окисляется в соответствующий Co^{+3}



Процесс обычно идет медленно, для ускорения необходимо применять катализаторы, например, древесный уголь.

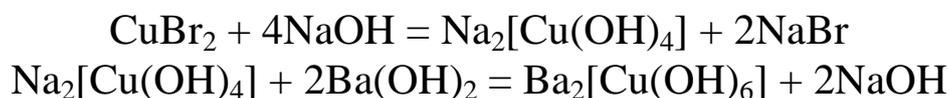
Методы выделения и осаждения комплексных соединений из растворов. Для выделения из растворов комплексных соединений используют приемы, аналогичные при выделении солей:

1. Выпаривание растворителей или охлаждение концентрированной реакционной смеси в бане со льдом и солью при $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Добавление неводного растворителя, смешивающегося с водой, но не растворяющего комплекс.

Получение индивидуальных комплексов

Получение гексагидроксокупрата (II) бария. В конической колбе смешивают 100 мл 50% NaOH, охлажденного до $5 \text{ }^\circ\text{C}$, с 2,5 г бромида меди (II), растворенной в 25 мл воды. Смесь нагревают до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и отфильтровывают от небольшого количества оксида меди через воронку с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат нагревают в колбе с обратным холодильником до $130 \text{ }^\circ\text{C}$ и добавляют через складчатый фильтр горячий раствор 15 г гидроксида бария [в расчете на $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] в 15 мл воды. В это время раствор нужно осторожно взбалтывать. Выпавший осадок

$\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ быстро отфильтровывают. Осадок смывают с фильтра в коническую колбу, используя для этого охлажденный до минус 5–10° С метанол (50 мл), взбалтывают и снова отфильтровывают, а затем промывают безводным ацетоном и эфиром. Для удаления эфира продукт помещают в вакуум-эксикатор.



Гексагидроксокупрат бария – светло-синий порошок, от действия воды разлагается. Решетка моноклинная: $a = 0,603$ нм, $b = 0,644$ нм, $c = 1,012$ нм, $\rho = 124,3^\circ$; структура состоит из искаженных октаэдров $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Получение тригидроксоцинката (II) натрия. Кипятят 12 г оксида цинка с 50 мл 50%-го раствора NaOH. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до 10–15 °С и оставляют кристаллизоваться. Тригидроксоцинкат натрия легко образует пересыщенные растворы. Кристаллизацию можно ускорить, добавив в раствор затравку. Для приготовления затравки растворяют при нагревании несколько крупинок NaOH в 2–3 мл раствора цинката, а затем раствор охлаждают. Выделившиеся при этом кристаллы используются в качестве затравки.



Осадок $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, выделившийся после внесения затравки, отфильтровывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой, промывают 50%-м раствором гидроксида натрия, затем небольшим количеством метанола или этанола и затем ацетоном. Высушивают продукт в вакуум-эксикаторе.

Тригидроксоцинкат натрия – бесцветный кристаллический порошок с тетрагональной структурой $a = 1,085$ нм, $c = 0,535$ нм; от действия воды гидролизует. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

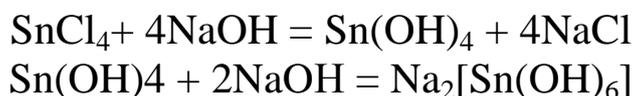
Получение тетрагидроксоцинката (II) натрия. Готовят раствор 19,5 г NaOH в 14 мл воды и в нем при кипячении растворяют 5,6 г оксида цинка. Горячий раствор фильтруют и охлаждают. Выделяющиеся кристаллы $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

отсасывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывают 50%-м раствором NaOH и высушивают на пористой глиняной пластинке.



Тетрагидроксоцинкат натрия – бесцветный кристаллический порошок. От действия воды он подвергается частичному гидролизу. Продукт нужно хранить в запаянной ампуле.

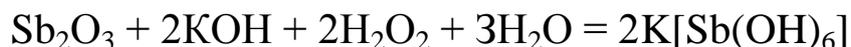
Получение гексагидроксостанната (IV) натрия. В конической колбе к 5–6 мл хлорида олова (IV) прибавляют 40–50 мл 5–8% HCl. Раствор нейтрализуют едким натром по метиловому оранжевому. Выпавший осадок оловянной кислоты отфильтровывают, промывают водой и переносят шпателем в фарфоровую чашку или в стакан. К осадку добавляют небольшими порциями концентрированный раствор NaOH, нагретый до 100° С. После растворения оловянной кислоты из раствора начинает кристаллизоваться продукт состава Na₂[Sn(OH)₆]. Через некоторое время его быстро отфильтровывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывают 25–30% раствором NaOH, а затем спиртом, эфиром и сушат.



Гексагидроксостаннат натрия – бесцветный кристаллический порошок. Растворим в воде, под действием CO₂ легко разлагается. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

Получение гексагидроксостибата (V) калия. К смеси 6,2 г оксида сурьмы (III) и 4,6 г КОН прибавляют 5–6 мл воды. После растворения гидроксида калия смесь нагревают до 60 °С и добавляют к ней небольшими порциями в течение 20–30 мин раствор 4 мл пергидроля в 40 мл воды, поддерживая указанную температуру. Смесь нагревают еще некоторое время на водяной бане, фильтруют и к фильтрату добавляют 40 мл метанола, который осаждает комплекс в виде вязкой массы. Через 12 ч маточный раствор сливают, осадок промывают декантацией 50% этанолом,

высушивают при 50–60 °С и измельчают. Гексагидроксостибат (V) калия получается в виде хрупкой стекловидной массы.



Получение амминных комплексов платины (II) и палладия (II). Все растворимые соединения Pt и Pd практически являются комплексными. Исходными веществами для получения различных соединений двухвалентных платины и палладия обычно служат хлороплатинаты калия и аммония $\text{M}_2[\text{PtCl}_4]$. Замещение хлорид-ионов внутренней сферы на аммиак (или амины) идет ступенчато, и степень замещения определяется как концентрацией аммиака, так и длительностью воздействия. При длительном воздействии концентрированного аммиака получают тетрааммины. Для получения частично замещенных аминов применяют более мягкие условия, часто воздействуют на соль рассчитанным количеством аммиака.

Как известно, при замещении хлорид-ионов на аммиак (или аммин) в хлороплатинатах всегда образуются *цис*-соединения, *транс*-соединения получают или путем термического разложения тетраамминов, или путем воздействия на тетрааммины кислотами. Большое значение для выбора способа получения того или иного изомера имеет ряд *транс*-влияния, предложенный И. И. Черняевым: $\text{CO} > \text{CN}^- > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{R}_2\text{S} \gg \text{NO}_2^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$.

Ряд *транс*-влияния свидетельствует о прочности связи с центральным атомом лиганда, расположенного в *транс*-положении к рассматриваемому иону.

Получение тетрахлороплатината (II) диаммония (соль Мангуса). Готовят 7–10%-й раствор хлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$. К половине раствора приливают двойное количество (по объему) концентрированного раствора аммиака и раствор вместе с выпавшими солями кипятят до образования прозрачного раствора.

Время от времени в реакционную смесь добавляют небольшие порции аммиака. Затем раствор выпаривают почти до первоначального объема и приливают к нему оставшуюся половину раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$. Осадок отсасывают, промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.



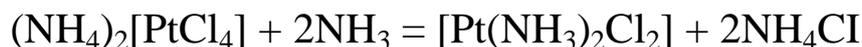
Этот комплекс можно также получить при приливании $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ к раствору $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ до прекращения выделения осадка.

Тетрахлороплатинат (II) диаммония – мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета, плохо растворимый в воде, спирте и хлороводородной кислоте.

Получение хлорида тетраамминплатины (II) (хлорид первого основания Рейзе). В коническую колбу помещают 2–3 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и заливают 40–50 мл раствора аммиака. Смесь кипятят до растворения соли, приливая небольшое количество раствора аммиака. Затем прозрачный раствор выпаривают до появления первых кристаллов соли, охлаждают, отсасывают осадок и, промыв его спиртом, высушивают. Соль можно также осадить из концентрированного раствора спиртом.



По другому методу к концентрированному раствору $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ приливают при взбалтывании 2–3 объема концентрированного раствора аммиака:



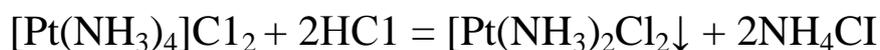
Осадок, состоящий в основном из *цис*-дихлородиамминплатины (II), отсасывают и основательно промывают водой, слегка подкисленной HCl, до полного удаления хлорида аммония. Затем к осадку приливают концентрированный аммиак отдельными порциями, переносят взвесь в чашку и нагревают до кипения. При этом осадок постепенно растворяется. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося осадка и выпаривают до появления первых кристаллов, охлаждают, отсасывают осадок и, промыв его спиртом, высушивают.

Из насыщенных растворов выпадает кристаллогидрат, почти соответствующий моногидрату. Его состав при изменении влажности окружающего воздуха почти не меняется. Только при низкой влажности происходит частичное обезвоживание. Интересно отметить, что при удалении воды разрушения кристаллической

решетки не наблюдается. Хлорид тетраамминплатины (II) – бесцветные кристаллы.

Получение транс-дихлородиамминплатина (II) (хлорид второго основания Рейзе). Хлорид тетраамминплатины (II) – 2 г нагревают при 250 °С до прекращения выделения аммиака. При повышении температуры происходит разложение продукта, которое заканчивается около 340° С.

По другому методу готовят концентрированный раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, к которому приливают трех-четырёхкратный избыток HCl. Раствор нагревают 2–3 ч при 100 °С до прекращения выпадения осадка:



Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 60–70 °С. *Транс-дихлородиамминплатина (II)* получается в виде бесцветного мелкокристаллического порошка; в воде плохо растворима.

Получение цис-дихлородиамминплатина (II), (соль Пейроне)



Получение комплексных соединений кобальта. Кобальт является весьма сильным комплексообразователем: иногда комплексные ионы образуются уже в концентрированных растворах его простых солей; при разбавлении раствора происходит распад таких ионов. Например, хлорид кобальта в растворе хлороводородной кислоты образует ион $[\text{CoCl}_4]^{-2}$; раствор окрашивается в синий цвет. При разбавлении цвет раствора изменяется на розовый.

Кобальт в комплексных соединениях проявляет степень окисления, равную +2 и +3. Однако комплексные соединения двухвалентного кобальта очень нестойки и легко окисляются с образованием соединений трехвалентного кобальта. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ для комплексных соединений равен приблизительно +0,83 В,

в то время как для ионных соединений кобальта окислительно-восстановительный потенциал этой системы равен +1,84 В.

На практике типичные комплексные соединения двухвалентного кобальта получают в отсутствие окислителей, в том числе и кислорода воздуха. Исключением являются методы получения некоторых нерастворимых соединений и соединений, имеющих во внутренней сфере молекулы веществ, являющихся сильными восстановителями (например, гидразина). Все эти соединения получают при взаимодействии солей двухвалентного кобальта с соответствующими веществами в растворе (в воде или в органических растворителях).

Аммиакаты двухвалентного кобальта образуются при непосредственном взаимодействии сухого аммиака с твердыми солями при слабом нагревании; в водных растворах аммиакаты быстро окисляются.

Комплексные соединения двухвалентного кобальта с лигандами-окислителями, например NO_2^- , ClO_3^- , очень нестойки. Единственным стойким соединением, известным в настоящее время, является $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{X}_2]$, например: $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_3)_2]$.

Из комплексных соединений двухвалентного кобальта устойчивы по отношению к окислению кислородом воздуха двойные соли, например $2\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$, являющийся, ацидокомплексом $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$. Их получение несложно и сводится к реакциям присоединения различных солей к солям кобальта. Применение нашли три метода:

- 1) совместная кристаллизация солей;
- 2) нагревание смеси солей в токе галогеноводорода до расплавления этих солей;
- 3) совместное нагревание солей кобальта с солями галогеноводородных кислот.

Последний метод применяют для получения фторидов, например $\text{K}[\text{CoF}_3]$. В водных растворах полученные ацидокомплексы в значительной степени диссоциируют на исходные компоненты.

Для получения комплексных соединений трехвалентного кобальта существует один метод – окисление простых солей двухвалентного кобальта различными окислителями (кислородом воздуха, пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) в ще-

лочных и нейтральных растворах. Реакцию окисления проводят в определенной среде, от состава которой зависит состав получаемого комплексного соединения. Для окисления двухвалентного кобальта кислородом воздуха применяют простейший прибор для просасывания воздуха через раствор.

Наиболее полно изучены реакции получения аммиакатов (амминов) трехвалентного кобальта, легче всего вступают во внутреннюю сферу первые две молекулы аммиака, это наблюдается уже при сравнительно небольшой концентрации аммиака в реакционной среде. Увеличение содержания аммиака приводит к образованию три- и тетраамминов, а при большом избытке – к образованию пентааммина. Гексааммины получают с трудом, обычно при действии аммиака под давлением или в присутствии катализаторов, например активированного угля. Органические амины, особенно этилендиамин, образуют более прочные связи с кобальтом, и поэтому их внедрение во внутреннюю сферу осуществляется сравнительно легко. Этилендиамин уже при его небольшом избытке в растворе дает продукт полного замещения – триэтилендиамминкобальт; его значительная устойчивость объясняется стабилизирующим влиянием циклических группировок.

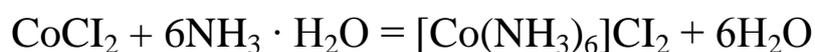
Из полученных таким образом аммиакатов трехвалентного кобальта можно получить другие комплексные соединения по обменной реакции. Наиболее прочно связываются с кобальтом группы CN^- , NO_2^- , затем Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Нитратная группа, следовательно, неспособна вытеснить другие лиганды, и для ее введения в готовый комплекс используют обменную реакцию нитрита серебра с хлором, связанным с центральным ионом.

Замещение ионов внешней сферы другими ионами производится по обычным обменным реакциям, которыми пользуются для получения простых солей; например, нитратные комплексы можно получить из сульфатных, действуя на растворы нитратом бария.

Для трехвалентного кобальта известно большое число гексаацидо-соединений с формулой $\text{Me}_3[\text{CoX}_6]$ – цианидных, а также оксалатных и др. Для получения таких комплексных соединений готовят раствор простой соли двухвалентного кобальта и соответствующей соли другого металла, а затем окисляют кобальт до трехвалентного состояния.

Получение дихлорида гексаамминкобальта (II):

Отвешенное количество гексагидрата хлорида кобальта (II) растворяют в таком же количестве воды, раствор кипятят до удаления кислорода воздуха и прибавляют при взбалтывании концентрированный раствор аммиака. Вначале выпадает осадок гидроксида, который должен в избытке аммиака раствориться. Раствор быстро отфильтровывают от возможного осадка. К горячему раствору прибавляют прокипяченный спирт до помутнения и смесь охлаждают. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают спиртовым раствором аммиака, а затем прокипяченным спиртом. Осадок высушивают в вакууме над твердым КОН. Выход соли, составляет около половины от взятого количества хлорида кобальта.



Хлорид гексаамминкобальта (II) – красные или розовые мелкие кристаллы, в сухом состоянии устойчив, в присутствии влаги постепенно окисляется с переходом кобальта в трехвалентное состояние.

Получение дихлорида хлоропентаамминкобальта (III) (пурпуреосоль)

Растворяют 2 г карбоната кобальта в возможно малом количестве HCl, разбавленной водой в соотношении 1:2; раствор фильтруют, а к фильтрату добавляют 25 мл концентрированного водного аммиака и раствора (5 г хлорида аммония в 25 мл воды).

Через смесь пропускают в течение 1–2 ч сильный ток воздуха для окисления. (Можно окислить и пероксидом водорода. Для этого в реакционный сосуд добавляют 3%-й раствор H₂O₂). Во время окисления образуется [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂.



Наряду с этим образуются и другие аммиакаты кобальта. Для их разрушения к смеси прибавляют 15 г хлорида аммония и раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выпадения заметного осадка. Затем к раствору добавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании разбав-

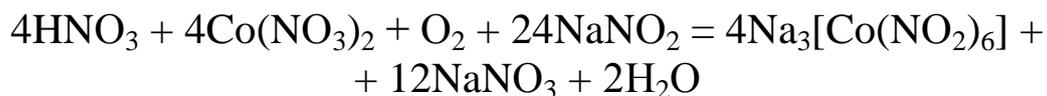
ленную хлороводородную кислоту до прекращения выделения газа. Кислотный раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют избыток его; общий объем раствора должен составлять 40–50 мл. Раствор нагревают в течение 1 ч на водяной бане, прибавляют 30 мл концентрированной хлороводородной кислоты, нагревают еще в течение 30–40 мин до исчезновения осадка тетрааммина кобальта и охлаждают. Выделившийся при этом осадок отсасывают и промывают разбавленной хлороводородной кислотой и спиртом. *(Вместо карбоната кобальта можно брать 4 г насыщенного раствора гексагидрата хлорида кобальта, к которому прибавляют 25 мл раствора аммиака, и продолжают синтез по описанной прописи).*

Для очистки соль растворяют в 30–40 мл 2%-го раствора аммиака, раствор фильтруют и фильтрат после прибавления 30 мл концентрированной хлороводородной кислоты кипятят в течение 30–40 мин на водяной бане. После охлаждения отсасывают выделившийся осадок, промывают его разбавленной хлороводородной кислотой и спиртом и высушивают на воздухе.

Комплекс представляет собой ромбические кристаллы от темно-красного до фиолетового цвета, плохо растворимые в воде.

Получение гексанитрокобальтата (III) натрия (комплекс Фишера)

Растворяют 15 г нитрита натрия в 15 мл воды при нагревании и к остывшему до 40–50 °С раствору добавляют 5 г нитрата кобальта. Затем при непрерывном помешивании приливают небольшими порциями 5 мл 50% уксусной кислоты, через смесь пропускают в течение получаса сильный ток воздуха, чтобы окислить двухвалентный кобальт. Если исходный нитрит натрия был загрязнен калиевой солью, то при окислении из раствора осаждается гексанитрокобальтат (III) калия желтого цвета. Отстоявшийся раствор сливают через фильтр; желтый осадок отбрасывают.



Затем к фильтрату прибавляют при непрерывном перемешивании 35 мл 96% спирта. При этом выпадает желтый осадок гексанитрокобальтата (III) натрия. Через 1–1,5 ч его отсасывают

вакуумным насосом, промывают 2–3 раза небольшими порциями спирта, затем эфиром и высушивают на воздухе.

Для дальнейшей очистки сырой продукт перекристаллизовывают: растворяют в воде, раствор фильтруют и осаждают смесью спирта с безводной уксусной кислотой (70:1). Выпавший осадок отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают. Гексаниитрокобальтат (III) натрия – желтые кубические кристаллы.

Получение комплексных соединений железа, хрома, никеля и других металлов. Железо, хром, никель и другие металлы – относительно слабые комплексообразователи. Характерной особенностью комплексных соединений этих элементов является то, что при замещении во внутренней сфере одних групп другими почти совсем не образуются промежуточные соединения, принадлежащие к так называемым переходным рядам. Так, при получении аммиакатов, комплексов с аминами и других соединений, как правило, образуются продукты полного замещения. Поэтому в большинстве случаев при получении того или иного соединения не обязательно строгое соблюдение стехиометрических соотношений исходных веществ. Правда, это влияет на выход продукта, но обычно не приводит к изменению его состава (как это наблюдается при получении соединений типичных комплексообразователей, например кобальта и платины). Однако эти соединения сравнительно легко гидролизуются, и получить их в совершенно чистом виде довольно трудно. Растворение аммиакатов и аминных комплексов в воде, особенно при нагревании, обычно вызывает их постепенное разложение с выделением гидроксидов металлов и аммиака или соответствующего амина. Поэтому перекристаллизация соединений, за редким исключением, возможна только из растворов, содержащих избыток веществ, входящих в состав комплекса.

Многие из аммиакатов железа, никеля и других металлов малоустойчивы даже в твердом состоянии и постепенно разлагаются с отщеплением аммиака. Поэтому хранить их нужно в запаянных ампулах.

Для соединений железа, никеля и других комплексообразователей более характерно образование ацидосоединений, многие из которых, особенно цианидные, довольно устойчивы. Из гало-

генидных комплексных соединений наиболее устойчивыми являются фторидные, например KNiF_3 , KZnF_3 , но в водных растворах они все же подвергаются заметной диссоциации. Эти соединения обычно относят к двойным солям.

Все кислотосоли этих металлов получают путем непосредственного взаимодействия компонентов в водных растворах, а галогенидные кислотосоединения, кроме того, получают сплавлением соответствующих простых солей в атмосфере галогеноводорода.

Как известно, железо в соединениях бывает главным образом в двух- и трехвалентном состоянии. Ввиду того, что разница между окислительно-восстановительными потенциалами в системе простых солей и в системе комплексных солей железа невелика, образование комплексных соединений характерно как для двух-, так и для трехвалентного состояния. При этом взаимные переходы под влиянием окислителей или восстановителей осуществляются одинаково легко.

Получение триоксалатоферрата (III) калия. Данную соль можно получить двумя способами:

1-й способ. Смешивают концентрированные растворы оксалата калия и какой-либо соли трехвалентного железа, взятые в стехиометрических количествах. Раствор для кристаллизации помещают в эксикатор над серной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают над серной кислотой в эксикаторе. Все эти операции следует проводить в затемненном помещении или при красном свете.



2-й способ. В кипящий раствор 3,5 г кристаллического сульфата железа (II) в 10 мл воды добавляют небольшими порциями по 2 мл концентрированной азотной кислоты. Во время окисления выделяются оксиды азота, поэтому работу нужно проводить под тягой. Полноту окисления проверяют в отдельной пробе раствором красной кровяной соли. Затем полученный раствор разбавляют до 200 мл, приливают к нему избыток аммиака (до слабого запаха) и выпавший гидроксид железа отмывают 5–6 раз декантацией. После этого осадок гидроксида отфильтровывают через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до исчез-

новения сульфат-иона в промывных водах. Влажный гидроксид железа вносят по частям в нагретый до 35–40 °С раствор 4,5 г гидрооксалата калия в 10 мл воды до тех пор, пока гидрогель перестанет растворяться.

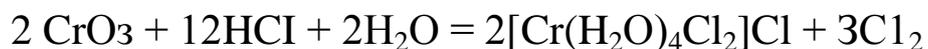
Растворение гидрогеля и все последующие операции следует вести в сосудах из темного стекла или выкрашенных черной краской, а лучше при красном освещении или в затемненном помещении, так как триоксалатоферрат (III) калия чувствителен к свету.

Раствор образовавшегося триоксалатоферрата (III) калия фильтруют и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выпадающие при охлаждении зеленые кристаллы отсасывают, промывают водой и спиртом и сушат в эксикаторе. Хранить комплекс следует в темных склянках.

Получение нитрата гексаамминжелеза (II). В колбе в 20 мл воды растворяют 5 г нитрата железа(II) и 5 г нитрата аммония, из колбы вытесняют воздух водородом, а затем пропускают через раствор ток аммиака. Раствор сильно разогревается, и его нужно охлаждать. Аммиак следует пропускать до тех пор, пока растворится большая часть выпавшего в осадок гидроксида железа.

Оставшийся нерастворенным осадок быстро отфильтровывают и продолжают пропускать аммиак до тех пор, пока из раствора выпадет вся образующаяся при этом комплексная соль. Ее отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают смесью спирта с аммиаком, затем эфиром и высушивают на воздухе.

Получение хлорида дихлоротетрааквохрома (III) (зеленый хлорид Рекуа). В колбе кипятят 10 г CrO₃ с 40 мл концентрированной HCl в течение 1 часа (*под тягой!*); содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку для выпаривания и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор. Примерно через 1 час оставшуюся кашицеобразную массу отсасывают от жидкости, растворяют в равном количестве воды и еще раз насыщают хлороводородом. Через 3–4 час выпавшие кристаллы вновь отсасывают и сушат в эксикаторе над серной кислотой в течение 2–3 час.



Высушенный таким образом комплекс [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl · 2H₂O взбалтывают с небольшим количеством сухого ацетона для удале-

ния следов хлороводорода, промывают на фильтре ацетоном и высушивают.

Практическое применение комплексных соединений

1. В анализе для определения многих ионов.
2. Для разделения металлов.
3. Для устранения жесткости воды (катионитное и анионитное).
4. В качестве биостимуляторов.
5. В качестве красителей.
6. В химии сельскохозяйственного производства:
 - в растениеводстве – комплексоны в виде микроэлементов: ЭДТА – этилендиаминотетрауксусная кислота, ЭДДОФА – этилендиаминодиоксифенилуксусная кислота;
 - в животноводстве – комплексонаты микроэлементов.
7. В пищевой промышленности: для предотвращения порчи при хранении используют ценные наполнители.
8. В энергетике и металлургии: очистка вод, в борьбе с коррозией, очистка котлов парогенераторов, дезактивация оборудования АЭС.
9. В строительстве: добавки к бетону дают значительное замедление его схватывания.
10. В нефтяной, газовой промышленности: позволяют улучшить эксплуатацию скважин, процессы бурения, цементации скважин и нефтедобычи.
11. В химической промышленности: получение комплексов в качестве реактивов, катализаторов, душистых веществ, очистка химического оборудования, производство многих органических веществ. Замена токсичного цианистого электролита для получения золота (препарат Аптарас). Приготовление растворов для обработки кинофотопленок.
12. В биотехнологии: дает возможность консервирования животного сырья и тканей для получения новых искусственных белковых веществ.
13. В здравоохранении: выведение из организма токсичных и радиоактивных металлов. Лечение интоксикации, почечно-каменной болезни, экспресс-диагностика.
14. Для экологических целей: очистка вод, улавливание газов. Все это далеко не полный перечень применения комплексных соединений. Комплексоны применяются в более чем 30 областях народного хозяйства.

10. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (семинарское занятие)

Ациклические металлоорганические соединения (МОС)

Вопросы для обсуждения темы занятия:

1. Какие соединения относятся к металлоорганическим соединениям?

(Со связью металл-углеводородный радикал)

2. Почему карбиды, карбонилы, цианиды, соли карбоновых кислот не относятся к металлоорганическим соединениям?

(Непосредственная связь металл-углерод в них отсутствует)

3. Для каких элементов периодической системы возможно образование металлоорганических соединений?

(Для большинства элементов периодической системы)

4. Какими свойствами и какое строение имеют металлоорганические соединения?

(Свойства весьма разнообразны, среди них есть соединения:

*– стабильные и очень стабильные;
– реакционноспособные и крайне реакционноспособные;
– производные насыщенных и ненасыщенных углеводородов;
– соединения с ионной связью и ковалентные образования;
– имеющие теоретическое значение и напротив, важное и многообразное значение).*

5. Когда были синтезированы первые металлоорганические соединения, кем синтезированы и какие соединения?

(Первые МОС синтезированы около 200 лет назад, 1827 г. Цейзе синтезировал $K^+[PtCl_3C_2H_4]^+$, в 1841 г. Бунзен описал какодил $As_2(CH_3)_4$, Франкланд в 1845 г. получил первое цинкорганическое соединение).

6. Какова природа связи в металлоорганических соединениях, охарактеризовать в соответствии с положением металлов в периодической системе Д. И. Менделеева:

– для МОС с участием щелочных и щелочноземельных металлов, магния, бериллия типична ионная связь;

– для группы МОС, включающей бор, алюминий, кремний, медь, цинк, галлий, германий, мышьяк, серебро, кадмий, индий,

олово, теллур, золото, ртуть, таллий, свинец, висмут, полоний, аstat – это преимущественно ковалентные соединения;

– МОС, имеющие в своем составе лантаноиды и актиноиды и остальные *d*-переходные металлы, представлены преимущественно ковалентной π -связью)

7. Для каких элементов периодической системы Д. И. Менделеева характерно образование МОС с ионным типом связи, привести примеры? (Щелочных, щелочноземельных)

8. Для каких элементов периодической системы Д. И. Менделеева характерно образование МОС с ковалентной σ -связью, написать формулы соединений?

(Бор, алюминий, кремний, медь, цинк, галлий, германий, мышьяк, серебро, кадмий, индий, олово, теллур, золото, ртуть, таллий, свинец, висмут, полоний, аstat)

9. Для каких элементов периодической системы Д. И. Менделеева характерно образование МОС с ковалентной π -связью, обосновать, написать формулы соединений?

(Лантаноиды, актиноиды и остальные *d*-переходные металлы)

10. Ионные МОС существуют не только за счёт ионной, но и за счёт ковалентной связи. В свою очередь в химическую связь ковалентных МОС значительный вклад вносит электростатическое взаимодействие «металл» – углеводородный радикал. Для каких элементов в МОС вклад электростатической связи максимален?

(Электроположительные металлы)

11. Какими физическими и химическими свойствами обладают МОС с ионным типом связи?

(Нерастворимы в органических растворителях, очень реакционноспособны, энергично реагируют с кислородом, водой)

12. Какими физическими и химическими свойствами обладают МОС с ковалентной σ -связью?

(Низкая устойчивость соединений, соединения с мостиковой многоцентровой двухэлектронной связью)

13. Как изменяются физические и химические свойства соединений МОС по группе и периоду периодической системы Д. И. Менделеева?

(Закономерно по группе сверху вниз устойчивость возрастает, реакционная способность снижается. В периоде слева

направо реакционная способность увеличивается, устойчивость уменьшается.

14. Какие из соединений наиболее стабильны (наименее реакционно способны) циклопентадиеновые, бензольные МОС или алкильные, почему? Напишите примеры.

(Наиболее устойчивы циклопентадиеновые, бензольные МОС, а алкильные менее устойчивы и более реакционно способны)

15. Металлоорганические соединения – алкильные производные. Какие соединения к ним относятся? Напишите примеры соединений щелочных, щелочноземельных, редкоземельных, переходных металлов с различными алкильными радикалами.

(Алкильные карбоанионы типа $C_nH_{2n+1}^-$).

16. Как осуществить синтез алкильных МОС?

(Синтез сопряжён с рядом трудностей: нужен вакуум, атмосфера сухого инертного газа, без доступа CO_2 , O_2 , H_2O)

17. Применение алкильных МОС.

(Катализаторы, ингибиторы, для увеличения выхода продукта)

Металлоорганические производные олефинов (семинарское занятие)

1. Какие соединения относятся к МОС олефинового ряда.

(Металлоорганические соединения – производные олефинов, непредельных соединений. МОС – производные олефинов принадлежат к числу π - комплексов).

2. Какое место в координационной сфере металла, входящего в состав олефинового π - комплекса, занимает центр двойной связи олефина?

(Одно из центральных мест)

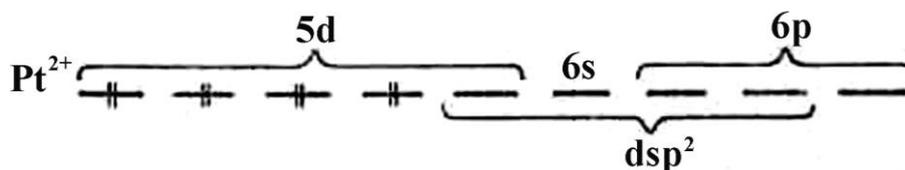
3. Каким методом получают олефиновые МОС?

(Взаимодействием олефинов с растворами солей металлов в органических растворителях).

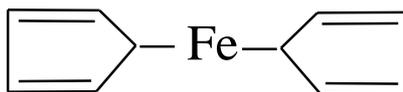
4. Напишите примеры линейных олефинов.

5. Напишите примеры циклических олефинов.

6. На примере катиона платины +2 поясните образование донорно-акцепторной и π -дативной связи.



7. Где и когда впервые получены сэндвичевые МОС?
 Впервые английскими учёными П. Л. Посоном и Т. Дж. Кили, С. Миллером МОС сэндвичевого типа был синтезирован и изучен в 1951 г. и назван «ферроцен».



8. Заторможенная и заслонённая конфигурация МОС, в чём их отличие?

9. Какой координационный полиэдр реализуется в заслонённой конфигурации МОС?

(Типа пентагональной призмы, атомы углерода верхнего и нижнего пятичленного кольца находятся один под другим).

10. С чего начинается синтез циклопентадиен олефиновых соединений металлов.

(Циклопентадиен мономеризуют – перегоняют в низкокипящий мономер, затем проводят реакцию с металлическим натрием. Полученный циклопентадиенид натрия вводят в обменную реакцию с солью металла, при этом получается ферроцен).

11. Какими свойствами обладает ферроцен и кобальтцен?

(Химическая стабильность их уникальна, не разлагаются под действием конц. соляной, серной, азотной кислот и щёлочи).

12. Почему у металлоценовых соединений проявляются свойства ароматических углеводородов?

(Порядок связи С-С в циклопентадиенильных кольцах «ценовых» соединений практически такой же, как в бензоле)

13. Какая связь существует в ферроценовых соединениях?

(Кроме донорно-акцепторной связи $2\text{Cr}^- - \text{Fe}^{2+}$ в ферроцене и его аналогах имеет место и π -дативное взаимодействие, т. е. происходит перекрывание заполненных электронами d - орбиталей металла с вакантными π - орбиталями 2Cr^-).

14. Какими циклическими углеводородами могут быть образованы π - комплексы?

(циклобутадиенилом, циклогексадиенилом, дибензолом и др.)

15. Дибензолхром менее устойчив на воздухе, чем ферроцен, почему?

(Из-за особенностей бензольного радикала: чем длиннее или чем больше углеводородных атомов содержит органический компонент в соединении, тем он менее стоек).

16. Насколько устойчивы соединения с циклическими углеводородами?

(Трис-циклопентадиенид лантана представляет собой кристаллическое твердое бесцветное вещество, быстро окисляющееся и гидролизующееся на воздухе. В условиях изоляции от кислорода и влаги циклопентадиениды РЗЭ, имеющие в общем ионный характер связи РЗЭ – Сr, возгоняются без разложения).

17. Возможно ли образование смешанно-лигандных π -комплексов?

(Да, например, циклопентадиенил-марганец-трикарбонил, так называемая «табуретка»).

18. Область применения металлоорганических соединений?

(В качестве термо- и светостабилизаторов, катализаторов, красителей, светочувствительных фотоматериалов, присадок к топливу и маслам, антидымных присадок, изоляторов, редокс-систем, антидетонаторов моторного топлива, регуляторов скорости горения, ферромагнитных материалов, ингибиторов окисления, ускорителей распада полимеров, антистатических присадок к топливу, лекарств, ионообменных материалов, полупроводников и т.д.).

Бионеорганическая химия (семинарское занятие)

1. Что является основной задачей бионеорганической химии?

(Задачей бионеорганической химии является выявление неорганических соединений, участвующих в различного рода биологических процессах, их изучение, математическое и химическое моделирование биологических систем с участием этих соединений и, наконец, управление этими системами и их оптимизация).

2. Какие элементы играют важную роль в бионеорганической химии?

(Из неметаллов особенно важную роль играют углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, галогены. Из металлов в состав животных и растительных организмов входят натрий, калий, кальций, магний, железо, цинк, кобальт, медь, марганец, молибден и некоторые другие).

3. Из каких элементов и в каком количестве состоит живой организм?

(На 70 кг массы человека приходится 45,5 кг кислорода (т. е. больше половины массы), углерода – 12,6 кг, водорода – 7,0 кг, азота – 2,1 кг, примерно столько же фосфора. Кальция в человеке 1,7 кг, калия – 0,25 кг, натрия – 0,07 кг, магния – 42 г, железа – только 5 г (химики шутят, что железа в человеке хватит лишь на один гвоздь), цинка – 3 г. Остальных металлов в сумме меньше, чем 1 г. В частности, меди – 0,2 г, марганца – 0,02 г.)

4. Какие связи характерны для элементов живой природы?

(Среди биометаллов есть элементы, образующие преимущественно ионные (Na, K) и ковалентные связи (Mo, Zn); сильные комплексообразователи, такие, как Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Однако и менее прочные комплексы, образованные, например, ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , играют важную биологическую роль, и даже ионы щелочных металлов (Na^+ , K^+) в метаболических процессах вовлекаются в образование комплексов (с участием макроциклических лигандов). Установлено, что большое значение имеют размеры ионов металлов, участвующих в процессах метаболизма).

5. Какие элементы не являются составной частью здорового организма?

(Бионеорганическая химия рассматривает не только те элементы и их соединения, которые присутствуют в нормально функционирующем живом организме, но и те элементы (и их соединения), которые, не являясь составной частью здорового организма, могут оказывать на него то или иное воздействие, попадая в организм извне. Речь идет о взаимодействии живого организма с ядовитыми веществами, попавшими в организм случайно или накопившимися в нем, например, в результате неправильной работы тех или иных органов (производные свинца, кадмия, ртути и др.).

6. Какие соединения относятся к биологическим лигандам?

(К числу биолигандов относятся главным образом органические соединения. Однако и неорганические лиганды, хотя их суще-

ственно меньше, играют в процессах метаболизма важную и незаменимую роль. Это неорганические анионы, такие, как галогенид-ионы (F^- , Cl^- , I^-), сульфат- и нитрат-ионы, а также гидроксил-, фосфат- и карбонат-ионы, образование и гидролиз которых вносят немалый вклад в энергетическую «копилку» живого организма. Это, наконец, нейтральные молекулы H_2O , O_2 , CO_2 , NH_3 . Без этих лигандов метаболизм, питание и сама жизнь организма невозможны).

7. За счет чего устойчивы комплексы с полидентатными и макроциклическими лигандами?

(Основной особенностью биолигандов является их принадлежность к числу полидентатных и (очень часто) макроциклических лигандов.

Как известно, особая устойчивость комплексных соединений, образованных ионами металла с полидентатными лигандами, объясняется образованием одной молекулой (или ионом) лиганда с данным центральным ионом (катионом металла) одного или нескольких хелатных циклов. Согласно правилу Чугаева, наиболее устойчивыми являются пятичленные хелатные циклы (для систем без кратных связей) и шестичленные циклы (для систем с сопряженными двойными связями).

8. Различаются ли свойства лигандов с замкнутой и незамкнутой цепочечной структурой?

(Тетрадентатный лиганд L), представляющий собой макроцикл, при прочих равных условиях образует с Cu^{2+} комплекс, в 10^4 раз более устойчивый, чем такой же тетрадентатный лиганд L' , имеющий незамкнутое цепочечное строение. Природа макроциклического эффекта в полной мере еще не раскрыта, однако можно полагать, что вхождение центрального иона металла в готовую «полость» макроциклического лиганда приносит существенную энергетическую выгоду по сравнению с ситуацией, когда такой готовой полости нет и ее нужно создавать в процессе комплексообразования).

9. Назовите природные системы с макрокомплексами, образованные макроциклическими лигандами.

(Природные системы с металлокомплексами, образованными макроциклическими лигандами – в качестве «модельных» лигандов использовались так называемые «короны» (или краун-эферы) и «криптаты»).

10. Когда достигается наибольшая устойчивость макро-скопических комплексов?

(Устойчивость комплексных соединений ионов металлов с коронами определяется соотношением размеров иона металла и полости короны. Наибольшая прочность макроциклических комплексов достигается, когда полость плотно «обхватывает» ион металла. Если полость слишком велика или мала, устойчивость комплексов уменьшается).

11. Какие лиганды относятся к криптатам?

(Макроциклические лиганды – криптаты, представляют собой трехмерные лиганды с полостью, обрамленной тремя углеродными цепями, включающими гетероатомы. Криптаты можно рассматривать как бициклические кислород-донорные лиганды с концевыми атомами, роль которых выполняют третичные атомы азота).

12. На основе каких биополимеров строится комплексообразование в биологических системах?

(Наиболее важными биополимерами, обеспечивающими процессы обмена веществ в животных и растительных организмах, в том числе процессы, протекающие с участием комплексных соединений металлов, являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты).

Среди полисахаридов наибольшее значение имеют крахмал, гликоген и целлюлоза. Основным звеном в построении полимерных цепей полисахаридов являются остатки D-глюкозы).

13. В каких случаях цепь полимера оказывается разветвлённой, а в каких в виде неразветвлённого полимера?

(Если полимеризуется α -форма, то цепь полимера оказывается разветвленной – получают крахмал и гликоген. При полимеризации β -формы образуется цепочечный неразветвленный полимер – целлюлоза, которая, как известно, обладает волокнистым строением).

Полисахариды имеют в своем составе кислородные атомы, способные проявлять донорные функции. Таким образом, полисахариды, в виде которых организм запасает углеводы (крахмал, гликоген) и которые используются для построения оболочек растительных клеток, являются полимерными лигандами).

14. Первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры белковых молекул. Их свойства и отличие?

(Вторичная структура (α - и β -конформации) возникает в результате взаимодействия полипептидных цепей друг с другом. α -конформация имеет спиралеобразное строение, каждый виток спирали содержит от трех до семи аминокислотных фрагментов. Редко встречающаяся β -конформация содержит вытянутые друг возле друга неспиральные полипептидные цепи.

Третичная структура белка – это глобулы, образованные α -вторичной структурой в результате свертывания полипептидных цепей в клубки. Свертывание α -спиралей в глобулы происходит в результате взаимодействия друг с другом гидрофобных участков спирали, электростатического взаимодействия заряженных участков цепи, образования сульфидных мостиков и водородных связей.

Четвертичная структура возникает в результате объединения глобул в еще более сложную структуру).

15. Нуклеиновые кислоты наиболее важные биополимерные лиганды.

(Нуклеиновые кислоты – третий вид наиболее важных биополимерных лигандов. Роль нуклеиновых кислот в биосистемах состоит в хранении и передаче информации о строении синтезируемых организмом белков. Нуклеиновые кислоты состоят из мономеров – нуклеотидов. Каждый нуклеотид содержит фрагменты углевода, гетероциклического основания и остаток фосфорной кислоты).

16. Какая биологическая роль неорганических соединений?

(Биологическая роль неорганических веществ (O_2 , CO_2 , N_2 и т. д.), а также ионов металлов и соединений, включающих эти ионы и атомы металлов, связанных ковалентно, чрезвычайно важна и многообразна. Один из основных процессов, связанных с участием неорганических соединений – процесс фотосинтеза. Именно взаимодействие двух неорганических соединений H_2O и CO_2 приводит (при катализирующем действии хлорофилла – магниевого комплекса порфирина) к синтезу крахмала с выделением кислорода).

17. Какова роль акваионов металлов и металлсодержащих комплексов в живых организмах?

(Главная роль состоит в регуляции процессов, связанных с получением, преобразованием и распределением в организме энергии, выделением вредных для организма продуктов реакции).

18. Какая система получила название «натриевый (или калиевый) насос»?

(Система транспорта ионов натрия или калия получила название «натриевый (или калиевый) насос». Важнейшую роль играет также транспорт железа и других биометаллов. Натриевый насос обеспечивает необходимое соотношение концентраций тонов Na^+ и K^+ во внеклеточном и внутриклеточном пространстве).

19. Какие соединения относятся к металлсодержащим ферментам?

(Далеко не все ферменты, катализирующие биологически важные процессы в организме животных и растений, содержат ионы металлов. Однако металлсодержащих ферментов только в организме человека несколько сотен, и их биологическая роль чрезвычайно важна. Нарушение структуры или удаление из организма даже одного из них приводит к тяжелым расстройствам функций организма, а затем и к его гибели.

Металлсодержащие ферменты представляют собой координационные соединения.

Карбоангидраза состоит из больших белковых молекул с молекулярной массой 430000. Каждая из таких макромолекул содержит 260 аминокислотных остатков.

Карбоксипептидаза представляет собой фермент, вырабатываемый поджелудочной железой млекопитающих).

20. Какие реакции относятся к реакциям ферментативного катализа?

(Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в живом организме с участием молекулярного кислорода, вносят основной вклад в накопление организмом энергии. Окислительно-восстановительные реакции в отсутствие катализатора всегда протекают медленнее, чем реакции обмена ионов (тоже некатализируемые), например реакции гидролиза.

Окислительно-восстановительные реакции в организме катализируются ферментами, содержащими ионы цинка, железа, меди, молибдена, кобальта.

К числу ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, относятся гемсодержащие ферменты – цитохромы

Среди гемсодержащих ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, также большое значение имеют гем-белки – каталаза и пероксидаза, ускоряющие распад перекиси водорода.

Кроме гемсодержащих ферментов известно большое число металлсодержащих ферментов, имеющих «негемовое» строение. К их числу принадлежат ферредоксины, играющие в живых организмах, подобно цитохромам, роль переносчиков электронов. Ферредоксины имеют молекулярную массу от 6000 до 12000. Атомы железа в них окружены четырьмя атомами серы.

К числу ферментов, катализирующих перенос электронов, т. е. окислительно-восстановительные процессы, относится нитрогеназа, содержащаяся в азотистых бактериях. Нитрогеназа катализирует связывание атмосферного азота).

21. Бионеорганическая химия и охрана окружающей среды.

(Бионеорганические аспекты экологии имеют большое значение. В частности, внедрение в химическую технологию и сельское хозяйство реагентов, способных закомплексовывать ионы металлов, вызывает нежелательные сдвиги природных равновесий).

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по неорганической химии [Текст]: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / под ред. Ю. Д. Третьякова. – Москва: Академия, 2004. – 384 с.

2. Практикум по неорганической химии [Текст]: учеб. пособие для студентов биолого-химического и химико-биологического фак. Пединституттов / Л. В. Бабич [и др.]. – 2-е изд., перераб. – Москва: Просвещение, 1978. – 312 с.

3. Практикум по общей и неорганической химии [Текст]: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / Л. Ю. Дликберова [и др.]. – Москва: Гуманит, ВЛАДОС, 2004. – 320 с.

4. Лабораторный практикум по общей химии [Текст]: учеб. пособие для нехимич. вузов / под ред. А. А. Таперовой. – Москва: Высшая школа, 1976. – 320 с.

5. Гольбрайх, З. Е. Практикум по неорганической химии [Текст] /З. Е. Гольбрайх. - 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1986. – 350 с.

6. Практикум по неорганической химии [Текст]: учеб. пособие / под ред. В. П. Зломанова. – Москва: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.

7. Химические свойства неорганических веществ [Текст]: учеб. для студентов вузов / под ред Р. А. Лидина – 7-е изд., стер. – Москва: АРГАМАК-МЕДИА, 2015. – 480 с.

8. Шапошникова, И. А. Таблица Менделеева в живых организмах [Текст]: универсал. учеб. пособие по биологии, химии и экологии / И. А. Шапошникова, И. В. Болгова. – Москва: Бинном, 2010. – 248 с.

9. Биографии великих химиков [Текст]: пер. с нем. / под ред. К. Хайнига, Г. В. Быкова, С. А. Погодина. – Москва: Мир, 1981. – 386 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Раздел. Комплексные соединения. **8.** 50 мл.

Раздел. Окислительно-восстановительные реакции. **14.** 16,33; 49; 12,25.

Раздел. Водород. **3.** 3,22 г. **4.** 0,38 г O₂. **5.** 16,25 г. **6.** 5,6 л. **7.** 6,23 л. **8.** 5,25 г.

Раздел. Хлор и хлороводород. **5.** 8,15 л. **6.** 211 мл. **7.** 4,1 г. **8.** 405 л.

Раздел. Кислородные соединения хлора. **6.** 51,11 л. **7.** 121,7 мл. **8.** 30,87 г.; 1/6 часть. **9.** ClO₂.

Раздел. Бром йод и их соединения. **8.** 1,1%; 0,136 М. **9.** 3,16 г AgBr; 0,016 н.; 0,084 н. **10.** 16,6 мл.

Раздел. Кислород. Оксиды. Пероксиды. **3.** 282,1 г. **4.** 2,6 л. **9.** 13,2 л. **10.** 9,23%. **11.** 56,6 г; 3,16 г. **12.** 446 г.; 59,3 л.

Раздел. Сера. Сероводород. Сульфиды. **8.** 84,4%. **9.** 0,44 г. **10.** 33,3%; 66,7%. **11.** 18,75 г и 31,25 г.

Раздел. Кислородные соединения серы. **8.** 1,5 л. **9.** 89,6% Cl₂; 10,4% N₂. **10.** 1,663 т. **11.** 6,131 т. **12.** 15,38 л. **13.** 8555 м³.

Раздел. Азот и его водородные соединения. **7.** 1478 м³. **8.** а) 82,35% N₂; 17,65% H₂; б) 0,0112 моль/л N₂; 0,0335 моль/л H₂. **9.** 20,9 л. **10.** 45,5 мл. **11.** 3,88 кг; 3,2 л. **12.** 417 л.

Раздел. Кислородные соединения азота. **6.** N₂O. **7.** 2,5 см³. **8.** 3,79:1. **9.** 4,31 г. **10.** 77,8%. **11.** 6,5 мл и 7,1 г. **12.** 3,8 л. **13.** 0,29 т. **14.** 0,39 моль.

Раздел. Фосфор и его соединения. **7.** 15,31 т фосфорита; 4,39 м³ раствора H₂SO₄. **8.** 40 мл. **9.** P₄/O₁₀. **10.** 8,4 кг.

Раздел. Мышьяк, Сурьма, Висмут и их соединения. **7.** 765,71 м³. **8.** 42.24 г.

Раздел. Углерод и его соединения. **9.** CO; 0,96. **10.** CH₄; 50 мл. **11.** 4,5%; 0,49 М; 0,98 н.

Раздел. Кремний и его соединения. **6.** 2,1 л. **7.** 8,6 кг; 56,7 л. **8.** 162,9 г. **9.** 222 кг; 209 кг 753 кг.

Раздел. Олово, Свинец и их соединения. **8.** 105,3 мл. **9.** 1,75 г PbO₂; 0,0146 н. **10.** 35,8 л.

Раздел. Бор и его соединения. **3.** 48,5 мл. **4.** 44,8 г.

Раздел. Алюминий и его соединения. **6.** 94 %

Раздел. Щелочные металлы и их соединения. **5.** 448 л. **6.** 0,5 л. **7.** 1,52 н. **8.** 23,7 л раствора NaOH и 76,3 л H₂O. **9.** 11,5%.

Раздел. Бериллий, Магний, Щелочноземельные металлы и их соединения. **9.** 1,55кг. **10.** 1,8л.

Раздел. Медь, Серебро и их соединения. **7.** 9,31 л. **8.** 0,25 н. **9.** 205 мл. **10.** 50%. **11.** 0,1 н.

Раздел. Цинк, Кадмий, Ртуть и их соединения. **7.** 334,6 г. **8.** 201 кг и 328 кг. **9.** 56,2. **10.** 300 мл. **11.** 1,47 10⁻²⁴ г.

Раздел. Хром и его соединения. **1.** 174 кг; 40,6% Fe; 59,4% Cr. **2.** 98,3%. **7.** 100 мл.

Раздел. Марганец и его соединения. **8.** 26,14 г. **9.** 1,49 л. **10.** 98,54%.

Раздел. Железо, Кобальт, Никель и их соединения. **9.** 522,5 кг. **10.** 851 кг. **11.** 1,47 л.

**Процентная концентрация и плотность растворов кислот
и щелочей (при 15 °С)**

Процентная концентра- ция	Плотность раствора, г/см ³						
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH	KOH	NaOH	NH ₃
4	1,027	1,022	1,019	1,0052	1,033	1,046	0,983
8	1,055	1,044	1,039	1,0113	1,065	1,092	0,967
12	1,083	1,068	1,059	1,0171	1,100	1,137	0,953
16	1,112	1,093	1,079	1,0228	1,137	1,181	0,939
20	1,143	1,119	1,100	1,0284	1,176	1,225	0,926
24	1,174	1,145	1,121	1,0337	1,217	1,268	0,913
28	1,205	1,171	1,142	1,0388	1,263	1,310	0,903
32	1,238	1,198	1,163	1,0436	1,310	1,352	0,893
36	1,273	1,225	1,183	1,0481	1,358	1,395	0,884
40	1,307	1,251		1,0523	1,411	1,437	
44	1,342	1,277		1,0562	1,460	1,478	
48	1,380	1,303		1,0598	1,511	1,519	
52	1,419	1,328		1,0631	1,564	1,560	
56	1,460	1,351		1,0660	1,616	1,601	
60	1,503	1,373		1,0685		1,643	
64	1,547	1,394		1,0707			
68	1,594	1,412		1,0725			
72	1,640	1,429		1,0740			
76	1,687	1,445		1,0747			
80	1,732	1,460		1,0748			
84	1,776	1,474		1,0742			
88	1,808	1,486		1,0726			
92	1,830	1,496		1,0696			
96	1,840	1,504		1,0644			
100	1,838	1,522		1,0553			

Таблица 2

**Процентная концентрация и плотность растворов солей
(при 20 °С)**

Процентная концентрация	Плотность растворов солей, г/см ³			Процентная концентрация	Плотность растворов солей, г/см ³		
	NaCl	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂		NaCl	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂
1	1,005	1,009	–	12	1,086	1,124	1,113
2	1,013	1,019	1,016	14	1,101	1,146	1,134
4	1,027	1,040	1,034	16	1,116	–	1,156
6	1,041	1,061	1,053	18	1,132	–	1,179
8	1,056	1,082	1,072	20	1,148	–	1,203
10	1,071	1,103	1,092	22	1,164	–	1,228

Таблица 3

Степень диссоциации электролитов¹ (при 18 °С)

Название электролита	Формула	Степень диссоциации, %	
		1 н.	0,1 н.
1	2	3	4
1. Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	92
Бромистоводородная	HBr	–	92
Иодистоводородная	HI	–	92
Фтористоводородная	HF	–	8,5
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Сероводородная	H ₂ S	–	0,07
Сернистая	H ₂ SO ₃	–	34
Угольная	H ₂ CO ₃	–	0,17
Фосфорная	H ₃ PO ₄	–	27
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	–	0,01
Уксусная	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	–	31

¹ Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Числа для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

Окончание табл. 3

1	2	3	4
2. Основания		–	
Гидроксид калия	KOH	77	91
Гидроксид натрия	NaOH	78	91
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	0,4	1,3
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	–	80
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	–	78
3. Соли			
Хлорид натрия	NaCl	67	84
Хлорид калия	KCl	75	86
Нитрат калия	KNO ₃	64	83
Сульфат калия	K ₂ SO ₄	53	71
Сульфат меди	CuSO ₄	–	40
Ацетат натрия	CH ₃ COONa	53	79
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	45	69
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	74	85
Ацетат калия	CH ₃ COOK	64	–
Нитрат серебра	AgNO ₃	58	81
Гидрокарбонат натрия	NaHCO ₃	52	–

Таблица 4

Константы диссоциации слабых электролитов (при 25 °С)

Название электролита	Формула	Выражение для константы диссоциации	<i>K</i>
1	2	3	4
Азотистая кислота	HNO ₂	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота (орто)	H ₃ BO ₃	$K_1 = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
		$K_2 = \frac{[H^+][HBO_3^{2-}]}{[H_2BO_3^-]}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота (тетра)	H ₂ B ₄ O ₇	$K_1 = \frac{[H^+][HB_4O_7^-]}{[H_2B_4O_7]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Окончание табл. 4

1	2	3	4
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H ₂ S	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$	$6 \cdot 10^{-8}$
		$K_2 = \frac{[H^+][HS^{2-}]}{[HS^-]}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Синильная кислота	HCN	$K = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$
		$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,754 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
		$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$1,26 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	(COOH) ₂	$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	H ₂ O	$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$	$1,86 \cdot 10^{-16}$

Таблица 5

**Произведение растворимости труднорастворимых веществ
(при комнатной температуре)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Cl ₂	$2 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$2,0 \cdot 10^{-16}$	Mg(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-12}$
AgSCN	$1 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,05 \cdot 10^{-12}$	NiCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$7 \cdot 10^{-14}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-13}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	$1,7 \cdot 10^{-7}$	Pb(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	PbS	$1 \cdot 10^{-29}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$2 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$
CaC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-9}$	H ₂ SiO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-6}$	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	SrCO ₃	$1 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) ₃	$7,0 \cdot 10^{-31}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	Zn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-17}$
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$
Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$		
Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$		
FeS	$4 \cdot 10^{-19}$		
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$		

Таблица 6

Константы нестойкости комплексных ионов

Формула комплекса	Выражение для константы нестойкости	Числовое значение константы нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{NH}_4]^+$	$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

Таблица 7

**Стандартные электродные потенциалы некоторых
окислительно-восстановительных систем:**

(г) – газ; (ж) – жидкость;

(тв) – твердое вещество

Окислен- ная форма	Восстанов- ленная форма	Уравнение реакции	В
1	2	3	4
Li^+	Li (тв)	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,02
K^+	K(тв)	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba(тв)	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	Sr (тв)	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	Ca(тв)	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na (тв)	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg (тв)	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	Al(тв)	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn (тв)	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn (тв)	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr (тв)	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2](\text{тв})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	Fe(тв)	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	Cd (тв)	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co(тв)	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni (тв)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	NO (г)	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn (тв)	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb (тв)	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
S (тв)	H_2S	$\text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,20

1	2	3	4
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	Cu (ТВ)	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
Co^{3+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}$	+0,43
H_2SO_3	S (ТВ)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
MnO_4^-	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
MnO_4^{2-}	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
O_2	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
H_2SeO_3	Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
NO_3^-	NO_2 (г)	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
NO_3^-	NO (г)	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2	NO (г)	$\text{HNO}_2 + \bar{e} + \text{H}^+ = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br_2 (ж)	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,08
IO_3	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
MnO_2 (ТВ)	Mn^{2+}	$\text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
Cl_2 (г)	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
PbO_2 (ТВ)	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + 2\bar{e} + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	+ 1,84
F_2 (г)	2F^-	$= = 2\text{F}^-$	+ 2,85

Учебное издание

Ашихмина Тамара Яковлевна

**ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ)**

Учебно-методическое пособие

Авторская редакция

Технический редактор А. Е. Свинина

Подписано в печать 12.02.2018. Печать цифровая.

Бумага для офисной техники.

Усл. печ. л. 21,39. Тираж 51 экз. Заказ № 4816.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Вятский государственный университет».

610000, г. Киров, ул. Московская, 36, тел.: (8332) 74-25-63, <http://vyatsu.ru>